



(19) **UA** (11) **68 331** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08F 210/16, 2/34, 4/645**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98116090, 16.05.1997
(24) Дата начала действия патента: 16.08.2004
(30) Приоритет: 17.05.1996 US 60/017,147
(46) Дата публикации: 15.08.2004
(86) Заявка РСТ:
РСТ/US97/08206, 19970516

(72) Изобретатель:
Кейди Ларри Д., US,
Фрай Кристофер Дж., GB,
Говард Филипп, GB,
Карьяла Тереза П., US,
Мадокс Питер Дж., GB,
Манро Ян М., CA,
Парих Дипак Р., US,
Партигтон С. Рой, GB,
Пил Кевин П., US,
Спенсер Ли, US,
ван Волкенбюрг Вильям, US,
Вильямс Питер С., FR,
Вилсон Дэвид Р., US,
Винтер Дж. Марк, US

(73) Патентовладелец:
БП КЕМИКАЛЗ ЛИМИТЕД, GB

(54) ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ СОПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (ВАРИАНТЫ),
ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР И ИЗДЕЛИЕ ИЗ ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ СОПОЛИМЕРНОЙ
КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Полиолефиновая сополимерная композиция, получаемая в присутствии катализатора, представляющего собой металлоценовый комплекс, в одностадийном процессе полимеризации α -олефинового мономера с одним или более олефиновым сомономером, и максимум молекулярной массы которой находится в тех 50% мас. композиции, которые имеют наибольшее содержание массового процента сомономера. Предпочтительно композиция имеет коэффициент распределения S_{pf} , равный или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} , равный или больше 1,15. Предпочтительная композиция также имеет не менее 0,01

длинноцепочечных разветвлений на 1000 атомов углерода в главной цепи полимера. Эти композиции с реверсивной молекулярной технологией обладают прекрасными свойствами и легко обрабатываются благодаря одновременному сочетанию высокой молекулярной массы с высоким содержанием сомономера и длинноцепочечного разветвления.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2004, N 8, 15.08.2004. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **68 331** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08F 210/16, 2/34, 4/645**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 98116090, 16.05.1997

(24) Effective date for property rights: 16.08.2004

(30) Priority: 17.05.1996 US 60/017,147

(46) Publication date: 15.08.2004

(86) PCT application:
PCT/US97/08206, 19970516

(72) Inventor:

CADY Larry D., US,
FRYE Christopher J., GB,
Howard Philip, GB,
KARJALA Teresa P., US,
MADDOX Peter J., GB,
MUNRO Ian M., CA,
PARIKH Deepak R., US,
Partington S. Roy, GB,
PEIL Kevin P., US,
SPENCER Lee, US,
van VOLKENBURGH William, US,
Williams Peter C., FR,
Wilson David R., US,
Winter J. Mark, US

(73) Proprietor:

BP CHEMICALS LIMITED, GB

(54) POLYOLEFIN COPOLYMER COMPOSITION, METHOD FOR POLYMERIZATION (VARIANTS),
METALLOORGANIC CATALYST AND PROCESSING OF POLYOLEFIN COPOLYMER COMPOSITION

(57) Abstract:

This invention relates to a polyolefin copolymer composition produced with a catalyst having a metallocene complex in a single reactor in a process for the polymerization of an α -olefin monomer with one or more olefin comonomers, and a molecular weight maximum which occurs in that 50 percent by weight of the composition which has the highest weight percent comonomer content. Preferably, the composition has a comonomer partitioning factor C_{pf} which is equal to or greater than 1.10 or molecular weight partitioning factor M_{pf} which is equal to or greater than 1.15. Preferred

composition also has at least 0.01 long chain branches per 1000 carbon atoms along the polymer backbone. These compositions with reverse molecular engineering have superior properties and are easily processable due to the simultaneous presence of the association of high molecular weight with high comonomer content and of long chain branching.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2004, N 8, 15.08.2004. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **68 331** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 08F 210/16, 2/34, 4/645**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98116090, 16.05.1997

(24) Дата набуття чинності: 16.08.2004

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 17.05.1996 US 60/017,147

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.08.2004

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/US97/08206, 19970516

(72) Винахідник(и):

Кейді Ларрі Д. , US,
Фрай Кристофер Дж. , GB,
Говард Филип , GB,
Кар'яла Тереза П. , US,
Мадокс Пітер Дж. , GB,
Манро Ян М. , CA,
Паріх Діпак Р. , US,
Партінгтон С. Рой , GB,
Піл Кевін П. , US,
Спенсер Лі , US,
ван Волкенбюрг Вільям Р. , US,
Вільямс Пітер С. , FR,
Вілсон Девід Р. , US,
Вінтер Дж. Марк , US

(73) Власник(и):

БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(54) ПОЛІОЛЕФІНОВА СПІВПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ (ВАРІАНТИ), ОРГАНОМЕТАЛІЧНИЙ КАТАЛІЗАТОР ТА ВИРІБ ІЗ ПОЛІОЛЕФІНОВОЇ СПІВПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

(57) Реферат:

Поліолефінову співполімерну композицію одержують у присутності каталізатора, що являє собою металоценовий комплекс, в одностадійному процесі полімеризації α -олефінового мономера з одним або кількома олефіновими співмономерами. Максимум молекулярної маси припадає на ті 50% мас. композиції, які мають найбільший зміст масового відсотку співмономера. Коефіцієнт розподілу C_{pf} композиції переважно становить 1,10

та вище; коефіцієнт розподілу молекулярної маси M_{pf} композиції дорівнює або перевищує 1,15. Композиція переважно має не менш ніж 0,01 довголанцюгових розгалужень на 1000 атомів вуглецю в головному ланцюзі полімеру. Такі композиції з реверсивною молекулярною технологією мають відмінні властивості і легко піддаються обробці завдяки одночасному поєднанню високої молекулярної маси з високим вмістом спів мономера та наявністю довголанцюгових розгалужень.

Опис винаходу

Настоящее изобретение относится к полиолефиновой сополимерной композиции с молекулярной массой, максимальное количество которой находится в той части композиции, которая обладает наибольшим содержанием сомономера, и, предпочтительно, с длинноцепочным разветвлением, которую получают из α -олефинового мономера и одного или более α -олефиновых сомономеров в одном реакторе с одним металлоценовым катализатором, а также относится к способу получения этих веществ и используемых для этого катализаторов.

Предпосылки к созданию изобретения

В последнее время достигнуты большие успехи в изготовлении полиолефиновых сополимеров благодаря применению металлоценовых катализаторов. Металлоценовые катализаторы придают значительно большую активность, чем известные катализаторы Циглера, и обычно известны как моновакантные по своей природе. Вследствие односторонней природы катализатора полиолефиновые сополимеры, полученные с их помощью, часто являются вполне однородными по своей структуре. Например, по сравнению с известными катализаторами Циглера они обладают относительно узким спектром распределения молекулярной массы (РММ) и узким спектром распределения короткоцепочного разветвления (КЦР). Под КЦР подразумевается, что частота короткоцепочных ветвей, сформированных при включении сомономеров в полиолефиновую цепь, является относительно независимой от молекулярной массы. Несмотря на то, что некоторые свойства металлоценовых веществ усиливаются благодаря узкому спектру РММ, часто все же возникают определенные трудности в процессе обработки этих материалов в пригодные для потребления изделия и пленки по сравнению с материалами, полученными на катализаторах Циглера. Кроме того, однородная природа КЦР материалов, полученных на металлоценовых катализаторах, не позволяет легко получить определенные структуры.

Известен способ улучшения процесса обработки длинноцепочных разветвлений (ДЦР), который представляет особый интерес с точки зрения улучшения обработки без нарушения положительных свойств. Патенты США №№ 5272236, 5278272, 5380810, ЕПВ №№ 676421, WO № 94/ 07930 относятся к получению полиолефинов с длинноцепочным разветвлением.

Другой способ заключается в добавлении в полимер веществ, улучшающих его свойства, перед изготовлением пленок и изделий. Однако оно требует дополнительной обработки и является очень дорогостоящим.

Иной способ решения этой проблемы заключается в приготовлении композиций, которые являются смесями индивидуальных полимерных материалов, с целью максимизации положительных свойств при минимизации трудностей обработки. Однако это требует дополнительной технологии, что увеличивает стоимость получаемого продукта. Патенты США №№ 4598128, 4547551, 5408004, 5382630, 5382631, 5326602 и патенты WO № 94/22948 и № 95/25141 относятся к этой проблеме.

Другой путь решения проблемы обработки и изменения КЦР заключается в разработке метода каскадной обработки, при котором материал получают путем серии процессов полимеризации в различных условиях, например, в серии реакторов. По существу, получают материал, в определенной степени подобный смеси и имеющий модальность более единицы, для различных физических свойств, например, для распределения молекулярной массы. Несмотря на то, что таким образом можно получить полиолефиновую композицию с прекрасными характеристиками обрабатываемости, эти способы являются дорогими и сложными по сравнению с однореакторными способами. Эти способы описаны в патентах США № 5442018, WO 95/26990, WO 95/07942 и WO 95/10548.

Другой потенциально возможный подход к улучшению обрабатываемости и изменению КЦР заключается в применении мультикомпонентного катализатора. В некоторых случаях для получения мультимодального материала применяют катализатор, состоящий из металлоценового катализатора и обычного катализатора Зиглера-Натта на такой же подложке. В других случаях применяют два металлоценовых катализатора. Компоненты, имеющие различные молекулярные массы и составы, получают в одиночном реакторе, работающем при одном наборе условий полимеризации. Такой подход является сложным с точки зрения управления процессом и приготовления катализатора. Эти системы приведены в патентах WO 95/11264 и ЕР 676418.

Краткое описание изобретения

Было бы желательно получить полиолефиновую сополимерную композицию, максимальная молекулярная масса которой находилась бы в той части композиции, которая имеет наибольшее количество короткоцепочных разветвлений и которую было бы легко обрабатывать. Более того, было бы желательно осуществлять это с использованием одного металлоценового катализатора, предпочтительно с проведением процесса в одном реакторе, предпочтительно в газовой фазе, полунепрерывным или, предпочтительно, непрерывным способом при одном наборе условий в реакторе. Было бы особенно желательно получить полиолефиновую сополимерную композицию, максимальная молекулярная масса которой находилась бы в той части композиции, которая имеет наибольшее количество короткоцепочных разветвлений и которая обладает значительным длинноцепочным разветвлением.

Распределение короткоцепочного разветвления полиолефиновой композиции, вызванное введением в процессе полимеризации α -олефинового сомономера α -олефинового мономера, может быть исследовано несколькими методами, среди которых, например, АФЭВТ - ПК и ГПХ - ИСПФ методы. Если материал композиции разделяется на две части, начиная с одного или другого конца распределения, то связь между

высоким содержанием короткоцепочного разветвления, вызванного высоким содержанием сомономера, и молекулярной массой может быть определена.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой композицию полиолефинового сополимера, полученную на катализаторе, имеющем металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновым сомономером, при этом указанная композиция обладает длинноцепочным разветвлением вдоль главной цепи полимера и молекулярной массой, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысший процент содержания сомономера.

Предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является полиолефиновая сополимерная композиция, в которой коэффициент распределения сополимера C_{pf} равен или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равен или больше 1,15, или коэффициент распределения сомономера C_{pf} равен или больше 1,10 и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} , который равен или больше 1,5, где коэффициент распределения сомономера C_{pf} определяется по формуле:

$$C_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i C_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j C_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где C_i является мольной долей содержания сомономера и w_i является нормализованной массовой долей, определенной методом ГПХ/ИСПФ для n ИСПФ точек данных, превышающих медиану молекулярной массы, C_j является мольной долей содержания сомономера и w_j является нормализованной массовой долей, определенной методом ГПХ/ИСПФ для m ИСПФ точек данных ниже медианы молекулярной массы, где для вычисления C_{pf} используются только те массовые доли w_i или w_j , которые содержат ассоциированное содержание мольных долей сомономера и значения n и m больше или равны 3; и где коэффициент распределения молекулярных масс M_{pf} определяется по формуле:

$$M_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j M_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где M_i является вязкостной средней молекулярной массой и w_i является нормализованной массовой долей, определенной методом АФЭВТ-ПК для n точек данных во фракциях ниже медианы температуры элюирования, M_j является вязкостной средней молекулярной массой и w_j является нормализованной массовой долей, определенной методом АФЭВТ-ПК для m точек данных во фракциях выше медианы температуры элюирования, в котором для вычисления M_{pf} применяют только те массовые доли, w_i или w_j которых имеют ассоциированные вязкостные молекулярные массы больше, чем нуль, и n и m которых больше или равны 3.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой композицию полиолефинового сополимера, полученного на катализаторе, представляющим собой металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе в непрерывной газовой среде в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами, при этом композиция имеет коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10 и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} , равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше.

В другом варианте осуществления изобретение представляет собой композицию олефинового сополимера, полученного на катализаторе, имеющем бис - СР металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами, при этом композиция имеет коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10, или коэффициент

распределения молекулярной массы M_{pf} , равный или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10, и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше.

Еще в одном варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой композицию полиолефинового сополимера, полученную на катализаторе, представляющем собой металлоорганическое соединение, в одностадийном реакторе в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновым сополимером, при этом указанная композиция обладает длинноцепочным разветвлением вдоль главной цепи полимера и молекулярной массой, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысший процент содержания сомономера.

Процессы полимеризации, в результате которых получают вышеприведенные композиции, находятся в пределах настоящего изобретения и одним вариантом осуществления настоящего изобретения является способ полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновым сополимером с использованием металлоценового катализатора в одностадийном реакторе, при этом указанная композиция обладает длинноцепочным разветвлением вдоль главной цепи полимера и молекулярной массой, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысший процент содержания сомономера. Предпочтительным вариантом осуществления является тот, в котором коэффициент распределения сополимера C_{pf} равен или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равен или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} равен или больше 1,10 и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равен или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой способ полимеризации α - олефинового мономера в непрерывной газовой среде с одним или более олефиновыми сополимерами с использованием катализатора, представляющего собой металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе, при этом получают композицию, имеющую коэффициент распределения сополимера C_{pf} равный или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} , равный или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10, и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше.

В другом варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой способ полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами с использованием катализатора, представляющего собой бис-Ср металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе, при этом получают композицию, имеющую коэффициент распределения сополимера C_{pf} , равный или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} равный или больше 1,10, и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше.

Еще в одном варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой способ полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами с использованием катализатора, имеющего металлоорганическое соединение, в одностадийном реакторе, при этом получают композицию, имеющую длинноцепочное распределение вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысшее процентное содержание сомономера.

Еще один вариант осуществления настоящего изобретения представляет собой способ полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами с использованием катализатора, имеющего металлоорганическое соединение, в одностадийном реакторе, при этом получают композицию, имеющую длинноцепочное распределение вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысшее процентное содержание сомономера.

Композиции настоящего изобретения обладают требуемыми свойствами и могут легко быть переработаны в пленку или другие промышленные изделия, которые имеют прочность расплава больше 4КН, или имеют прочность шва больше 1,9кг, или имеют клейкость в горячем состоянии больше 0,23кг, или имеют прочность при ударе иглой больше 100г.

Дальнейшие варианты осуществления настоящего изобретения относятся к смесям из двух или более смолистых компонентов, содержащих:

(А) от около 1 массового процента до около 99 массовых процентов полиолефиновой сополимерной композиции, полученной с катализатором, представляющим собой металлоценовый комплекс, в одном реакторе

в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами, при этом получают композицию, имеющую длинноцепочное распределение вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой находится в тех 50 процентах по массе композиции, которая имеет наивысшее процентное содержание сомономера; и

(В) от около 99 массовых процентов до около 1 массового процента одной или более смол, которые отличны от компонента (А).

Другим вариантом осуществления настоящего изобретения является смесь двух или более смолистых соединений, содержащих:

(А) от около 1 массового процента до около 99 массовых процентов полиолефиновой сополимерной композиции, полученной с катализатором, представляющим собой металлоценовый комплекс, в одностадийном реакторе в непрерывной газовой среде, в процессе полимеризации α - олефинового мономера с одним или более олефиновыми сополимерами, при этом получают композицию, имеющую коэффициент распределения сополимера C_{pf} равный или больше 1,10, или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, или коэффициент распределения сополимера C_{pf} равный или больше 1,10 и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сополимера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены выше; и

(В) от около 99 массовых процентов до около 1 массового процента одной или более смол, отличных от компонента (А).

Краткое описание рисунков

Фиг. 1. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции примера 1.

Фиг. 2. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции примера 2.

Фиг. 3. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции примера 3.

Фиг. 4. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции примера 4.

Фиг. 5. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции примера 5.

Фиг. 6. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции сравнительного примера D, промышленно выпускаемого фирмой Ziegler-Natta полиэтилена DOWLEX™.

Фиг. 7. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции сравнительного примера A, BP Innovex™ 7209.

Фиг. 8. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции сравнительного примера B, Exxon Exceed™ 401.

Фиг. 9. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции сравнительного примера E, INSITE™ металлоцена, производства AFFINITY™.

Фиг. 10. График зависимости АФЭВТ-ПК для композиции сравнительного примера C, Novacore, газовая фаза получения Н.Э.

Фиг. 11. График зависимости ГПХ-ИСПФ данных для композиции примера 1.

Фиг. 12. График зависимости ГПХ-ИСПФ данных для композиции примера 2.

Фиг. 13. График зависимости ГПХ-ИСПФ данных для композиции примера 3.

Фиг. 14. График зависимости ГПХ-ИСПФ данных для композиции примера 5.

Все ссылки на элементы и металлы, приведенные в настоящем изобретении, относятся к определенной группе Периодической системы химических элементов. Таким же образом все ссылки на группу или группы относятся к группе или группам, пронумерованным в этой Периодической системе химических элементов.

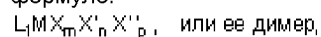
Пригодными для применения в настоящем изобретении катализаторами могут быть производные любых переходных металлов, включая лантаноиды, но преимущественно из группы 3, 4, или лантаноиды, которые находятся в состоянии +2, +3 или +4 формального окисления. Предпочтительные соединения включают в себя комплексы металлов, состоящие из от одного до трех π - связанных анионных или нейтральных лигандных групп, которые могут быть как циклическими, так и нециклическими делокализованными π - связанными анионными лигандными группами. Типичными представителями таких π - связанных анионных лигандных групп являются сопряженные или несопряженные циклические или нециклические диениловые группы, аллиловые группы и ареновые группы. Под термином " π - связанные" подразумевается, что лигандная группа связана с переходным металлом посредством π - связи.

Каждый атом в делокализованной π - связанной группы независимо может быть замещенным радикалом, выбранным из группы, состоящей из гидрида, галогена, гидрокарбила, галогидрокарбила, гидрокарбил-замещенных металлоидных радикалов, в которых металлоид выбирают из группы 4 Периодической системы химических элементов, и такие гидрокарбил- или гидрокарбил-замещенные металлоидные радикалы далее замещаются группами 15 или 16, содержащими фрагмент с гетероатомом. Термином "гидрокарбил" обозначены C_{1-20} прямые, разветвленные и циклические алкил-радикалы, C_{6-10} ароматические радикалы, C_{7-20} алкил-замещенные ароматические радикалы и C_{7-20} арил-замещенные алкил-радикалы. Кроме того, два и более таких радикалов могут вместе образовать расплавленную кольцевую систему, гидрогенизированную расплавленную кольцевую систему или металлоциклическую систему с металлом. Приемлемые гидрокарбил-замещенные металлоорганические радикалы включают в себя моно-, ди- и три-замещенные металлоорганические радикалы группы 14 элементов, в которых каждая из гидрокарбильная группа содержит от 1 до 20 атомов углерода. Примерами таких приемлемых гидрокарбонил-замещенных металл органических радикалов являются три метил силиловые, триэтилсилиловые, этилдиметилсилиловые, метилдиэтилсилиловые, трифенилгермилловые и триметилгермилловые группы. Примерами групп 15 и 16, содержащих гетероатом, являются аминовые, фосфиновые, эфирные или тиоэфирные части или их

бивалентные производные, такие как, например, амидные, фосфидные, эфирные или тиоэфирные группы, связанные с переходным металлом или лантанидом и связанные с гидрокарбильной группой или с гидрокарбил-замещенной группой, содержащей металлоид.

Примерами приемлемых анионных делокализованных π -связанных групп являются цикlopентадиениловые, индениловые, флукрениловые, тетрагидроиндениловые, тетрагидроилукрениловые, октагидрофторениловые, пентадиениловые, циклогексадиениловые, дигидроантрацениловые, гексагидроантрацениловые и декагидроантрацениловые группы, а также C_{1-10} гидрокарбил-замещенные или C_{1-10} гидрокарбил-замещенные силлил-замещенные их производные. Предпочтительными анионными делокализованными π -связанными группами являются цикlopентадиениловые, пентаметилциклопентадиениловые, тетраметилциклопентадиениловые, индениловые, 2,3-диметилиндениловые, фторениловые, 2-метиленденил, 2-метил-4-фенилиденил, тетрагидроторенил, октагидрофторенил и тетрагидроинденил.

Подходящим классом катализаторов являются комплексы переходных металлов, соответствующие формуле:



где:

L является анионной, делокализованной, π -связанной группой, которая связана с M, содержащая до 50 неводородных атомов, необязательно две L группы могут быть связаны вместе, образуя мостовую структуру, и кроме того, необязательно один L может быть связан с X;

M является металлом группы 4 Периодической таблицы элементов в +2, -3 или -4 состоянии формального окисления;

X является необязательно бивалентным заместителем до 50 негидридных атомов, который совместно с L образует металлоцикл с M;

X' является необязательно нейтральной базой Льюиса, имеющей до 20 неводородных атомов;

X'' является моновалентной анионной частью, имеющей до 40 неводородных атомов, необязательно две X'' группы могут быть ковалентно связаны вместе с образованием бивалентной бианионной части, имеющие обе валентную связь с M, или необязательно две X'' группы могут быть ковалентно связаны вместе с образованием нейтрального сопряженного или несопряженного диена, который является π -связанным с M (где M находится в +2 состоянии окисления), или далее необязательно одна или более X'' групп, или одна или более X' групп могут быть связаны вместе, образуя часть, которая может быть ковалентно связана с M и координирована с ней посредством базы Льюиса следующей зависимостью:

1 равно 0, 1 или 2;

m равно 0 или 1;

n равно числу от 1 до 3;

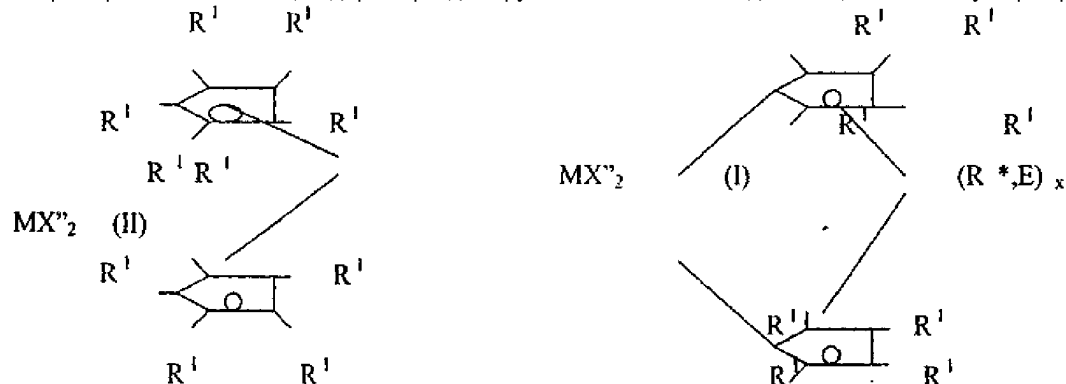
p равно целому числу от 0 до 3; и

сумма $1+m+n$ равна состоянию формального окисления M, кроме случая, когда две X'' группы образуют вместе нейтральный сопряженный или несопряженный диен, который π -связан с M, в этом случае сумма $1+m$ равна состоянию формального окисления M.

Предпочтительные комплексы включают в себя эфиры, которые содержат одну или две L группы. Эти комплексы включают в себя такие мостообразующие группы, которые связывают две L группы. Предпочтительными мостообразующими группами являются группы, соответствующие формуле $(ER^*_2)_x$, где E является кремнием, германием, оловом или углеродом, R^* в каждом независимом случае является водородом или группой, выбранной из силила, гидрокарбила, гидрокарбилокси и их комбинации, при этом указанный R^* имеет до 30 атомов углерода и кремния, а x равен от 1 до 8.

Предпочтительно R^* каждый независимо является метилом, этилом, пропилом, бензилом, третбутилом, фенилом, метокси, этокси или фенокси.

Примерами комплексов, содержащих две группы L являются соединения, соответствующих формуле:



где:

M является цирконием, цирконием или гафнием, предпочтительно цирконием или гафнием в -2 или +4 состояниях окисления;

R в каждом случае независимо выбирается из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, циано, гало и их комбинаций, при этом указанный R³ имеет до 20 неводородных атомов, или примыкающие вместе R³ группы образуют бивалентные производные (то есть группы гидрокарбадила, силадила или гермадила), создавая таким образом расплавленную кольцевую систему; и

X" в каждом случае независимо является анионной лигандной группой, состоящей из вплоть до 40 неводородных атомов, либо две X" группы образуют бивалентную анионную лигандную группу, состоящую вплоть до 40 неводородных атомов или совместно являются сопряженным диеном, имеющим от 4 до 30 неводородных атомов, образуя π-комплекс с M, где M находится в -2 состоянии формального окисления; а R*, E и x - определены выше.

Упомянутые выше комплексы металлов являются особенно пригодными для получения полимеров, имеющих стереорегулярную молекулярную структуру. В этом качестве предпочтительно, чтобы комплекс обладал Cs симметрией или обладал хиральной, стереоустойчивой структурой. Примерами первого типа являются соединения, обладающие различными делокализованными π-связанными системами, например, одной цикlopентадиениловой или одной фторениловой группами. Подобные системы, основанные на Ti(IV) или Zn(IV) для приготовления синдиотактических олефиновых полимеров, были описаны в Ewen, et al., J. Am. Chem. Soc. 110, 6255-6256, 1980. Примеры хиральных структур включают в себя рацемические бис-индениловые комплексы. Подобные системы для приготовления изотактических олефинных полимеров, основанные на Ti(IV) или Zn(IV), были описаны в Wild et. al., J. Organomet. Chem., 232, 233 - 47, 1982.

Типичными лигандами с поперечными связями, содержащими π-связанные группы, являются:

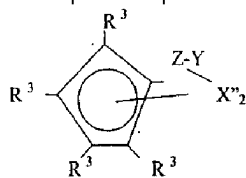
(диметилсилил-бис(циклопентадиенил)), (диметилсилил-бис(метилциклопентадиенил)), (диметилсилил-бис(этилциклопентадиенил)), (диметилсилил-бис(t-бутилциклопентадиенил)), (диметилсилил-бис(тетраметилциклопентадиенил)), (диметилсилил-бис(инденил)), (диметил-илил-бис(тетрагидроинденил)), (диметилсилил-бис(фторенил)), (диметилсилил-бис(тетрагидрофторенил)), (диметилсилил-бис(2-метил-4-фенил-инденил)), (диметилсилил-бис(2-метил-инденил)), (диметилсилил-циклопентадиенил-фторенил), (диметилсилил-циклопентадиенил-тетрагидрофторенил), (1,1,2,2-тетраметил-1,2-бисилил-бис-циклопентадиенил), (1,2-бис(циклопентадиенил)этан и (изопропилиден-циклопентадиенил-фторенил).

Предпочтительными X" группами являются группы, выбранные из гидрида, гидрокарбила, силила, гермила, галогидрокарбила, галосилила, силилгидрокарбила и аминокгидрокарбила, или две группы X" вместе образуют бивалентное производное сопряженного диена или также вместе они образуют нейтральный π-связанный сопряженный диен. Наиболее предпочтительными X" группами являются C₁₋₂₀ гидрокарбильные группы.

Еще один класс комплексов металлов, применяемых в настоящем изобретении, относится к предыдущей формуле $L_1M X_m X'_n X''_p$, или ее димер, где X является бивалентным заместителем, содержащим до 50 неводородных атомов, который совместно с L образует металлоцикл с M.

Предпочтительные бивалентные X заместители включают в себя группы, содержащие до 30 неводородных атомов и содержащие, по меньшей мере, один атом, который является кислородом, серой, бором, или элементов из группы 14 Периодической системы химических элементов, непосредственно присоединенных к делокализованной π-связанной группе, и другого атома, выбранного из группы, состоящей из азота, фосфора, кислорода или серы, которые ковалентно связаны с M.

Предпочтительный класс такой группы 4 координационных комплексов металлов, используемых в настоящем изобретении, соответствует формуле:



где:

M является титаном или цирконием в +2 или +4 стадии формального окисления;

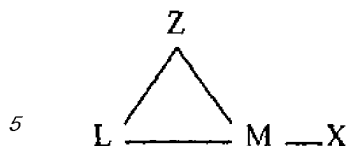
R³ в каждом конкретном случае независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, циано, гало и их комбинации, при этом указанный R³ имеет до 20 неводородных атомов, либо примыкающие R³ группы образуют вместе бивалентное производное (то есть, гидрокарбадиловую, силадиловую или гермадиловую группу), тем самым образуя расплавленную кольцевую систему;

каждый X" является гало, гидрокарбиловой, гидрокарбильной или силиловой группой, при этом указанная группа имеет до 20 неводородных атомов, либо две X" группы совместно образуют нейтральный C₅₋₃₀ сопряженный диен или бивалентное его производное;

Y является -1-, -S-, -NR*, -PR*; и

Z является SiR*₂, CR*₂, SiR*₂ SiR₂, CR*₂CR*₂, CR* = CR*, CR*₂SiR*₂ или GeR*₂, где R* определен выше.

Особенно предпочтительной группой комплексов переходных металлов, используемых в катализаторах настоящего изобретения, являются комплексы, описанные в патенте США № 5476993, приведенные здесь в качестве ссылки и соответствующие следующей формуле:



где:

M является титаном или цирконием в +2 состоянии формального окисления;

10 L является группой, содержащей циклическую делокализованную анионную π -систему, через которую группа связана с M и которая также связана с Z;

Z является частью, связанной с M посредством 5-связи, содержащей бор и элементы группы 14 Периодической системы химических элементов и также содержащей элементы, выбранные из групп, состоящих из элементов, выбранных из групп, содержащих азот, фосфор, серу и кислород, при этом указанная часть имеет до 60 неводородных атомов; и

15 X является нейтральным сопряженным или несопряженным диеном, необязательно замещенным одной или более группами, выбранными из гидрокарбиловой или триметилсилиловой групп, при этом указанный X имеет до 40 углеродных атомов и образует π -комплекс с M.

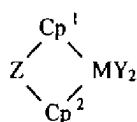
Примерами комплексов металлов группы 4, которые могут быть использованы в практике применения настоящего изобретения, являются следующие

- 20 циклопентадиенилтитантриметил,
циклопентадиенилтитантриэтил,
циклопентадиенилтитантриизопропил,
циклопентадиенилтитантрифенил,
циклопентадиенилтитантрибензил,
25 циклопентадиенилтитан-2, 4 -диметилпентадиенил,
циклопентадиенилтитан-2,4 -диметилпентадиенил . триэтилфосфин,
циклопентадиенилтитан-2,4 -диметилпентадиенил . триметилфосфин,
циклопентадиенилтитандиметилметоксид,
циклопентадиенилтитандиметилхлорид,
30 пентаметилциклопентадиенилтитантриметил,
инденилтитантриметил,
инденилтитантриэтил,
фенил,
тетрагидроинденилтитантрибензил,
35 пентаметилциклопентендиенилтитантриизопропил,
пентаметилциклопентендиенилтитантрибензил,
пентаметилциклопентендиенилтитандиметилметоксид,
пентаметилциклопентендиенилтитандиметилхлорид,
бис (η^5 - 2, 4 - диметилпентадиенил)титан.
40 бис (η^5 - 2, 4 - диметилпентадиенил)титан . триметилфосфин,
бис (η^5 - 2, 4 - диметилпентадиенил)титан . триэтилфосфин,
октагидрофторенилтитантриметил,
тетрагидроинденилтитантриметил,
тетрагидрофторенилтитантриметил,
45 (трет-бутиламидо) (1,1-диметил-2,3,4, 9, 10- η -1, 4, 5, 6, 7, 8
-гексагидронафталинил)диметилсилантитандиметил,
(трет-бутиламидо) (1,1-тетраметил-2, 3,4, 9, 10- η -1,4, 5, 6, 7, 8
-гексагидронафталинил)диметилсилантитандиметил,
50 (трет-бутиламидо) (тетраметил η^5 -циклопентендиенил) диметилсилантитам дибензил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил η^5 -циклопентадиенил)диметилсилантитан диметил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил η^5 -циклопентадиенил) -1,2-этанедиилтитан диметил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил η^5 - инденил)диметилсилантитан диметил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил η^5 - иклопенгендиенил)диметилсилан титан (III) 2 - (диметиламино) бензил;
55 (трет - бутиламидо)(тетраметил η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (III) аллил,
(трет - бутиламидо)(тетраметил η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан(III) 2, 4 - диметилпентадиенил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил- η^5 - циклопентадиенил) диметил -силантитан (III) 1,4- дифенил -1,3-
бутилендиен,
60 (трет-бутиламидо) (тетраметил- η^5 - циклопентадиенил) диметил -силантитан (III) 1,3- пентадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (II) 1,4-дифенил -1,3- бутилендиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (II) 2,4 -гексадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (IV) 2, 3 -диметил -1,3- бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (IV) изопрен,
65 (трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (IV) 1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (IV)2, 3 - диметил -1,3- бутадиен,

- 5 (трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (IV) изопрен,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (IV) диметил,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (IV) дибензил,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (IV) 1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (II) 1,3- пентадиен,
(трет-бутиламидо) (2, 3 - диметилинденил)диметилсилантитан (II) 1,4- дифенил -1,2- бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (II) 1,3-пентадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (IV) диметил,
10 (трет-бутиламидо) (2 - метилинденил)диметилсилантитан (IV) дибензил,
(трет-бутиламидо) (2 - метил - 4 - фенилиннденил)диметилсилантитан (II) 1,4- дифенил -1,3- бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метил - 4 - фенилиннденил)диметилсилантитан (II) 1,4- пентадиен,
(трет-бутиламидо) (2 - метил - 4 - фенилиннденил)диметилсилантитан (II) 2,4 - гексадиен,
(трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (IV) 1,3- бутадиен,
15 (трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (IV) 2, 3 - диметил -1,3- бутадиен,
(трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (IV)изопрен,
(трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (II) 1,4- дибензил -1,3- бутилендиен,
20 (трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (II) 2,4 -гексадиен,
(трет-бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)диметилсилантитан (II) 3 - метил -1,3- нентадиен,
(трет - бутиламидо) (2,4 - диметилпентадиен - 3 - ил) диметил-силантитандиметил,
(трет - бутиламидо) (6,6 - диметилциклогексадиенил) диметил-силантитандиметил,
25 (трет - бутиламидо) (1,1 -диметил -1 - 2, 3, 4, 9, 10 - η -1, 4, 5, 6, 7, 8 -гексагидронафтаден - 4 - ил)
джиметилсилантитандиметил,
(трет - бутиламидо) (1, 1, 2, 3 -тетраметил -1 - 2, 3,4, 9,10 - η -1,4,5,6, 7, 8 -гексагидронафтаден - 4 - ил)
джиметилсилантитандиметил,
(трет - бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)метилфенил -силантитан (IV) диметил,
30 (трет - бутиламидо) (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)метилфенил -силантитан (II) 1,4- дифенил -, 3 - бутадиен,
1 - (трет - бутитламидо) - 2 - (тетраметил - η^5 -циклопентадиенил)этандиил -титан (IV) диметил, и
1 - (трет - бутиламидо) - 2 - (тетраметил - η^5 - циклопентадиенил)этандиил -титан (II) 1,4- дифенил -1,3- бутадиен.
35 Подходящими для настоящего изобретения комплексами, состоящими из двух L групп и содержащими комплексы с поперечными связями, являются:
бис(циклопентадиенил)циркониийдиметил,
бис(циклопентадиенил)циркониий дибензил,
бис(циклопентадиенил)циркониий метил бензил,
40 бис(циклопентадиенил)циркониий метил фенил,
бис(циклопентадиенил)циркониийдифетил,
бис(циклопентадиенил)титан - аллил,
бис(циклопентадиенил)циркониийметилметоксид,
бис(циклопентадиенил)циркониийдиметилхлорид,
45 бис(пентаметилциклопентадиенил)циркониийдиметил,
бис(пентаметилциклопентадиенил)титандиметил,
бис(инденил)циркониийдиметил,
инденилфторенилциркониийдиметил,
бис(инденил)циркониийметил (2 - (диметиламино)бензил),
50 бис(инденил)циркониий метилтриметилсилил,
бис(тетрагидроинденил)циркониий метилтриметилсилил,
бис(пентаметилциклопентадиенил)циркониийметилбензил,
бис(пентаметилциклопентадиенил)циркониийдибензил,
бис(пентаметилциклопентадиенил)циркониийметилметоксид,
55 бис(пентаметилциклопентадиенил)циркониийметилхлорид,
бис(метилэтилциклопентадиенил)циркониийдиметил,
бис(бутилциклопентадиенил)циркониий дибензил,
бис(t -бутилциклопентадиенил)циркониийметил,
бис(этилтетраметилциклопентадиенил)циркониийдиметил,
60 бис(метилпропилциклопентадиенил)циркониий дибензил,
бис(триметилсилилциклопентадиенил)циркониий дибензил,
диметилсилил - бис(циклопентадиенил)циркониийдиметил,
диметилсилил - бис(тетраметилциклопентадиенил)титан -(III) аллил,
диметилсилил - бис(t - бутилциклопентадиенил)циркониийдихлорид,
65 диметилсилил - бис(n - бутилциклопентадиенил)циркониийхлорид,
метилен-бис(тетраметилциклопентадиенил) гитан (III) 2-(диметиламино)бензил,

метилен - бис(n - бутилциклопентадиенил)титан (III) 2 -(диметил amino)бензил,
 диметилсиллил - бис(инденил)цирконийбензилхлорид,
 диметилсиллил - бис(2 - метилинденил)цирконийдиметил,
 диметилсиллил - бис(2 - метил - 4 - фенилинденил)цирконийдиметил,
 диметилсиллил - бис(2 - метил - 4 - фенилинденил)цирконий - , 4 -дифенил -1,3-бутадиен,
 диметилсиллил - бис(2 - метил - 4 - фенилинденил)цирконий (II) 1,4-дифенил -1,3- бутадиен,
 диметилсиллил - бис(тетрагидроинденил)цирконий (II) 1,4- дифенил -1,3-бутадиен,
 диметилсиллил - бис(фторенил)цирконийметилхлорид,
 диметилсиллил - бис(тетрагидрофторенил)цирконий бис(триметилсиллил),
 (изопропилиден)(циклопентадиенил)(фтореил)цирконийдибензил, и
 диметилсиллил тетраметилциклопентадиенил)(фторенил)цирконий диметил.

Особенно предпочтительными для применения бис - CP комплексами, используемыми в катализаторах
 настоящего изобретения, являются бис - CP комплексы с поперечной связью, которые описаны в Европейском
 патенте 676421 и соответствуют формуле:



где:

Cp¹ и Cp² являются независимыми замещенными или незамещенными индениловыми или гидрированными
 индениловыми группами;

Y является одновалентным анионным лигандом, или Y₂ является диеном;

M является цирконием, титаном или гафнием; и

Z является группой с поперечной связью, содержащей алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов
 углерода или диалкил силиловую или гермиловую группу, или алеил фосфиновый или аминовый радикал.

Специалистам безусловно будет понятно, что могут применяться катализаторы, содержащие другие
 металлы группы 4 Периодической системы химических элементов. Широкий круг металлоорганических
 соединений, включая неметаллоцены, также широко применим в настоящем изобретении.

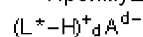
Комплексы становятся каталитически активными путем объединения их с активирующими сокатализаторами
 или посредством применения методов активирования.

Подходящими активирующими сокатализаторами для применения в настоящем изобретении являются
 полимерные или олигомерные алюмоксаны, особенно метилалюмоксаны, триизобутил алюминий -
 модифицированный метилалюмоксан или диизобутилкалюмоксан, крепкие кислоты Льюиса, такие как C₁₋₃₀
 гидрокарбил замещенные соединения группы 13, особенно три(гидрокарбил)алюминий - или
 три(гидрокарбил)бор - соединения и их галогенированные производные, имеющие от 1 до 10 атомов углерода в
 каждой гидрокарбильной или галогенированной гидрокарбильной группе, особенно трис(пентафторфенил)бор; и
 неполимерные инертные совместимые некоординированные ионообразующие соединения (включая применение
 этих соединения в условиях окисления). Подходящим активирующим методом является метод объемного (bulk)
 электролиза (более подробно будет описан ниже). Также может быть применено объединение упомянутых
 активирующих катализаторов и активирующих методов. Упомянутые активирующие катализаторы и
 активирующие методы были предварительно изучены с точки зрения различных комплексов металлов в
 следующих патентах: EP - A 277003; US -A -5153157; US - A 5064802; EP-A- 468651 (эквивалент порядкового
 номера США №07/54718); EP - A -520732 (эквивалент порядкового номера США № 07/876268); WO 93/23412
 (эквивалент порядкового номера США № 07/884966, поданный в 1 мая 1992г.); методы в которых включены в
 качестве ссылки.

Подходящие неполимерные инертные совместимые некоординированные йонообразующие соединения,
 пригодные в качестве катализаторов в одном варианте осуществления настоящего изобретения, содержат
 катион, который является кислотой Бронстеда (Bronsted), способный отдавать протон, и совместимый
 некоординационный анион A⁻. Предпочтительными являются анионы, содержащие один координационный
 комплекс, содержащий заряженный металл или ядро металлоида, анион которого способен уравнивать
 заряд образцов активного катализатора (катион металла), который образуется при объединении двух
 компонентов. Указанный катион также может быть вытеснен олефиновыми, биоолефиновыми и
 ацетиленнасыщенными соединениями или другими нейтральными основаниями Льюиса, такими как эфиры и
 нитрилы. Соответствующими металлами, но не ограниченными ими, являются алюминий, золото и платина.
 Соответствующими металлоидами, но не ограниченными ими, являются бор, фосфор и кремний.

Соединения, содержащие анионы, включающие в себя координационные комплексы, содержащие один атом
 металла или металлоида, хорошо известны специалистам и многие, особенно такие соединения, которые
 содержат один атом бора в анионной части, выпускаются промышленностью.

Преимущественно такие катализаторы могут быть представлены следующей общей формулой:



где:

L* является нейтральным основанием Льюиса;

(L* -H)⁺ является кислотой Бронстеда;

A^{d-} - является некоординационным совместимым анионом, имеющим заряд d^- , и
 d - является целым числом от 1 до 3.

Более предпочтительно d равен 1, то есть $A^{d-} = A^{-}$.

Особенно предпочтительно, чтобы A^{-} соответствовал формуле: $(BQ_4)^{-}$, где:
 B - бор в + 3 состоянии формального окисления:

Q - независимо в каждом случае выбирают из радикалов гидрида, диалкиламино, галида, алкоксида, гидрокарбила, галокарбила и галозамещенного -гидрокарбонил радикалов, при этом Q содержит до 20 атомов углерода при условии, что не более, чем в одном случае, Q является галидом.

Еще в одном наиболее предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения Q является фторированной C1-20 гидрокарбильной группой, наиболее предпочтительной, фторированной арильной группой, особенно пентафторфенилом.

Наглядными, но не ограниченными ими, примерами ионообразующих соединений, содержащих протон отдающие катионы, которые могут быть использованы в качестве сокатализаторов при приготовлении катализаторов настоящего изобретения, являются три - замещенные соли аммония, такие как:

триметиламмоний тетрафенилборат,
триэтиламмоний тетрафенилборат,
три(n - бутил)аммоний тетрафенилборат,
три(t - бутил)аммоний тетрафенилборат,

N,N - диметиланилин тетрафенилборат,
 N,N - диэтиланилин тетрафенилборат,
 N,N - диметил(2,4,6- триметиланилин) тетрафенилборат,
триметиламмоний тетраakis - пента - фторфенил) борат,
триэтиламмоний тетраakis - (пентафторфенил) борат,

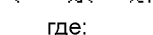
трипропиламмоний тетраakis (пентафторфенил) борат,
три (n - бутил) -аммоний тетраakis (пентафторфенил) борат, три(сек - бутил) аммоний
тетраakis (пентафторфенил) борат, N,N - диметиланилин
тетраakis(пентафторфенил) борат, N,N - диэтиланилин
тетраakis(пентафторфенил)борат, N,N - диметил(2,4, 6 - триметил -анилин) тетраakis - (пентафторфенил)

борат,
триметиламмоний тетраakis (2,3,4, 6 - тетрафторфенил) борат,
триэтиламмоний тетраakis (2,3,4,6 -тетрафторфенил) борат,
трипропиламмоний тетраakis (2, 3,4, 6 - тетрафторфенил) борат,
три (n -бутил) аммоний тетраakis (2, 3,4, 6 - тетрафторфенил) борат,
диметил (t - бутил) аммоний тетраakis (2, 3, 4, 6 -тетрафторфенил) борат,
 N,N - диметиланилин тетраakis (2,3, 4,6 - тетрафторфенил) борат,
 N,N - диэтиланилин тетраakis (2,3,4,6 - тетрафторфенил) борат, и
 N,N - диметил - 2,4, 6 - триметиланилин) тетраakis - (2, 3,4, 6 -тетрафторфенил) борат.
Моли диметил аммония, например:

ди-(i -пропил) аммоний тетраakis (пентафторфенил) борат, и
дициклогексиламмоний тетраakis (пентафторфенил) борат.
Три - замещенные соли фосфония, такие как: трифенилфосфоний
тетраakis(пентафторфенил) борат, три(0 - толил)фосфоний
тетраakis(пента - фторфенил) борат, и

три (2, 6 - диметилфенил) - фосфоний тетраakis(пента - фторфенил) борат.
Предпочтительными являются N,N -диметиланилин
тетраakis(пентафторфенил) борат и трибутиламмоний
тетраakis(пентафторфенил) борат.

Другой подходящий ионообразующий активирующий сокатализатор содержит соль катионного окислительного агента и некоординирующего совместимого аниона, представленного формулой:



где:

Ox^{e+} - является катионовым окислительный агент, имеющий заряд e^{+} ;

e - целое число от 1 до 3; и

A^{d-} и d определены выше.

Примерами катионовых окислительных агентов являются: ферроцен, гидрокарбил - замещенный ферроцен, Ag^{+} , или Rb^{+2} . Предпочтительным вариантом A^{d-} являются такие анионы, которые были предварительно определены с учетом активирующих сокатализаторов, содержащих кислоту Бронстеда, особенно тетраakis(пентафторфенил) борат.

Другой подходящий ионообразующий активирующий сокатализатор содержит соединение, которое является солью иона карбена или ионом силила и некоординирующий совместимый анион представлен следующей формулой:



где:

©⁺ является C₁₋₂₀ ионом карбена или ионом силила; и

A⁻ - определен выше.

Предпочтительным ионом карбена является катион тритила, то есть трифенилкарбен. Предпочтительным ионом силила является трифенилсилил.

Упомянутый выше активирующий метод и ионообразующие катализаторы широко также применяются в сочетании с три(гидрокарбил)алюминий соединением, имеющим от 1 до 4 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе, олигомерном или полимерном алюмоксане, или смеси соединения три(гидрокарбил)алюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе и полимерном или олигомерном алюмоксане.

Особенно предпочтительным активирующим катализатором является сочетание триалкил алюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, и соли аммония тетраakis(пентафторфенил)бората, в молярном соотношении от 0,1:1 до 1:0,1, необязательно до 1000 мольных процентов алкилалюмоксана при условии, что M также присутствует.

Метод активации основной массы электролита состоит в окислении комплекса металла в условиях окисления в присутствии фонового электролита, содержащего некоординирующий инертный анион. В указанном методе растворители, фоновые электролиты и электролитические потенциалы для электролиза применяются таким образом, что побочные продукты, которые делают комплексы металлов каталитически неактивными, по существу не образуют в процессе реакции. В частности, подходящими растворителями являются такие материалы, как жидкости в условиях электролиза (обычно при температуре от 0°C до 100°C), способные растворять фоновый электролит и инертный газ. "Инертными растворителями" являются такие растворители, которые не окисляются и не восстанавливаются в условиях реакции, применяемой для электролиза. Вообще возможно с точки зрения желаемой электролитической реакции выбирать растворитель и фоновый электролит, не подверженные влиянию электрического потенциала, применяемого для желаемого электролиза.

Предпочтительными растворителями являются дифторбензол (все изомеры диметилового эфира и их смеси).

Электролиз может быть проведен в стандартной электролитической ячейке, содержащей анод и катод (которые также называются "рабочий электрод" и "противоэлектрод" соответственно). Подходящими материалами для изготовления ячейки являются стекло, пластмасса, керамика и металлы, покрытые стеклом. Электроды изготавливают из инертных проводящих материалов, под которыми подразумеваются проводящие материалы, не подверженные влиянию смеси или условиям реакции. Предпочтительными инертными материалами являются платина и палладий. Обычно ионпроницаемая мембрана, например, перегородка из тонкого стекла, разделяет ячейку на отдельные камеры - камеру рабочего электрода и камеру противоэлектрода. Рабочий электрод погружают в реакционную среду, содержащую комплекс металла, подверженного активации, растворитель, фоновый электролит и другие материалы, способные сдерживать электролиз или стабилизировать получаемое комплексное соединение. Противоэлектрод погружают в смесь растворителя и фонового электролита. Требуемое напряжение может быть определено теоретическими расчетами или экспериментально путем развертки ячейки, используя электрод сравнения, например, серебряный электрод, погруженный в электролит ячейки. Фоновый ток ячейки и падение тока при отсутствии электролиза также может быть измерено. Процесс электролиза заканчивается, когда ток падает от требуемого уровня до фонового уровня. Таким образом можно легко определить полное превращение первоначального комплекса металла.

Подходящими фоновыми электролитами являются соли, содержащие катион и инертный совместимый некоординационный анион A⁻. Предпочтительными электролитами являются соли, соответствующие формуле:

G⁺ A⁻;

где:

G⁺ - катион, который является нереактивным по отношению к начальному и конечному комплексу; и

A⁻ - некоординационный совместимый анион.

Примерами катионов G⁺ являются тетрагидрокарбил замещенный аммоний или фосфоний, имеющий до 40 неводородных атомов. Предпочтительным катионом является катион тетра - n - бутиламмония.

В процессе активации комплексов настоящего изобретения посредством объемного (bulk) электролиза, катион фонового электролита проходит к противоэлектроду и A⁻ переносится к рабочему электроду, становясь анионом конечного продукта оксидации. Как растворитель, так и катион фонового электролита восстанавливаются на противоэлектроде в равном молярном количестве с количеством окисленного комплекса металла, образованного на рабочем электроде.

Предпочтительными фоновыми электролитами являются тетрагидрокарбиламмонийные соли тетраakis(перфторарил)боратов, имеющие от 1 до 10 углеродов в каждой гидроксильной группе, в частности тетра - n - утиламмония тетраakis(пентафторфенил) борат.

Молярное соотношение катализатор/ сокатализатор предпочтительно находится в диапазоне от 1:10000 до 100:1, более предпочтительно от 1:5000 до 10:1, а наиболее предпочтительно от 1:10 до 10:1.

Вообще катализаторы могут быть приготовлены путем соединения двух компонентов (комплекса металла и активатора) в соответствующий растворитель при температуре в диапазоне от около 10°C до около 300°C. Катализатор может быть отдельно приготовлен до его применения путем объединения соответствующих компонентов или приготовлен in situ путем объединения в присутствии мономеров, подверженных полимеризации.

Разумеется, что с учетом соответствующей функциональности катализатора или сокатализатора система

катализатора может ковалентно или ионно быть присоединенным к материалу подложки.

Предпочтительными подложками для использования в настоящем изобретении являются высокопористые двуокиси кремния, алюминия, алюмосиликатов и их смесей. Более предпочтительной подложкой является двуокись кремния. Подложка может быть в виде гранул, агломератов, таблеток или иных форм. Подходящими материалами, но не ограниченными ими, являются двуокиси кремния производства фирмы Grace Davison (отделение фирмы W.R.Grace & Co.) под обозначением SD 3216.30, Davison Syloid 245, Davison 948 и Davison 952, и фирмы Grossfield под обозначением ES70, а также фирмы Degussa AG под обозначением Aerosil 812; и окиси алюминия производства фирмы Akzo Chemicals Inc. под обозначением Ketzen Grade B.

Подложки, пригодные для настоящего изобретения, предпочтительно имеют площадь поверхности, определенную азотной порозиметрией с использованием метода БЭТ, от 10 до около 1000 м²/г, предпочтительно от около 100 до 600 м²/г. Объем пор подложки, определенный азотной адсорбцией, преимущественно находится в диапазоне от 0,1 см³/г до 3 см³/г, предпочтительно от около 0,1 см³/г до 2 см³/г. Средний размер частиц зависит от применяемого способа, однако типичным является диапазон от 0,5 до 500 нм, предпочтительно от 1 до 100 нм.

Двуокись кремния и окись алюминия хорошо известны как вещества, обладающие минимальным количеством гидроксильных функциональных групп. Эти вещества, используемые в настоящем изобретении в качестве подложек, предпочтительно подвергаются тепловой обработке и/или химической обработке с целью уменьшения содержания в них гидроксильных групп. Типичную тепловую обработку проводят при температуре от 30°C до 1000°C (предпочтительно от 150°C до 800°C в течение 5 часов или более) в течение от 10 минут до 50 часов в атмосфере инертного газа или при пониженном давлении. Типичная химическая обработка представляет собой взаимодействие с алкилирующими агентами кислоты Льюиса, такими как тригидрокарбил алюминий, тригидрокарбилхлорсилан, тригидрокарбилалкоксилан или подобные вещества. Остаточные гидроксильные группы затем удаляют путем химической обработки.

Подложку можно функционировать посредством силановой или хлорсилановой функциональных веществ с целью присоединения к ним силановой - (Si - R) - или хлорсилановой (Si - Cl) = функциональных групп, где R является C₁₋₁₀ гидрокарбиловой группой. Подходящими функционизирующими веществами являются соединения, которые реагируют с поверхностью гидроксильных групп подложки или реагируют с кремнием или алюминием матрицы. Примерами подходящих функционизирующих веществ являются фенилсилан, гексаметилдисилазан дифенилсилан, метилфенилсилан, диметилсилан, диэтилсилан, дихлорсилан и дихлордиметилсилан. Метод формования таких функционированных соединений двуокиси кремния и окиси алюминия были описаны ранее в патенте США 3687920 и 3879368, которые приведены здесь в качестве ссылки.

Подложка также может быть обработана алюминиевым компонентом, выбранным из соединений алюмоксана или алюминия, имеющих формулу $AlR^1_{x'}R^2_{y'}$, где R¹ независимо в каждом случае является гидридом или R, R² является гидридом, R или OR, x' равно 2 или 3, y' равно 0 или 1 и сумма x' и y' равна 3. Примерами подходящих R¹ и R² групп являются метил, метокси, этил, этокси, пропил (все изомеры), пропокси (все изомеры), бутил (все изомеры), бутокси (все изомеры), фенил, фенокси, бензил и бензилокси. Предпочтительно компонент алюминия выбирают из группы, состоящей из соединений алюминоксана и три (C₁₋₄ гидрокарбил)алюминия. Более предпочтительно компонентами алюминия являются алюмоксаны, триметилалюминий, триэтилалюминий, три-изобутил алюминий и их смеси.

Алюмоксаны (называемые также алюминоксаны) являются олигомерными и полимерными оксисоединениями алюминия, содержащими цепи из чередующихся атомов алюминия кислорода, посредством чего алюминий содержит заместитель, предпочтительно алкильную группу. Предполагается, что структура алюмоксана представляется следующей обобщенной формулой $(-Al(R)-O)_m$ для циклического алюмоксана, и $R_2Al-O(-Al(R)-O)_m-AlR_2$ для линейного соединения, где R определен ранее, а m' является целым числом от 1 до около 50, предпочтительно по меньшей мере около 4. Алюмоксаны являются типичными продуктами реакции воды и алкила алюминия, который кроме алкильной группы может содержать группы галида и алкоксида. В процессе реакции некоторые различные соединения алкил алюминия, такие как, например, триметил алюминий и три-изобутил алюминий с водой образуют так называемые модифицированные или смешанные алюмоксаны. Предпочтительными алюмоксанами являются метилалюмоксан и метилалюмоксан, модифицированный минимальным количеством C₄ групп алкила, особенно изобутил. Алюмоксаны обычно содержат от минимального до существенного количества начального соединения алкила алюминия.

Конкретный способ приготовления соединения типа алюмоксана посредством реакции взаимодействия соединения алкила с неорганической солью, содержащей воду кристаллизации, описан в патенте США 4542119. В конкретном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения алкил алюминия взаимодействует с регенерируемым содержащим воду веществом, таким как гидрированная окись алюминия или двуокись кремния или другими веществами. Это описано в Европейском патенте E3-A -338044. Таким образом, алюмоксан может быть введен в подложку посредством реакции гидрированной окиси алюминия или двуокиси кремния, которые необязательно могут быть функционизированы группами силана, силоксана, гидрокарбилоксилана или хлорсилана с три (C₁₋₁₀ алкил) алюминием согласно известным методам. Упомянутые выше патенты и публикации или соответствующие эквивалентные заявки Соединенных Штатов Америки приведены здесь в качестве ссылки.

Обработка подложки с целью необязательного включения загрузок алюмоксана или триалкилалюминия включает в себя соприкосновение их до, после или одновременно с добавлением комплекса или

активированного катализатора с алюмооксидом или триалкилалюминием, особенно триэтилалюминием или триизобутилалюминием. Необязательно смесь также может быть нагрета в инертной атмосфере в течение времени и при температуре, достаточной для фиксации алюмооксида, триалкилалюминия, комплекса или катализатора на подложке. Необязательно обработанная подложка, содержащая алюмооксид или триалкилалюминий могут быть подвергнуты одной или более промывке для удаления алюмооксида или триалкилалюминия, которые не прикрепилась к подложке.

Кроме того, при взаимодействии подложки с алюмооксидом алюмооксид может быть генерирован *in situ* путем взаимодействия негидролизованной двуокиси кремния или окиси алюминия или увлажненной двуокиси кремния или окиси алюминия с триалкил алюминием, необязательно в присутствии инертного разбавителя. Этот процесс, хорошо известный специалистам, описан в Европейском патенте ЕЗ - А- 250600; патенте США-А-4912675 и в патенте США-А-5008228; описание которых или соответствующих заявок США приведены здесь в качестве ссылки. Подходящими алифатическими углеводородными разбавителями являются пентен, изопентен, гексен, гептен, октен, изоктен, нонен, изононен, декан, циклогексен, метилциклогексен и сочетания двух или более этих разбавителей. Подходящими ароматическими гидрокарбонowymi разбавителями являются бензол, толуол, ксилол и другие алкил и галоген замещенные ароматические соединения. Наиболее предпочтительно, чтобы разбавитель был ароматическим углеводородом, в частности толуолом. После приготовления описанным выше образом остаточное содержание гидроксидов желательно восстановить до уровня менее 1,0 миллиэквивалента ОН на грамм подложки любым из вышеописанных способов.

Сокатализаторы настоящего изобретения могут также быть применены в сочетании с три(гидрокарбил)алюминием, имеющим от 1 до 10 углеродов в каждой гидрокарбильной группе, олигомерным или полимерным алюмооксидом, ди(гидрокарбил)(гидрокарбильокси)алюминием, имеющих от 1 до 10 углеродов в каждой гидрокарбильной или гидрокарбильокси группе или по желанию смеси вышеупомянутых соединений. Эти соединения алюминия широко применяются в связи с их способностью удалять примеси, такие как кислород, вода и альдегиды из полимеризационной смеси. Предпочтительные соединения алюминия включают в себя соединения C_{2-6} триалкил алюминия, особенно те, в которых алкильными группами являются этил, пропил, изопропил, *n* - бутил, изобутил, пентил, неопентил или изопентил и метилалюмоксид, модифицированный метилалюмоксид и диизобутилалюмоксид. Молярное соотношение соединения алюминия к комплексу металла предпочтительно находится в диапазоне от 1:10000 до 1000:1, более предпочтительно от 1:5000 до 100:1 и наиболее предпочтительно от 1:100 до 100:1.

Применяемое молярное соотношение катализатор/сокатализатор находится в диапазоне от 1:1000 до 1:10, предпочтительно от 1:10 до 10:1, более предпочтительно от 1:5 до 1:1 и наиболее предпочтительно от 1:1,2 до 1:1. По желанию могут также быть применены смеси активирующих сокатализаторов настоящего изобретения. В большинстве реакций полимеризации применяемое молярное соотношение катализатор : полимеризуемые соединения находится в диапазоне от 10^{-12} :1 до 10^{-1} :1, более предпочтительно от 10^{-12} :1 до 10^{-5} :1.

В сочетании с сокатализаторами настоящего изобретения могут также применяться вещества, контролирующие молекулярную массу. Примерами таких контролирующих молекулярную массу веществ являются водород, триалкил алюминий или другие известные передающие цепь вещества. Вполне понятно, что в настоящем изобретении не употребляются не описанные ранее какие-либо вещества. Следующие примеры приведены с целью дальнейшей иллюстрации настоящего изобретения и не могут быть ограничены ими. Если иное особо не оговорено, то все части и процентные содержания выражены в массовых единицах.

Катализаторы, независимо от того, на подложке они или нет, в любом процессе настоящего изобретения, то ли в газовой фазе, растворе, суспензии или в любом другом процессе полимеризации, могут быть применены для полимеризации дополнительно полимеризуемых мономеров, ацетиленовых соединений, сопряженных и несопряженных диенов, полиенов их смесей. Предпочтительными мономерами являются олефины, например, α - олефины, имеющие от 2 до 8 атомов углерода и сочетания двух или более таких α - олефинов.

Особенно подходящими α - олефинами являются, например, этилен, пропилен, 1 -бутилен, 1 - пентен, 4 -метилпентен -1,1- гексен, 1 - гептен, 1 - октен, 1 - нонен, 1 - децен, 1 - ундецен, 1 - додецен, 1 - тридецен, 1 - тетрадецен, 1 - пентадецен и $C_{16} - C_{30}$ α -олефины или их сочетания, а также олигомерные или полимерные продукты реакции, обрывающие длинную цепь винила, образованную в процессе полимеризации. Предпочтительными α -олефинами являются этилен, пропилен, 1 - бутилен, 4 - метил -пентен -1,1- гексен, 1 - октен, и сочетания этилена и/или пропилена с одним или более таких α - олефинов. Другие предпочтительные мономеры включают в себя стирол, гало- или алкил замещенные стиролы, тетрафторэтилен, винилциклобутилен, 1,4 - гексадиен, дициклопентадиен, этилиден норборнен и 1,7 - октадиен. Смеси вышеупомянутых мономеров могут также быть применены.

Предпочтительная группа олефиновых сополимеров для реакции полимеризации, где этилен является мономером, включают в себя пропилен, 1 - бутилен, 1 - пентен, 4 -метил - 1 пентен, 1 - гексен, 1 - гептен, 1 - октен, 1 - нонен, 1 - децен, 1,7 - октадиен, 1,5 -гексадиен, 1,4 - пентадиен, 1,9 - декадиен, этилиден норборнен, стирол или их смесь. Для реакции полимеризации, в которой пропилен является мономером, предпочтительными сомоно-мерами являются такие же, как описаны ранее, но с заменой пропилена на этилен.

Макромолекулярными α - олефинами с длинной цепью могут быть виниловые полимеры с обрывом цепи, образованные *in situ* в процессе непрерывной реакции полимеризации раствора. В соответствующих условиях обработки такие макромолекулярные вещества с длинной цепью могут быть полимеризованы в продукты полимеризации наряду с этиленом и другими олефиновыми мономерами с короткой цепью с образованием небольших количеств длинных цепей в полученных полимерах.

Вообще, полимеризация может проводиться при условиях, используемых для реакций полимеризации

Зиглера - Натта или Каминского-Синна (Ziegler - Natt or Kaminsky -Sinn). По желанию могут быть применены суспензии, растворы, пульпы, газовые фазы и высокие давления и другие условия как в периодической, так и в непрерывной формах процесса. Примеры таких хорошо известных процессов полимеризации приведены в патенте WO 88/02009. Патентах США №№ 5084534; 5405922; 4588790; 5032652; 4543399; 4565647; 4522987 и других патентах, которые упоминаются здесь в качестве ссылки. Предпочтительные температуры полимеризации находятся в диапазоне 0-250°C. Предпочтительным давлением в процессе полимеризации является от атмосферного до 3000атм.

Предпочтительно, чтобы процессы настоящего изобретения протекали в одностадийном реакторе, в одном реакционном аппарате либо в двух и более аппаратах, производящих по существу ту же полиолефиновую сополимерную композицию. Таким образом, способы полимеризации настоящего изобретения не направлены на получение смесей, но когда применяют более одного реакционного аппарата, то для получения по существу однородной полиолефиновой композиции не требуется проводить перемешивание.

В большинстве реакций полимеризации молярное соотношение катализатор : полимеризуемое соединение находится в диапазоне от $10^{-12}:1$ до $10^{-1}:1$, более предпочтительно от $10^{-12}:1$ до $10^{-5}:1$.

Подходящими растворителями для полимеризации посредством процесса растворения являются некоординирующие инертные жидкости. Примерами являются углеводороды с прямой и разветвленной цепями, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, и их смеси; циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогентан, метилциклогексан, метилциклопентан и их смеси; перфорированные углеводороды, такие как перфорированные C_{4-10} алканы, и ароматические и алкил-замещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилон. Подходящими растворителями являются также жидкие олефины, которые могут действовать как мономеры или сомономеры; они включают в себя этилен, пропилен, 1-бутан, бутадиев, цикlopentan, 1-гексан, 1-гептан-3-метил-1-пентан, 4-метил-1-пентан, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен, 1,9-декадиен, 1-октен, 1-децен, стирол, дивинилбензол, этилиденenorборнен, аллилбензол, винилтолуол (включая все изомеры как единичные, так и в смеси), 4-винилциклогексан и винилциклогексан. Смеси вышеприведенных соединений также являются подходящими.

Один такой процесс полимеризации состоит из взаимодействия, необязательно в растворе, одного или более α -олефинов с катализатором в одной или более мешалок или трубчатых реакторах. Патент США № № 5272234 и 5278272 относятся к процессам олефиновых полимеризаций в растворе и приведены здесь в качестве ссылки.

Способ настоящего изобретения может быть применен для улучшения сополимеризации олефинов в газовой фазе. Процессы полимеризации олефинов в газовой фазе, особенно гомополимеризация и полимеризация этилена и пропилена, и сополимеризация этилена с высшими α -олефинами, такими как, например, 1-бутан, 1-гексан, 4-метил-1-пентан хорошо известны специалистам. Такие способы широко применяются в промышленности для производства полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена средней плотности (ПЭСР), линейного полимера низкой плотности (ЛПНП) и полипропилена.

Применяемый способ полимеризации в газовой фазе может быть, например, такого типа, который использует механически перемешиваемый слой или псевдооживленный газовый слой в качестве зоны реакции полимеризации. Предпочтительным является процесс, в котором реакция полимеризации протекает в вертикальном реакторе полимеризации, содержащем псевдооживленный слой частиц полимера, поддерживаемых перфорированной тарелкой, решеткой псевдооживления, посредством потока газа псевдооживления.

Газ, применяемый для псевдооживления слоя, содержит полимеризуемые мономер или мономеры и также служит теплообменной средой для отвода тепла реакции из слоя. Горячие газы, выходящие из верхней части реактора, обычно через зону спокойствия, известную как зону снижения скорости, имеющую больший диаметр, чем слой псевдооживления, и в которой мелкие частицы, унесенные газовым потоком, имеют возможность оседать обратно в слой. Может быть также полезным применять циклонный сепаратор для удаления из горячего газового потока особо мелких частиц. Затем газ обычно рециркулирует в слой посредством замедлителя или компрессора и одного или более теплообменников для отвода тепла полимеризации.

Предпочтительным способом охлаждения слоя, в дополнение к охлаждению рециркулирующим газом, является подача к слою летучей жидкости для создания охлаждающего эффекта испарения. Применяемой в этом случае летучей жидкостью может быть, например, летучая инертная жидкость, например, насыщенный углеводород, имеющий от около 3 до около 8, предпочтительно от 4 до 6, атомов углерода. В случае, когда мономер или сомономер является летучей жидкостью или может быть сконденсирован для образования такой жидкости, то он может быть непосредственно подан к слою для обеспечения охлаждающего эффекта испарения. Примерами олефиновых мономеров, которые могут быть использованы таким образом, являются олефины, содержащие от около трех до около восьми, предпочтительно от трех до шести атомов углерода. Летучая жидкость испаряется в горячем псевдооживленном слое с образованием газа, который смешивается с псевдооживленным газом. Если летучая жидкость представляет собой мономер или сомономер, то она подвергается некоторой полимеризации в слое. Испаренная жидкость затем удаляется из реактора как часть горячих рециркулирующих газов и поступает в часть компрессор/теплообменник цепи рециркуляции. Рециркуляционный газ охлаждается в теплообменнике и, если температура охлажденного газа становится ниже точки росы, жидкость оседает из газа. Эту жидкость желательно непрерывно рециркулировать в слой псевдооживления. Возможно рециркулировать эту осажденную жидкость в слой в виде капель, внесенных в рециркулирующий газовый поток. Такой способ описан, например, в Европейском патенте EP 89691; патенте

США 4543299; WO 94/25495 и США 5352749, упомянутые здесь в качестве ссылки. Особенно предпочтительным способом рециркуляции жидкости в слой является способ отделения жидкости от рециркулирующего газового потока и повторного впрыскивания этой жидкости непосредственно в слой, предпочтительно используя способ, который позволяет получить капли жидкости внутри слоя. Этот тип способа описан в BP Chemicals WO 94/28032, который приведен здесь в качестве ссылки.

Реакция полимеризации, протекающая в псевдоожигенном газовом слое, катализируется непрерывным или полунепрерывным добавлением катализатора. Такой катализатор может быть нанесен на органический или неорганический материал подложки, как описано выше. Катализатор может быть также подвержен предварительной полимеризации, например, путем полимеризации малого количества олефинового полимера в жидком инертном разбавителе, что обеспечивает внедрение композиционного катализатора, содержащего частицы катализатора, в олефиновые полимерные частицы.

Полимер получается непосредственно в псевдоожигенном слое каталитической сополимеризацией мономера и одного или более сомономеров на псевдоожигенных частицах катализатора, поддерживающих катализатор или форполимер внутри слоя. Возникновение реакции полимеризации достигается путем использования слоя предварительно сформованных частиц полимера, которые предпочтительно являются подобными заданному полиолефину, и обработки слоя путем сушки в инертном газе или азоте перед введением катализатора, мономеров и иных других газов, присутствие которых в рециркуляционном газовом потоке желательно, таких как газ - разбавитель, агент передачи цепи водорода, или инертный конденсируемый газ, когда процесс протекает в режиме конденсации газовой фазы. Полученный полимер непрерывно или периодически выгружают из псевдоожигенного слоя.

Процессы в газовой фазе, пригодные для практического применения в настоящем изобретении, являются предпочтительно непрерывными процессами, обеспечивающими непрерывную подачу реактантов в зону реакции и удаление продуктов из этой зоны, что обеспечивает устойчивую атмосферу на макроуровне в реакционной зоне реактора.

Обычно процессы псевдоожигения слоя в газовой фазе протекают при температурах более 50°C, предпочтительно от около 60°C до около 110°C, более предпочтительно от около 70°C до около 110°C.

Обычно молярное соотношение сомономера к мономеру, применяемое при полимеризации, зависит от заданной плотности получаемой композиции и равно приблизительно 0,5 или меньше. Желательно, чтобы при получении материалов с плотностью в диапазоне от около 0,91 до около 0,93, соотношение сомономер к мономеру было меньше 0,2, предпочтительно менее 0,05, а более предпочтительно менее 0,02 и может быть даже меньше 0,01.

Описанные выше диапазоны переменных процесса соответствуют процессам в газовой фазе настоящего изобретения, однако могут быть пригодными и для других процессов, адаптированных к настоящему изобретению.

Множество патентов и патентных заявок посвящены процессам в газовой фазе, которые адаптированы для применения в настоящем изобретении, в частности, патенты США 4588790; 4543399; 5352749; 5436304; 5405922; 5462999; 5461123; 5453471; 5032562; 5223670; 5473028; 5106804; и заявки Европейского ведомства 659773; 692500; и заявки PCT WO 94/25497, WO 94/25455, WO 94/28032, WO 95/13305, WO 94/26793 и WO 95/07942, которые помещены здесь в качестве ссылки.

Желательно, чтобы композиция полиолефиновой сополимера настоящего изобретения содержала в полимеризованной форме от 0,01 до 99,99 мольного процента этилен в качестве мономера и от 99,99 до 0,01 мольного процента один или более олефиновых сомономеров. Более желательно, чтобы композиция содержала в полимеризованной форме от 0,1 до 99 мольного процента один или более олефиновых сополимеров. Предпочтительно, чтобы композиция содержала в полимеризованной форме от 50 до 99,99 мольных процента этилен в качестве мономера и от 50 до 0,1 мольного процента один или более олефиновых сополимеров. Особо предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения является такой, в котором композиция содержит в полимеризованной форме от 96 до 99,99 мольных процентов этилен в качестве мономера и от 4 до 0,1 мольного процента один или более олефиновых сомономеров.

Обычно желательно, чтобы плотность композиции находилась в диапазоне от около 0,87 до около 0,96, хотя она может быть выше или ниже этого диапазона. Более желательно, чтобы плотность была от около 0,90 до около 0,94, а предпочтительно от 0,910 до около 0,925. Желательно, чтобы индекс расплава композиции I_2 находился в диапазоне от около 0,01 до около 150, и соотношение I_2/I_1 было равно или больше 24, и соотношение M_w/M_n находилось в диапазоне от около 2,0 до около 10.

Предпочтительной полиолефиновой сополимерной композицией является такая композиция, в которой соотношение I_2/I_1 равно или больше 24 и соотношение M_w/M_n находится в диапазоне от около 2,0 до около 3,5.

Предпочтительной полиолефиновой сополимерной композицией является такая композиция, в которой короткоцепочное разветвление является мультимодальным, или в которой распределение молекулярной массы также является мультимодальным.

Другой предпочтительной полиолефиновой сополимерной композицией является такая композиция, в которой плотность композиции находится в диапазоне от около 0,910 до около 0,925, где соотношение сомономера к мономеру меньше 0,02, соотношение водорода к мономеру меньше 0,02, а композицию получают в реакторе, температура реакционной зоны которого равна 70°C и выше.

Гомогенность полимеров обычно описывается ККЦР (коэффициентом короткоцепочного разветвления) или КРЦК (коэффициентом распределения цепи композиции) и определяется как массовый процент молекул полимера, имеющего содержание сомономера в диапазоне 50% среднего общего молярного содержания

сомономера. ККЦР полимера легко вычисляется из данных, полученных по известным методикам, таких как, например, фракционирование элюированием при возрастающей температуре (принятое здесь сокращение "ФЭВТ") как описано, например, в Wild at al., Jornal of Polymer Science, Poly. Phis. Ed., vol. 20, p. 441 (1982), в патенте США - 4798081 (Hazlitt at al.), или в патенте США 5089321 (Chum at al.), приведенных здесь в качестве ссылки. ККЦР и КРЦК для гомогенных линейных и для существенно линейных этилен / α -олефиновых полимеров, применяемых в настоящем изобретении, предпочтительно более 50 %.

Для полиолефиновых полимерных композиций настоящего изобретения длинноцепочное разветвление больше короткоцепочного разветвления, что является результатом введения одного или более α - олефиновых сомономеров в главную цепь полимера. Эмпирический эффект наличия длинноцепочного разветвления в сополимерах настоящего изобретения проявляется в улучшении реологических свойств, на что указывают высокие расходы энергии активации и большие соотношения I_{21}/I_2 , чем ожидалось от других структурных свойств композиций.

Измерение содержания сомономера в зависимости от $\log$ молекулярной массы ГПХ/ ИСПФ

Содержание сомономера как функции молекулярной массы измеряли путем присоединения инфракрасного спектрометра с использованием преобразования Фурье (ИСПФ) к гелю проникающему хроматографу (ГПХ) Уотерса (Waters) при температуре 150°C. Настройка, калибровка и работа этой системы совместно с методикой обработки данных была описана ранее (L.J.Rose et.al, "Characterisation of Polyethylen Copolymers by Coupled GPC/FTIR (ГПХ/ИСПФ) in "Characterisation of Copolymers", Rapa Technology, Shawbury UK, 1995, ISBN 1-86957-048-86). Для характеристики степени концентрации сомономера в части полимера с высокой молекулярной массой для вычисления параметра, имеющего название коэффициент распределения C_{pf} , было использовано соотношение ГПХ/ИСПФ. M_o и M_w были также определены из данных ГПХ по стандартным методикам.

Коэффициент распределения сомономера (ГПХ / ИСПФ)

Коэффициент распределения сомономера C_{pf} вычисляется по данным ГПХ/ИСПФ. Он характеризует отношение среднего содержания сомономера в высокомолекулярных массовых долях к среднему содержанию сомономера в низкомолекулярных массовых долях. Считается, что более высокие и более низкие молекулярные массы находятся выше или ниже медианы молекулярной массы соответственно, то есть распределение молекулярной массы разделено на две равные части по массе. Коэффициент C_{pf} вычисляют по следующей формуле:

$$C_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i C_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j C_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где C_i является мольной долей содержания сомономера и w_i является нормализованной массовой долей, определенной методом ГПХ/ИСПФ для n ИСПФ точек данных, превышающих медиану молекулярной массы, C_j является мольной долей содержания сомономера и w_j является нормализованной массовой долей, определенной методом ГПХ/ИСПФ для m ИСПФ точек данных ниже медианы молекулярной массы. Для вычисления коэффициента C_{pf} применяют только те значения массовых фракций w_i и w_j , которые имеют ассоциированные мольные доли содержания сомономера. Для достоверного вычисления требуется, чтобы n и m были больше или равны 3. Данные ИСПФ, соответствующие долям молекулярных масс ниже 5000, не включаются в расчет ввиду неопределенности наличия их в таких данных.

Для полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения желательно, чтобы C_{pf} был равен или больше 1,10, более желательно равен или больше 1,15 и еще более желательно равен 1,20, предпочтительно равен или больше 1,30, более предпочтительно равен или больше 1,40 и еще предпочтительней равен или больше 1,50, а еще более предпочтительней равен или больше 1,60.

АФЭВТ - ПК

АФЭВТ - ПК описан в патенте США № 4798081, который упоминается здесь в качестве ссылки, и в "Determination of Short - Chain Branching Distribytion of Ethilen copolymers by Automated Analytical Temperature Rising Elution Fractionation" (Авто -ФЭВТ), J. of Pol. Sci: Applied Polymer Symphosium 45,25-37 (1990).

АФЭВТ - ПК является аналитической системой двойного детектирования, способной фракционировать полукристаллические полимеры типа Линейные Полимеры с Низкой Плотностью (ЛПНП) в функции температуры кристаллизации, при этом одновременно проводить оценку молекулярной массы фракций. С учетом фракционирования АФЭВТ - ПК является аналогом анализ Фракционирования Элюированием при Возрастающей Температуре (ФЭВТ), описание которого было опубликовано более 15 лет назад. Основная разница заключается в том, что эта Аналитическая - ФЭВТ (АФЭВТ) технология была выполнена в малом масштабе и фракции в действительности не были изолированы. С другой стороны, жидкий хроматографический

(ЖХ) масс-детектор, такой как, например, инфракрасный одночастотный детектор, применяют для количественного определения распределения степени кристаллизации в функции температуры элюирования. Это распределение затем может быть трансформировано в любое число других доменов, таких как короткоцепочную частоту, в распределение сомономера и, возможно, в плотность. Таким образом, это трансформированное распределение затем может быть интерпретировано в соответствии с некоторой структурной переменной, например, содержанием сомономера, хотя обычно АФЭВТ часто применяют для сравнения различных ЛПНП непосредственно в температурно элюированном домене.

Для получения АФЭВТ - ПК данных присоединяют выпускаемый промышленностью вискозиметр, специально приспособленный для ЖХ анализа, такой как Viscotek™, к инфра-красному масс-детектору. Вместе эти два ЖХ детектора могут быть применены для вычисления истинной вязкости АФЭВТ -ПК растворителя дна элюирования. Вязкая среднемoleкулярная масса данной фракции может затем быть оценена посредством соответствующих констант Марка Хоувинка (Mark Houwink), соответствующей истинной вязкости, и соответствующих коэффициентов для оценки концентраций фракций (дл/г) при прохождении через детекторы. Таким образом, АФЭВТ - ПК отчет будет содержать массовую фракцию полимера и вязкую среднемoleкулярную массу в функции от температуры элюирования. M_{pf} вычисляют по приведенной выше формуле.

Коэффициент распределения молекулярной массы

Коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} вычисляют из ФЭВТ - ПК данных. Он характеризует отношение средней молекулярной массы фракций с высоким содержанием сомономера к средней молекулярной массе фракций с низким содержанием сомономера. Высокое и низкое содержание сомономера определяется по графику ФЭВТ концентрации - расположением выше или ниже медианы температуры элюирования, соответственно, то есть ФЭВТ данные разделяются на две равные по массе части. M_{pf} вычисляют по приведенной ниже формуле:

$$M_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j M_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где M_i является вязкостной средней молекулярной массой и w_i является нормализованной массовой долей, определенной методом АФЭВТ-ПК для n точек данных во фракциях ниже медианы температуры элюирования, M_j является вязкостной средней молекулярной массой и w_j является нормализованной массовой долей, определенной методом АФЭВТ-ПК для m точек данных во фракциях выше медианы температуры элюирования. Для вычисления M_{pf} применяют только те массовые доли w_i или w_j , которые имеют ассоциированные вязкостные молекулярные массы больше, чем нуль. Для достоверного результата требуется, чтобы n и m были больше или равны 3.

Для полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения желательно, чтобы M_{pf} был равен или больше 1,15, более желательно равен или больше 1,30 и еще более желательно равен 1,40, предпочтительно равен или больше 1,50, более предпочтительно равен или больше 1,60, а еще более предпочтительно равен или больше 1,60.

Энергия активации как индикатор длинноцепочного разветвления

Важность и определение расхода энергии активации, которая характеризует температурную зависимость вязкости, описана в литературе (J.M.Dealy and K.F.Wissbrun, " Melt Rheology and its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, New York (1990)). Для описания температурной зависимости вязкости полиолефинов обычно применяют уравнение Аррениуса, поскольку $T > T_g - 100$ (то есть температура плавления (T) больше, чем температура стеклования (T_g)-100; если это неравенство не выполняется, то для описания температурной зависимости вязкости применяют уравнение Уильямса-Лендела-Ферри или УЛФ - уравнение (Williams-Landel-Ferry)). Было также точно установлено, что полимеры, с разветвленной длинной цепью обладают более высокой энергией активации, чем совместимые линейные полимеры. Эти сравнения были проведены для гомополимерного полиэтилена, в котором энергия активации для линейного гомополимера равна около 6,5 ккал/моль по сравнению с от около 12 до 14 ккал/моль для полимеров с длинной разветвленной цепью, полученных под большим давлением свободно - радикальной реакцией. Применяя методику энергии активации в качестве индикатора длинноцепочного разветвления, следует тщательно учитывать источники посторонних эффектов, такие как перекрестные связи, влияние содержания сомономера, или примеси, такие как осадок сокатализатора.

Для полиолефиновых сополимеров, принимая во внимание эффекты, описанные в предыдущем абзаце, значение энергии активации около 8 ккал/моль или более в сочетании с I_{21}/I_2 , большим, чем ожидалось от других структурных свойств композиций, может указывать на наличие длинноцепочного разветвления, и особенно

значение энергии активации около 10 ккал/моль или более в сочетании с I_{21}/I_2 , большим, чем ожидалось от других структурных свойств композиций, определенным образом указывает на наличие длинноцепочного разветвления. Предпочтительные полиолефиновые сополимерные композиции одного варианта осуществления настоящего изобретения содержат, по меньшей мере, около 0,01 длинноцепочных разветвлений на 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера, желательнее от около 0,01 до около 8 длинноцепочных разветвлений на 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера, предпочтительно от около 0,01 до около 3 длинноцепочных разветвлений на 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера, более предпочтительно от около 0,01 до около 1 длинноцепочных разветвлений на 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера, и еще более предпочтительно от около 0,02 до около 0,5 длинноцепочных разветвлений на 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера. Должно быть понятным, что если длинноцепочное разветвление измеряют некоторыми экспериментальными методами, такими как ЯМР (ядерный магнитный резонанс), то единицы измерения вышеупомянутых диапазонов величин для ряда длинноцепочных разветвлений учитываются на 1000 единиц общих атомов углерода.

Температурная зависимость вязкости для полиэтиленов может быть описана уравнением Аррениуса, в котором энергия активации может быть связана с коэффициентом сдвига a_T , применяемым для определения эталонной кривой для материала температурно - временной суперпозицией. Значения коэффициента сдвига a_T независимы от молекулярной массы и распределения молекулярной массы (W.W.Graessley, *Viscoelasticity and Flow in Polymer Melts and Concentrated Solutions*, in J.E.Mark et al., Ed., "Physical Properties of Polymers", 2nd Ed., ACS, New York (1993); J.Wang and R.S.Porter, "On The Viscosity - Temperature Behavior of Polymer Melts", *Rheol. Acta.* 34, 496 (1995); R.S.Porter, J.P.Knox and J.F.Johnson, "On the Flow and Activation Energy of Branched Polyethylene Melts", *Trans. Soc. Rheol.*, 12, 409 (1968).), и таким образом энергия активации независима от молекулярной массы и распределения молекулярной массы для тех полимеров, которые подчиняются зависимости между коэффициентом сдвига и обратной температурой согласно уравнению Аррениуса. Другие (V.R.Raju et al., "Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers. IV. Melt Rheology of Linear and Star - Branched Hydrogenated Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 1223 (1979).) показали, что высокие энергии активации (10-18 ккал/моль) длинноцепочных полибутадиенов, по сравнению с линейным полиэтиленом (6,4 ккал/моль), имеют отношение к длинноцепочному разветвлению. Сделан вывод, что вариации энергии активации среди длинноцепочных образцов вызвана вариациями в средних длинах ветвей.

Определение энергии активации

Стабилизация образцов

Если полученные образцы были нестабилизированными, то их стабилизировали следующим стабилизационным набором: 1259 частей на миллион сТЭАрата кальция, 500 частей на миллион Irganox 1076, и 800 частей на миллион PERQ. Этот стабилизационный набор растворили в ацетоне, который затем осторожно налили на образец. Образец затем поместили в вакуумную печь и высушили при температуре 50-60° C до тех пор, пока образец стал сухим (приблизительно один день).

Отливка образцов

Все образцы перед реологическим испытанием были отлиты под давлением посредством горячего пресса Tetrahedron MTP - 8. Для поддержания образца и перенесения его в пресс и из пресса использовали поддон. Металлическую пластину поместили на поддон, а сверху на бронзовую плиту положили лист Майлара (Mylar). Применяемые прокладки образцов были толщиной приблизительно 2-3 мм и имели форму круга / диска диаметром немного больше 2,5 см (1 дюйм). Эти прокладки были наполнены образцом, при этом на одну отливку использовали до 8 прокладок. Если для данного образца требовалось много дисков, то использовали прокладку толщиной 7,5 см (3 дюйма). Другой лист Майлара затем поместили сверху образца и сверху еще положили металлическую пластину. Поддон с образцами затем поместили между пластинами пресса, которые были нагреты до температуры 350° C. Затем пластины печи прижали друг к другу на 5 минут с усилием 1500 фунтов. Поддон затем удалили из пресса и охладили. Для нарезки образцов для реологических испытаний применили дугообразную матрицу диаметром 25 мм.

Реологические испытания

Реологические испытания проводили на Реометре RMS - 800, имеющем параллельные пластины диаметром 25 мм в динамическом режиме. До определения расхода энергии активации были проведены два эксперимента по определению процента деформации сдвига для того, чтобы эксперименты по определению энергии активации проходили в линейной вязкоупругой области и сигналы крутящего момента были значительными. Один эксперимент деформации сдвига был выполнен при наивысшей температуре испытания (210° C) и при низкой частоте (0,1 рад/сек) для определения минимального процента деформации, необходимого для генерирования значительного сигнала крутящего момента. Второй эксперимент деформации сдвига был выполнен при самой низкой температуре (170° C) и при самой высокой частоте (100 рад/сек) для определения максимального процента деформации, позволяющего находиться внутри линейной вязкоупругой области. Вообще, процент деформации находился в диапазоне 10-30 процентов в зависимости от молекулярной массы/упругости образца.

Энергию активации определяли при изменении частоты сдвига от 100 до 0,01 рад/с с пятью точками на декаду при температурах 210, 190 и 170° C с процентом деформации, определенным выше. Для каждого эксперимента использовали диск или тарелку диаметром 25 мм. Реологические данные были проанализированы с помощью Геометрического RHIOS 4,4 программного обеспечения. Следующие условия были выбраны из температурно - временной зависимости (t , T) и определения расхода энергий активации (E_a) согласно

уравнению Аррениуса $a_T = \exp(E_a/RT)$, которое связывает коэффициент сдвига (a_T) с E_a (R - является газовой постоянной, T - является абсолютной температурой):

Метод сдвига:	2D
Точность сдвига:	высокая
Интерполяция:	сплайновая
все при опорной температуре	190°C.

Полиолефиновые сополимерные композиции предпочтительного варианта осуществления настоящего изобретения желательно имеют расход энергии активации, по меньшей мере, около 8ккал/моль, более желательно, по меньшей мере, около 10ккал/моль, предпочтительно, по меньшей мере, около 12ккал/моль, и более предпочтительно, по меньшей мере, около 15ккал/моль.

Полиолефиновые сополимерные композиции настоящего изобретения для достижения желаемого равновесия физических свойств или по экономическим соображениям могут быть смешаны с широким разнообразием других смол. Обычно физические свойства смесей являются такими, которые ожидаются от взвешенной интерполяции физических свойств индивидуальных компонентов с наибольшим отклонением от линейности, наблюдаемой, когда один из компонентов смеси относительно мал по сравнению с другим.

Желательно, чтобы смеси настоящего изобретения состояли из двух или более смолистых компонентов (A) и (B), при этом смесь должна содержать от 1 массового процента до около 99 массовых процентов (A) и от 99 массовых процентов до около 1 массового процента одной или более смол, отличных от компонента (A). Компонент (A) может быть любым из полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения, в то время как компонент (B) может быть любой другой смолой, которая совместима с компонентом (A). Предпочтительными компонентами (B) являются различные полиолефины.

В одном варианте осуществления желательно, чтобы компонент (B) преобладал, при этом чтобы смесь содержала от около 1 массового процента до около 30 массовых процентов компонента (A) и от около 99 массовых процентов до около 70 массовых процентов компонента (B) одной или более смол, отличных от компонента (A). Если необходима большая диспропорция в количествах компонентов, то смесь должна содержать от около 1 массового процента до около 15 массовых процентов компонента (A) и от около 99 массовых процентов до около 85 массовых процентов компонента (B) одной или более смол, отличных от компонента (A).

В другом варианте осуществления, в котором необходимо преобладание компонента (A), смесь должна содержать от около 99 массовых процентов до около 70 массовых процентов компонента (A) и от около 1 массового процента до около 30 массовых процентов компонента (B) одной или более смол, отличных от компонента (A). Если необходима большая диспропорция в количествах компонентов, то смесь должна содержать от около 99 массовых процентов до около 85 массовых процентов компонента (A) и от около 1 массового процента до около 15 массовых процентов компонента (B) одной или более смол, отличных от компонента (A).

Примеры

Примерами 1 - 3 являются образцы, выбранные в течение трех следующих друг за другом дней в процессе полимеризации. В процессе полимеризации по существу применялся один и тот же катализатор и одни и те же условия полимеризации.

Приготовление катализатора для примеров 1 -3.

(i) Обработка двуокиси кремния:

110 литров гексана поместили в сосуд емкостью. 240 литров в азотную среду и добавили 0,75г Stadis 425 (разбавленного при 1 массовом проценте в гексане). Stadis™ представляет собой антистатическое вещество на основе углеводорода производства фирмы DuPont Chemicals. Затем добавили 5кг двуокиси кремния Sylopol 948 (предварительно высушенного при температуре 200°C в течение 5 часов). Затем при комнатной температуре добавляли 150мл воды в течение 1 часа. После этого в течение 1 часа при температуре 30°C добавляли 16,67 молей ТЭА После выдерживания в течение 30 минут двуокись кремния промыли 6 раз 130 литрами гексана.

(ii) Изготовление катализатора:

Двуокись кремния, обработанную как описано выше, высушили и затем добавили 25 литров толуола. Затем добавили 59,59 литров раствора трис(пентафторфенил)бора в гексане (3,1масс, процент) при комнатной температуре в течение 30 минут. После этого при комнатной температуре в течение 15 минут добавляли 3,38 литров раствора C_5Me_4 $SiMe_2$ $NCMe_3$ $TiMe_2$ ((t-бутиламидо)(тетраметил 1 - η⁵-циклопентадиенил)диметилсилантандиметила) в гексане (12,5 массовых процентов). Катализатор затем выдерживали при температуре 25°C в течение 1 часа и затем добавили 0,125г Stadis™, разбавленного при 1 массовом проценте в гексане. Катализатор затем высушили при температуре 40°C в вакууме (20 ммHg), при этом образовался легкий летучий порошок бронзового/охрового цвета.

(iii) Полимеризация с применением реактора непрерывного действия со слоем псевдоожижения для примеров 1-3:

В реактор непрерывного действия со слоем псевдоожижения диаметром 45см подали этилен, n - гексен и водород. Продукт полимеризации непрерывно удаляли из реактора. Условия проведения процесса и свойства композиции приведены в таблице 1.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Наименование Смолы						
I(2.16), дг/мин	1,36	0,85	0,91	0,86	1,20	0,77
I(21.6) дг/мин	43,8	26,7	29,1	20,9		
Плотность,	9230	9158	9120	9178	9200	9153
Mw	86000	95400	95100		120000	94592
Mw/Mn	2,68	2,63	2,19	3,4	6	3,43
Ea, ккал/моль	13,15	11,07	10,31	7,39	19,2	-
C _{pf}	1,34	1,24	1,26	1,22	1,12	1,67
M _{pf}	1,57	1,52	1,63	1,8	1,23	-
Пик DSC, С	119,86	117,99	117,9			
Темп-ра, С	80	80	80	70	80	65
Сомономер	1-гексен	1-гексен	1-гексен	1-гексен	1-гексен	1-гексан
Тип Катализатора	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Мостовой бис Ср	Мостовой бис Ср
Активатор	Бор	Бор	Бор	Бор	МАО	МАО
Условия полимеризации в газовой фазе						
Общее давление, бар	16	16	16	9	2-,2	20
Темп-ра, С	80,5	80	80,3	70	80	65
C2 давлен, бар	6,7	7,2	7,2	8	11	12
H2/C2 давл, бар	0,003	0,0032	0,0033	0,0018	0,0011	0,005
C6/C2 давлен.	0,0034	0,0045	0,0048	0,0033	0,017	0,009
Производительность, кг/час	10	10	15	-	11	-

Пример 4

(i) Обработка двуокиси кремния:

В сосуде емкостью 240 литров в атмосфере азота приготовили суспензию двуокиси кремния ES70 (7кг предварительно кальцинированной при температуре 500°С в течение 5 часов. Раствор ТЭА в гексане (9,1молей, 0,97М раствор) медленно добавляли в перемешиваемую суспензию в течение 30 минут, при этом температура суспензии поддерживалась 30°С. Суспензию продолжали перемешивать в течение следующих 2 часов. Гексан отфильтровали, а двуокись кремния промыли гексаном 4 раза, таким образом, содержание алюминия в конечном промытом продукте было меньше 1ммоль Al/литр. Окончательно суспензию высушили под вакуумом при температуре 60°С в результате чего получили легкий летучий порошок двуокиси кремния.

(ii) Изготовление катализатора:

Высушенный с натрием дистиллят толуола (55мл) добавили к 13г обработанного порошка двуокиси кремния в сосуде с круглым дном в раскаленной камере в атмосфере сухого азота. К суспензии добавили раствор трис(пентафторфенил)бора в толуоле (2,6мл, 10,7масс. процента, d=0,88г/мл впрыскиванием. Затем впрыскиванием добавили раствор (t-бутиламидо) тетраметил - η⁵ -циклопентадиенил)диметилсилантитан η⁴ -1, 3 - пентадиена в толуоле (2,6мл, 10,7масс.процента, d=0,88г/мл). Суспензию хорошо встряхивали в течение 5 минут, затем высушили под вакуумом при температуре 20°С, при этом образовался легкий летучий порошок зелено-палевого цвета.

(iii) Полимеризация с применением реактора полунепрерывного действия со слоем псевдоожижения:

Этилен, n - гексен, водород и азот подали в реактор с псевдоожиженным слоем диаметром 15см. Начиная с затравочного слоя (порошка ЛПНП 1кг) добавили катализатор путем впрыска и полимеризацию проводили для увеличения массы слоя приблизительно до 3,5кг. Продукт затем удалили и в реакторе остался приблизительно 1кг порошка. Стадии полимеризации и удаления продукта повторяли 5 раз, в результате чего получили продукт, содержащий только 0,3 процента по массе начального слоя. Продукт представлял собой белый легко летучий порошок с насыпной плотностью 0,36г/см³. Средняя производительность катализатора была около 1000г полимера/г катализатора. Условия проведения процесса и свойства композиции приведены в таблице 1.

Общее давление 9 бар
Температура 70° С
Давление C2 8 бар
Давление H2/C2 0,0018
Давление C6/C2 0,0033

Пример 4А

(i) Обработка двуокиси кремния

В сосуде емкостью 240 литров в атмосфере азота приготовили суспензию двуокиси кремния ES70 (7кг предварительно кальцинированной при температуре 500° С в течение 5 часов. Раствор ТЭА в гексане (9,1 молей, 0,97М раствор) медленно добавляли в перемешиваемую суспензию в течение 30 минут, при этом

температура суспензии поддерживалась 30°C. Суспензию продолжали перемешивать в течение следующих 2 часов. Гексан отфильтровали, а двуокись кремния промыли гексаном 4 раза, таким образом содержание алюминия в конечном промытом продукте было меньше 1ммоль Al/литр. Окончательно суспензию высушили под вакуумом при температуре 60° С в результате чего получили легкий летучий порошок двуокиси кремния.

(ii) Изготовление катализатора:

Высушенный с натрием дистиллят толуола (55мл) добавили к 13г обработанного порошка двуокиси кремния в сосуде с круглым дном в раскаленной камере в атмосфере сухого азота. К суспензии добавили раствор трис(пентафторфенил)бора в толуоле (2,6мл, 10,7масс. процента, d=0,88г/мл) впрыскиванием. Затем впрыскиванием добавили раствор (t - бутиламидо)тетраметил - η⁵ -циклопентадиенил)диметилсилантитан η⁴ - 3 -метил - 1,3-пентадиена в толуоле (2,6мл, 10,7масс. процента, d=0,88г/мл). Суспензию хорошо встряхивали в течение 5 минут, затем высушили под вакуумом при температуре 20°C, при этом образовался легкий летучий порошок зелено-палевого цвета.

(iii) Полимеризация с применением реактора полу-непрерывного действия со слоем псевдоожижения:

Этилен, n - гексен, водород и азот подали в реактор с псевдоожиженным слоем диаметром 15см. Начиная с затравочного слоя (порошка ЛПНП 1кг) добавили катализатор путем впрыскивания и полимеризацию проводили для увеличения массы слоя приблизительно до 3,5кг. Продукт затем удалили и в реакторе остался приблизительно 1кг порошка. Стадии полимеризации и удаления продукта повторяли 5 раз, в результате чего получили продукт, содержащий только 0,3 процента по массе начального слоя. Продукт представлял собой белый легко летучий порошок с насыпной плотностью 0,36г/см³. Средняя производительность катализатора была около 1000г полимера /г катализатора. Условия проведения процесса и свойства композиции приведены в таблице 1.

Общее давление	9 бар
Температура	70°C
Давление C2	8 бар
Давление H2/C2	0,0018
Давление C6/C2	0,0033

Пример 5

Приготовление катализатора:

Катализатор был приготовлен в инертной атмосфере сосуда емкостью 110 литров, работающего в инертной атмосфере. Использовали лопастную мешалку, работающую со скоростью 20об/мин. При комнатной температуре добавили 7,5 молей MAO (1,6 молей/литр в толуоле). Затем для промывки дополнительной системы добавили 3,38 литров толуола. Затем добавили 100мМ этилен-связанного бис(инденил) циркония дихлорида, разбавленного в 1,3 литрах толуола, и добавили дополнительно 1 литр толуола для промывки. Температуру подняли до 80° С и поддерживали ее в течение 1 часа, затем опустили до 50°C и добавили 2кг двуокиси алюминия ES70 , высушенного в течении 5 часов при температуре 800°C. Температуру подняли до 80°C и поддерживали в течение 2 часов, после чего добавили 0,5г антистатического агента Stadis в 0,5 литрах толуола. Катализатор высушили при температуре 70°C под вакуумом 700 тор.

Полимеризация, использующая реактор с псевдоожиженным слоем непрерывного действия для примера 5:

Этилен, n -гексен, водород и азот подали в реактор непрерывного действия с псевдоожиженным слоем диаметром 45см. Продукт полимеризации непрерывно удаляли из реактора через клапан. Условия проведения реакции были следующими:

Общее давление	20,2бар
Температура	80°C
Давление C2	11бар
Давление H2/C2	0,0011
Давление C6/C2	0,0012

Свойства композиции приведены в таблице 1. Значение энергии активации, определенное анализом расхода энергии активации, равно 19,2ккал/моль, что свидетельствует о значительном длинноцепочном разветвлении.

Пример 6

Приготовление катализатора:

Катализатор был приготовлен в инертной атмосфере в сосуде емкостью 110 литров. Использовали лопастную мешалку, работающую со скоростью 20об/мин. При комнатной температуре добавили 48,8 молей MAO (1,85молей/литр в толуоле). Затем для промывки дополнительной системы добавили 3,38 литров толуола. Затем добавили 650мМ этилен-связанного бис(инденил) циркония дихлорида, разбавленного в 5 литрах толуола, и добавили дополнительно 1,2 литра толуола для промывки. Температуру подняли до 80°C и поддерживали ее в течение 1 часа, затем опустили до 50°C и добавили 13кг двуокиси алюминия ES70, высушенного в течении 5 часов при температуре 800°C. Температуру подняли до 80°C и поддерживали в течение 2 часов, после чего добавили 0,5г антистатического агента Stadis™ в 0,11 литрах толуола. Катализатор высушили при температуре 70°C под вакуумом (700мм Hg).

Полимеризация с использованием реактора с псевдоожиженным слоем непрерывного действия для

примера 5:

Этилен, n-гексен, водород и азот подали в реактор непрерывного действия с псевдооживленным слоем диаметром 74см. Продукт полимеризации непрерывно удаляли из реактора через клапан. Условия проведения реакции были следующими:

Общее давление	20,2бар
Температура	65°С
Давление С2	12бар
Давление Н2/С2	0,005
Давление С6/С2	0,009

Свойства композиции приведены в таблице 1.
Примеры 100-104

Для приготовления катализатора для этих примеров применяли ту же формулу катализатора и способ его получения, что и для примеров 1 -3. Однако при этом брали только 1,5кг двуокиси кремния и количества всех других компонентов были уменьшены соответственно. Полимеризацию проводили в тех же условиях реактора непрерывного действия с псевдооживленным слоем диаметром 45см. Условия проведения реакции и свойства композиции представлены в таблице 1 А.

В приведенных таблицах значения I_2 и I_{21} определялись Американским стандартным методом испытаний D-1238, а плотность - Американским стандартным методом испытаний D-1505.

Таблица 1А								
	Пример 100	Пример 101	Пример 102	Пример 103	Пример 104	Пример 105	Пример 106	Пример 107
Наименование Смолы								
I(2.16),дг/мин	0,85	0,84	3,70	3,00	2,00	0,96	1,41	0,96
I(21.6)дг/мин	27	25,6	94	78	57	21,7	44	24,5
Плотность,	9170	9160	9202	9200	9178	9161	9190	9195
Mw							78900	92800
Mw/Mn							3246	3,135
Еа, ккал/моль	13,4	14,7	8,9	7,8	10,2	7,66	13,3	11,1
С _{pf}	1,4	1,27	1,44	1,4	1,31	1,38	1,32	1,3
М _{pf}	1,89	1,52	1,81	1,84	1,68		1,54	1,52
Пик DSC, С							119,13	119,65
Темп-ра, С	75	80	75	75	75	71	75	74
Сомономер	С6	С6	С6	С6	С6	С6	С6	С6
Тип Катализатора	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср	Моно-Ср
Активатор	Бор	Бор	Бор	Бор	Бор	Бор	Бор	Бор
Условия полимеризации в газовой фазе								
Общее давление, бар	16	16	16	16	16	18	16	16
Темп-ра, С	75	80	75	75	75	71	75	74
С2 давлен, бар	7,4	7,4	9	9,7	9,7	8,7	6,3	7,6
Н2/С2давл, бар	0,0035	0,004	0,0048	0,0042	0,0039	0,0019	0,0025	0,0032
С6/С2 давлен.	0,0032	0,0032	0,0032	0,0034	0,035	0,0039	0,0036	0,0038
Прозводительность, кг/час	14	12	9	13	12	8	65	50

Приготовление катализатора для примера 105: (i) Обработка двуокиси кремния

В сосуд емкостью 240 литров в атмосфере азота поместили 110 литров гексана и добавили 0,75г Stadis 425, разбавленного при 1 масс, проценте в гексане. Затем добавили 2,9кг двуокиси кремния Crossfield ES70, который предварительно был высушен при температуре 500°С в течение 5 часов и который содержал 1,1мМ ОН/г. Затем добавили 3,75моля ТЭА при температуре 30°С в течение 1 часа. После выдержки в течение 30 минут двуокись кремния промыли гексаном для удаления избытков ТЭА и для достижения планируемого количества алюминия в надсадочной жидкости 1мМ на литр гексана.

(ii) Приготовление катализатора:

Двуокись кремния, обработанную как описано выше, высушили и затем добавили 10,4 литров толуола. Затем добавили 0,2 моля раствора трис(пентафторфенил)бора в толуоле (7,85 масс, процент) при комнатной температуре в течение 30 минут. После этого при комнатной температуре в течение 15 минут добавляли 1,15 моля (t-бутиламидо)(тетрамегил.1 - η^5 - цикlopentadiенил)диметилсилантитан - η^4 -1,1-пентадиена в толуоле (10,17 массовых процентов). Затем добавили 0,125г Stadis 425 (разбавленного при 1 массовом проценте в гексане). Катализатор затем высушили при температуре 40°С в вакууме (20ммHg), при этом образовался легкий летучий порошок зеленого цвета.

(iii) Полимеризация с применением реактора непрерывного действия со слоем псевдоожижения для примера 105:

В реактор непрерывного действия со слоем псевдоожижения диаметром 45см подали этилен, п - гексен и водород. Продукт полимеризации непрерывно удаляли из реактора. Условия проведения процесса и свойства композиции приведены в таблице 1 А.

Пример 106

Для приготовления катализатора для примера 106 применяли ту же формулу и способ его получения, что и для примеров 1 -3. Однако при этом брали 10кг двуокиси кремния и количества всех других компонентов были увеличены соответственно. Полимеризацию проводили в тех же условиях реактора непрерывного действия с псевдоожиженным слоем диаметром 74см. Условия проведения реакции и свойства композиции приведены в таблице 1А.

Пример 107

Для приготовления катализатора для примера 107 применяли ту же формулу и способ его получения, что и для примера 106. Однако при этом брали 17кг двуокиси кремния и количества всех других компонентов были увеличены соответственно. Полимеризацию проводили в тех же условиях реактора непрерывного действия с псевдоожиженным слоем диаметром 74см. Условия проведения реакции и свойства композиции приведены в таблице 1А.

Сравнительные примеры А-F

Для сравнительных примеров А-F применялись выпускаемые промышленностью материалы, которые были исследованы и сравнены в одинаковых условиях с композициями примеров 1-6. Сравнительные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2						
	Сравнит.А	Сравнит.В	Сравнит.С	Сравнит. D	Сравнит.Е	Сравнит. F
Наименование Смолы	INNOVEX 7209	EXCEED 401	Novapol TD 9022	DOWEX 2056A	AFFINITY FM 1570	Enhanced PE
I(2.16),дг/мин	0,90	4,50	0,87	1,00	1,00	0,85
I(21.6)дг/мин						-
Плотность,	9200	9170	9170	9200	0915	9200
Mw			124200	113100	74700	118700
Mw/Mn	-	2,3	2,9	4,03	2,24	3,363
Ea,ккал/моль	6,82	8.47(см.стр.49)		7,28	14,1	-
C _{pf}	<1	-	<1		1<06	
M _{pf}	0,45	1,11	0,61	0,62	0,73	2,32
Пик DSC, С		116	124	122	-	-
Темп-ра, С	-	-	-	195	-	-
Сомономер	4-метил-1-	1-гексен	1 -гексен	1-октен	10-октен	1-октен
Тип Катализатора	Обычный Зиглер-Натта	бис-Ср	Обычный Зиглер-Натта	Обычный Зиглер-Натта	моно-Ср	-
Активатор						
Условия полимеризации в газовой фазе						
Общее давление, бар			-	-	-	-
Темп-ра, С			-	-	-	-
С2 давлен.бар			-	-	-	-
H2/С2давл.бар			-	-	-	-
С6/С2 давлен.			-	-	-	-
Прозводительность, кг/час			-	-	-	-

В сравнительном примере А применяют полученный газовой фазе полиэтилен Innovex 7209 производства фирмы BP Chemicals с использованием обычного катализатора Зиглер - Натта

В сравнительном примере В применяют полученный в газовой фазе полиэтилен Exxon Exceed производства фирмы Exxon Chemical с использованием металлоценового катализатора.

(Заметка: Второй образец этого вещества был замерен и было определено значение $E_a=7,53$ ккал/моль, а также значения $I_{21}=77,92$ и $I_{10}=27,92$ и, таким образом, было определено соотношение $I_{21}/I_2=17,3$ и соотношение $I_{10}/I_2=6,0$. Кроме того, критическая скорость сдвига в начале разрушения поверхностного экструзионного потока была 294 с^{-1} при напряжении сдвига $2,15 \times 10^6 \text{ дин/см}^2$ и критическая скорость сдвига в начале полного разрушения экструзионного потока была 795 с^{-1} при напряжении сдвига $3,45 \times 10^6 \text{ дин/см}^3$. Эти данные указывают на отсутствие длинноцепочечных разветвлений).

В сравнительном примере С применяют полученный в газовой фазе полиэтилен Novapol TD902 производства фирмы Novascor с использованием обычного катализатора Зиглер - Натта.

В сравнительном примере D применяют выпускаемый промышленностью полиэтилен DOWLEX 2056A производства фирмы Dow Chemical Company с применением обычного катализатора Зиглер - Натта.

В сравнительном примере E применяют выпускаемый промышленностью полиэтилен AFFINITY FM 1570 производства фирмы Dow Chemical Company с использованием геометрически ограниченного металлоценового катализатора.

В сравнительном примере F применяют модернизированный полиэтилен XU -59900-00 производства фирмы Dow Chemical Company.

Улучшенная обрабатываемость наблюдалась для композиций примеров 2а (см. примечание 5 ниже) и 3 благодаря наличию длинноцепочного разветвления в полимере. Полученный DOWLEX 2056A с применением катализатора Зиглер - Натта, не содержит длинноцепочного разветвления. Наличие длинноцепочного разветвления приводит к высокой прочности расплава, которая измеряется аппаратом Goettfert Rheotens. Данные приведены в таблице 3.

Таблица 3			
	DOWLEX™ 2056A	Пример 2а	Пример 3
Свойства смол Коэффициент плавления, дг/мин	1,0	1,1	0,91
Плотность, г/см ³	0,920	0,915	0,912
Обрабатываемость ¹			
Ток мотора, А	65	53	56
Давление, фунт/дюйм	2690	2610	2770
Усилие на шнеке	15	13	12
Устойчивость пузырьков ²			
Прочность расплава	4	9	7
Свойства герметичности ³			
Прочность шва, фунт	4,2	4,6	4,7
Клейкость в горячем сост., фунт	0,4	2,7	2,8
Прочность пленки ⁴			
Прочность к удару иголки, г	86	850	850

Примечание:

1. Gloucester Film Line, 2,5 дюймов винт, 6 дюймов барабан, 70мм зазор головки, 120дюйм/час скорость экструзии полимера.

2. Прочность расплава при температуре 190°C и скорости 120мм/с.

3. Пленка 2,6мм, прочность шва при температуре 120°C, липкость в горячем состоянии при температуре 11°C

4. Пленка 0,8мм: Иголka "В" метод: Иголka "В" метод D-1709 Американского стандартного метода испытаний.

5. Вещество примера 2а получили в тех же условиях, что и для примеров 1-3 , и в один день с примером 2, однако при меньшей плотности.

6. 1 фунт=453,592г.

7. 1 дюйм=2,54см

Полиолефиновые сополимерные композиции настоящего изобретения обладают механическими свойствами, такими как прочность к удару иголки, оптическими свойствами и теплостойкостью, намного превосходящими обычные композиции Зиглера сравнимой плотности. Они также обладают характеристиками обрабатываемости, такими как, например, прочность расплава, коэффициент текучести при формовании, которые превосходят металлоценовые продукты сравнимой плотности и коэффициента текучести, а в особо предпочтительном варианте осуществления также и обычные композиционные материалы Зиглера. Полиолефиновые сополимерные композиции также обладают тем преимуществом, что они могут быть получены с применением одного катализатора и в одном реакторе. В предпочтительном варианте осуществления материалы настоящего изобретения могут быть экструдированы через обычные полиэтиленовые экструдеры с малой мощностью, низким давлением экструзии и низкой температурой плавления по сравнению с обычными продуктами Зиглер-Натта и металлоценовыми продуктами.

Пленки и другие изделия, получаемые из полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения, обладают прочностью расплава больше 4сN, предпочтительно равной или большей 7, более предпочтительно равной или больше 9. Прочность шва желательна должна быть больше 4,2 фунтов, предпочтительно равной или больше 4,6 фунтов, более предпочтительно равной или больше 4,8 фунтов. Клейкость в горячем состоянии желательна должна быть больше 5,0 фунтов, предпочтительно равной или больше 1,0 фунтов и более предпочтительно равной или больше 2,0 фунтов. Прочность к удару иголкой желательна должна быть больше 100г, более желательна больше 200г, предпочтительно равна или больше 500г, более предпочтительно равна или больше 700г и еще более предпочтительно равна или больше 850г.

Смеси полиолефиновых сополимерных композиций с этиленовым гомополимером

Были приготовлены и исследованы смеси полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения с этиленовым гомополимером, полученные способом высокого давления в цилиндрическом аппарате. Полиолефиновые сополимерные композиции, обозначенные L022 из примера 100, и L023 из примера 101, были индивидуально смешаны с этиленовой гомополимерной смолой LDPE 5011 на уровне от 0 до 100

процентов. Ни одна из этих смол не содержала способствующих скольжению или препятствующих слипанию добавок, кроме смолы LDPE 5011, которая была стабилизирована 500 частями на миллион фенольным антиоксидантом Irganox 1076. Характеристики смол, применяемых в смесях, приведены в таблице 4.

Таблица 4			
Свойства смол			
Смола	Показат. плавл.	Плотность	Описание
L022		0,9161	Газовая фаза- существенно линейный этиленовый полимер, катализатор INSITE™
L023		0,9177	Газовая фаза- существенно линейный этиленовый полимер, катализатор INSITE™
5011		0,9220	Этиленовый гомополимер, высокое давление, Пластинчатый способ

Данные, соответствующие композициям этих смесей и несмешанных материалов, представлены для примеров от А до G в таблице 5.

Таблица 5			
Смешанная композиция			
Массовый процент смолы			
Образец	L022	L023	LDPE
A	100	0	0
B	90	0	10
C	20	0	80
D	0	0	100
E	0	100	0
F	0	95	5
G	0	20	80

Смешивание LDPE с существенно линейным полимером низкой плотности настоящего изобретения улучшают обрабатываемость материала по сравнению с несмешанной полиолефиновой сополимерной композицией настоящего изобретения благодаря увеличению количества длинноцепочных разветвлений и, как показано, за счет уменьшения тока экструдера и давления. Данные, относящиеся к обрабатываемости, приведены в таблице 6. Смеси, как показано, также улучшают оптические характеристики за счет уменьшения мутности и увеличения как прозрачности, так и глянца, по сравнению с несмешанной полиолефиновой сополимерной композицией настоящего изобретения, что следует из приведенных в таблице 7 данных.

Таблица 6					
Обрабатываемость					
Условия экструдирования					
Образец	об/мин	фунт/час	Т-ра плавлен.	Ток (амп)	Давлен(пси)
A	57,2	120	442	51	2260
B	57,6	120	442	55	2440
C	54	120	438	36	1310
D	58,6	120	434	34	990
E	58,9	117	442	54	2510
F	58,6	119	442	55	2570
G	53,8	120	438	37	1450

Таблица 7			
Оптические характеристики			
Образец	Прозрачность	Глянец	Глянец
		20 град	45 град
A	91,6	44,1	51,1
B	92,9	59,2	66,7
C	93,1	57,5	71,5
D	95,5	74,1	76,1
E	90,2	49,5	62,2
F	92,2	59,3	66
G	92,5	54,4	69,6

Для пленок, изготовленных из смесей, было отмечено усовершенствование в температурном инициировании сварного шва, на что указывало понижение температуры, необходимой для получения 2 фунтов Сварного Шва и в конечной Прочности Шва в фунтах, по сравнению с несмешанной полиолефиновой сополимерной композицией настоящего изобретения. Данные, относящиеся к этому аспекту Сварного Шва и Прочности Шва, приведены в таблице 8.

Таблица 8		
Сварной Шов / Прочность Шва		
%ЛДПЕ	Инициация сварного шва	Прочность шва, фунт
	Темпер-ра	
0	109 C	2,1
10	108 C	2,2
80	104 C	2,9
100	102 C	2,7

Поскольку уровни гомополимерной смолы LDPE были увеличены, то наблюдалось сопутствующее ухудшение прочности пленки или ее механических свойств как результат линейной природы смеси, по сравнению с несмешанной полиолефиновой сополимерной композицией настоящего изобретения. Снижение механических свойств приведено в таблице 10.

Смешивание полиолефиновой сополимерной композиции настоящего изобретения с гомополимером LDPE привело к улучшению физических свойств получаемой пленки, таких как предел прочности на растяжение, сопротивление удару иглы, предел прочности на разрыв и усилие на липкость в горячем состоянии, по сравнению с несмешанными LDPE.

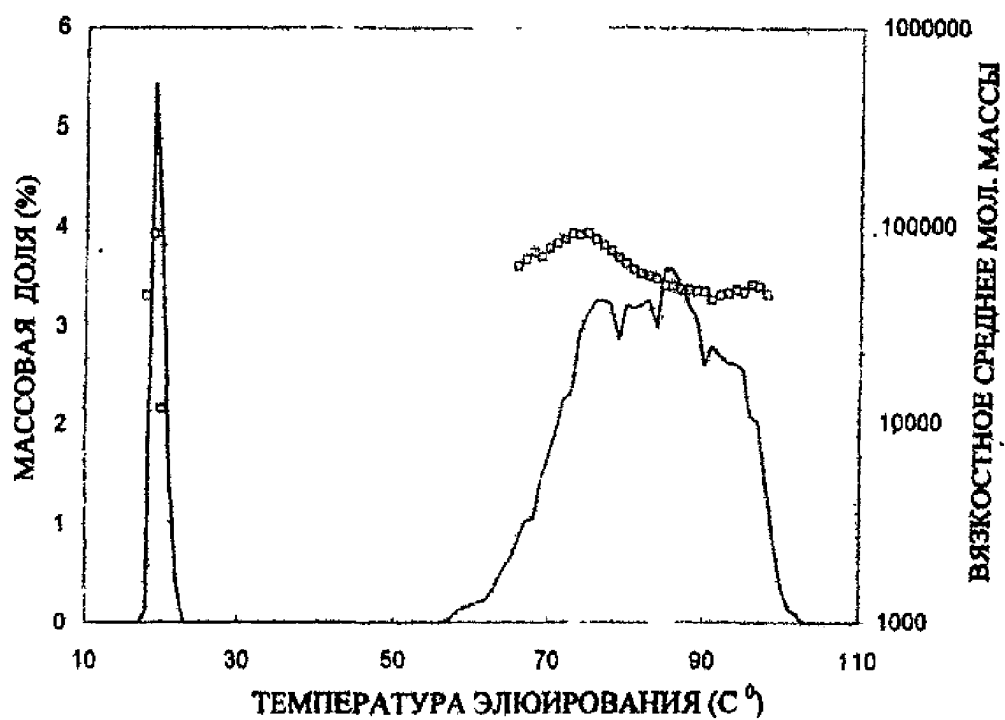
Усилие на липкость в горячем состоянии представляет собой усилие по Ньютону, необходимое для отрыва двух пленок, находящихся в полурасплавленном состоянии. Этот тест применяют для моделирования способности упаковки сохранять шов и не проливать содержимое, пока шов еще недостаточно охладился. Поскольку полиолефиновая сополимерная композиция настоящего изобретения была смешана с LDPE, то усилие на липкость в горячем состоянии увеличивалось с увеличением температурного диапазона, в котором эта липкость в горячем состоянии исследовалась. Данные приведены в таблице 9.

Таблица 9		
Липкость в горячем состоянии		
% ЛДПЕ	Усилие на липкость, N	Диапазон темп-р, C
0	3,4	35
10	3,4	25
80	1,8	15
100	1,6	10

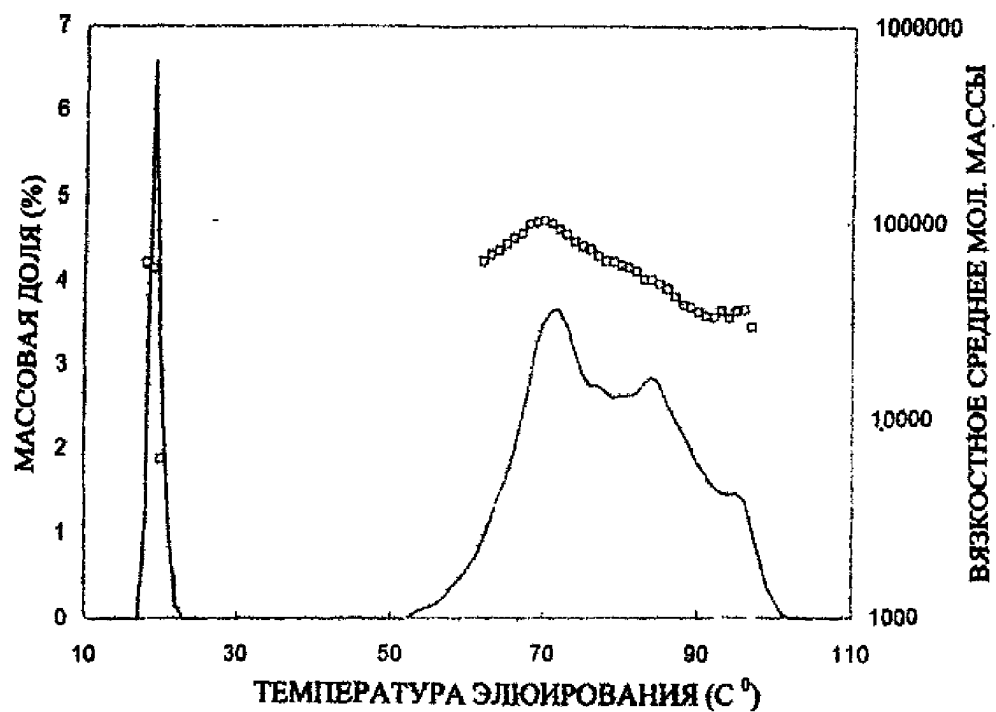
Максимально допустимый предел прочности на разрыв, будучи относительно низким для полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения, был относительно неподверженным влиянию LDPE.

Таблица 10						
Физические свойства пленки						
Образец	Описание			Предел прочности MD	Удар иглой CD	
	L022	L023	LDPE		грамм	
A	ПО	0	0	187	317	658
B	90	0	10	186	613	654
C	10	0	80	162	256	100
D	1	0	100	152	238	100
E	1	100	0	168	646	508
F	?	95	5	155	726	556
G	?	20	80	166	650	100

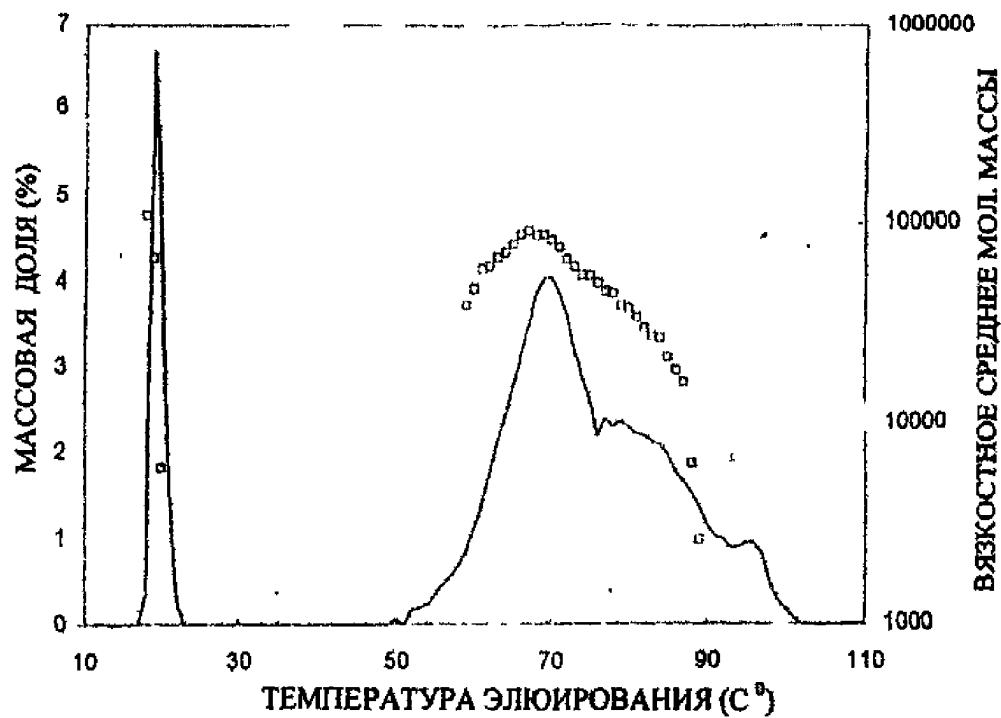
Таким образом, ясно, что несмотря на то, что до некоторой степени была достигнута высокая прочность полиолефиновых сополимерных композиций настоящего изобретения путем смешивания с гомополимером LDPE, другие свойства могли быть также затронуты. Подобным образом, несмотря на то, что некоторые свойства несмешанного гомополимера LDPE могли быть ухудшены вследствие смешения с полиолефиновой сополимерной композицией настоящего изобретения, прочность смеси была выше, чем несмешанного LDPE.



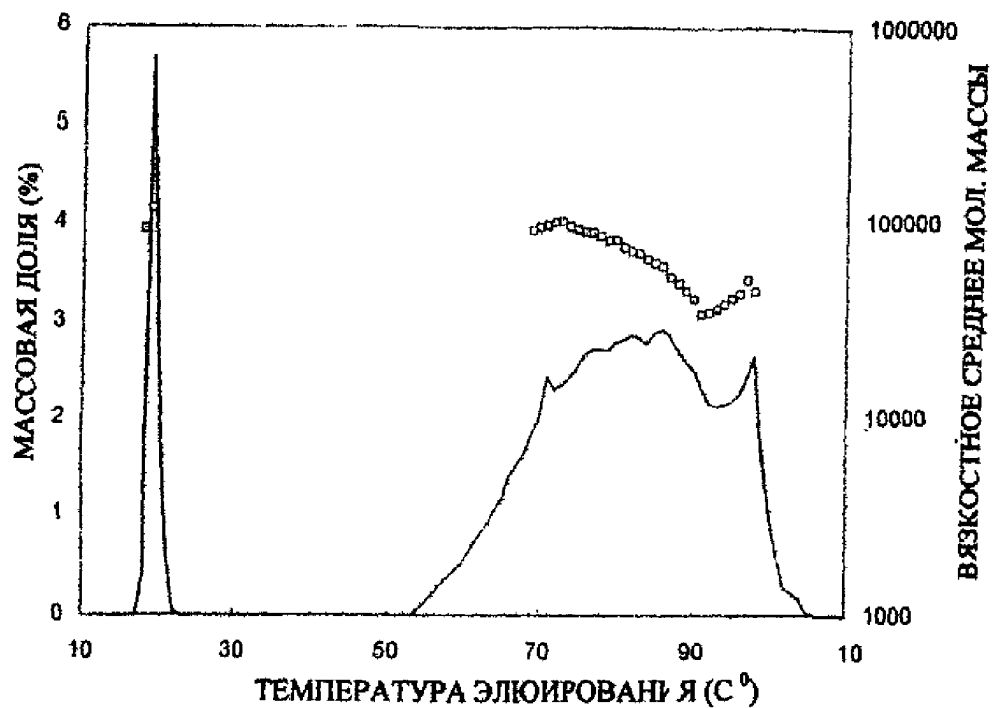
ФИГ 1.



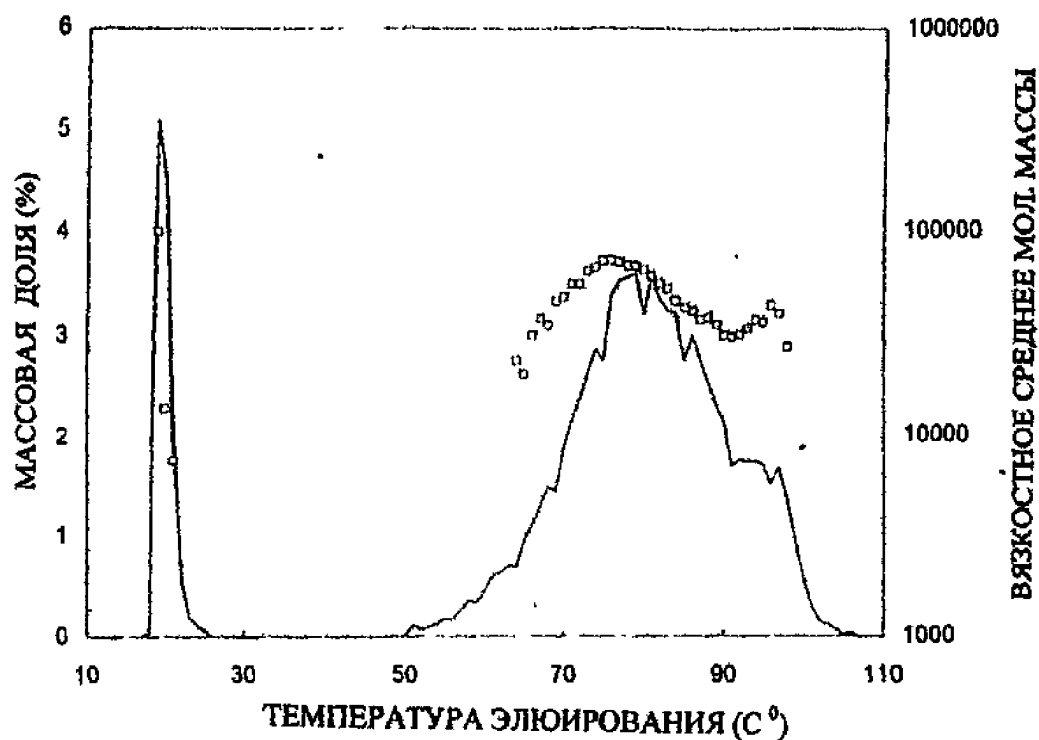
ФИГ 2.



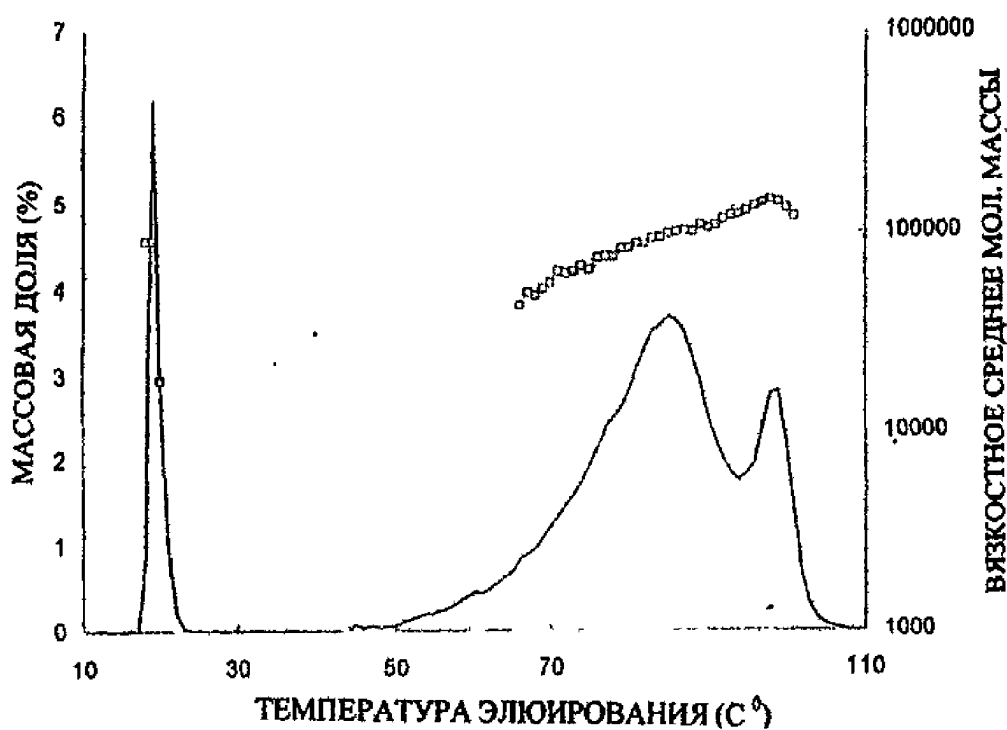
ФИГ 3.



ФИГ 4.

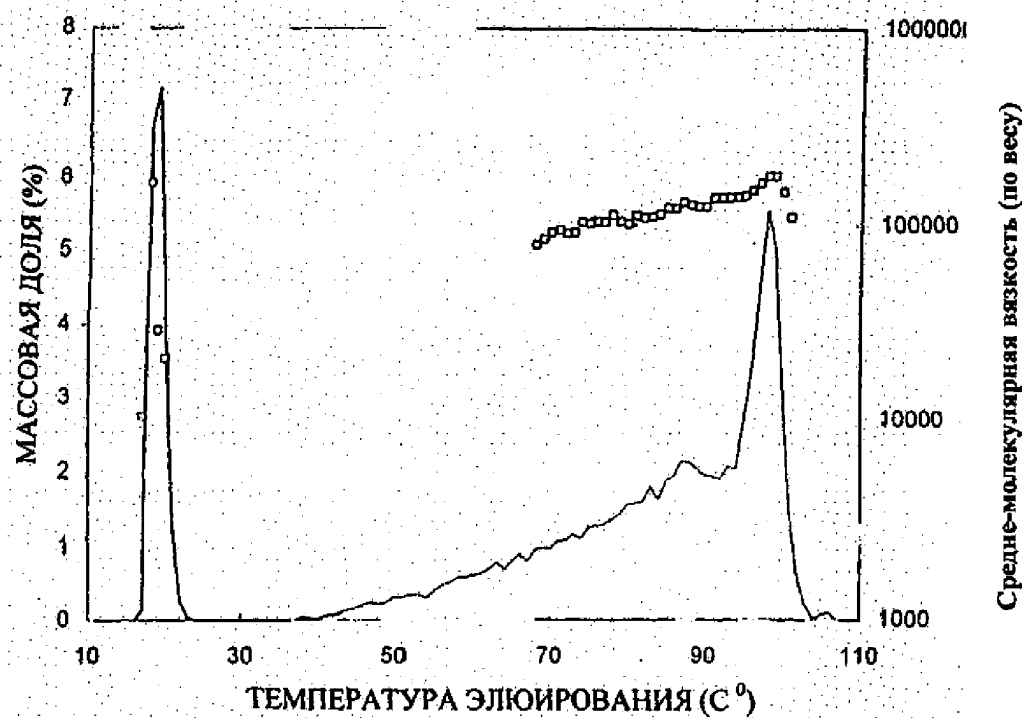


ФИГ 5.

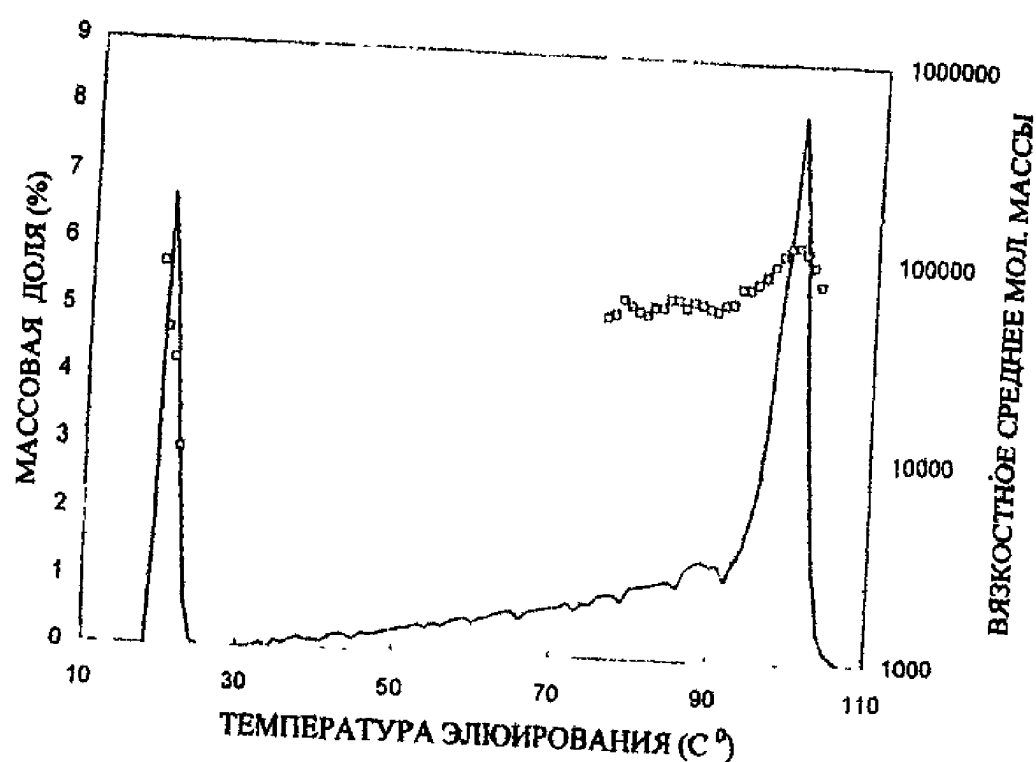


ФИГ 6.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

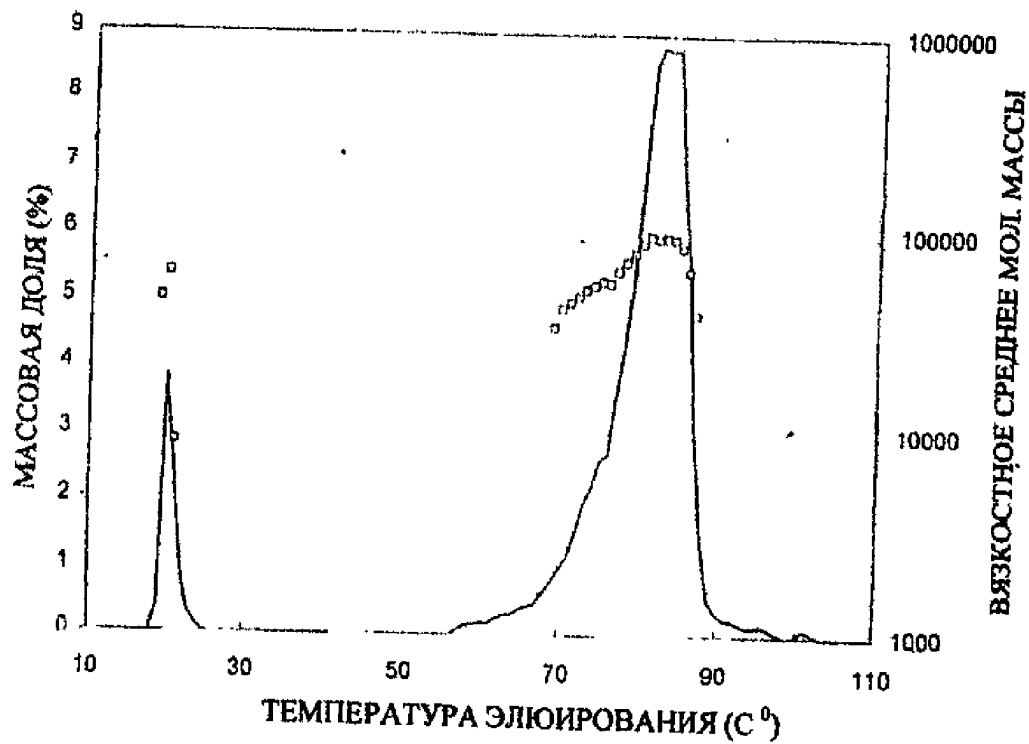


ФИГ 7.

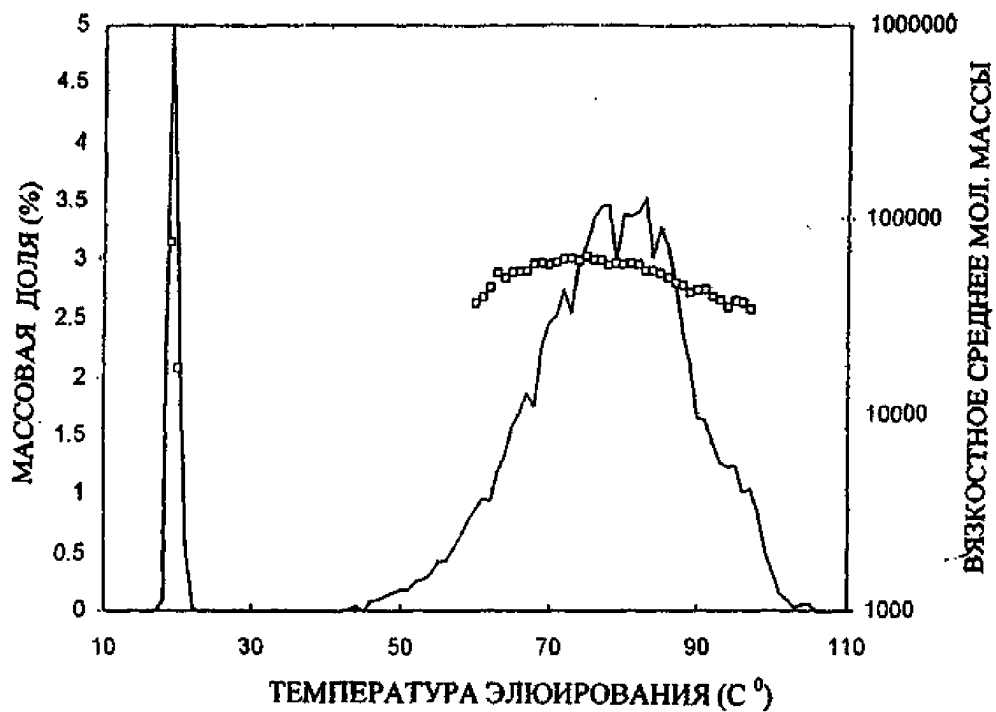


ФИГ 8.

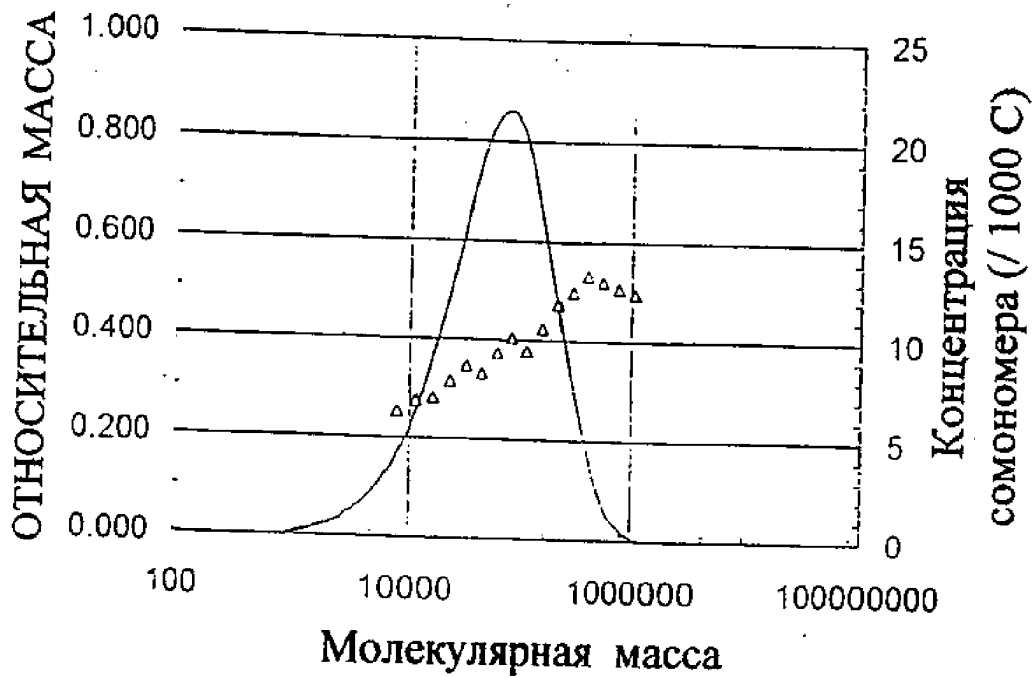
U A 6 8 3 3 1 C 2



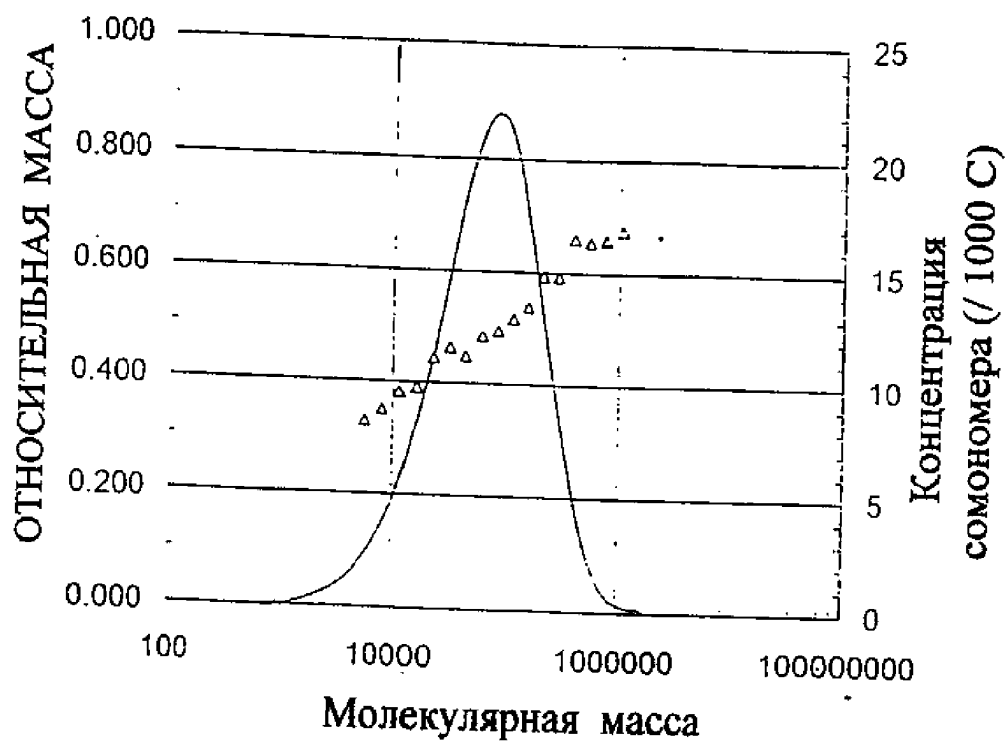
ФИГ 9.



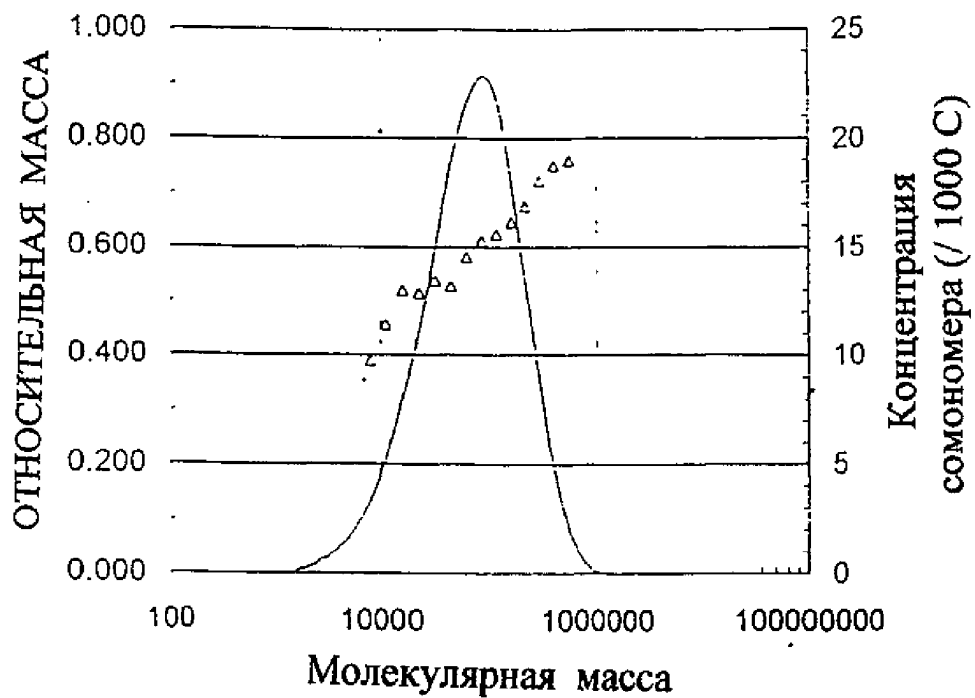
ФИГ 10.



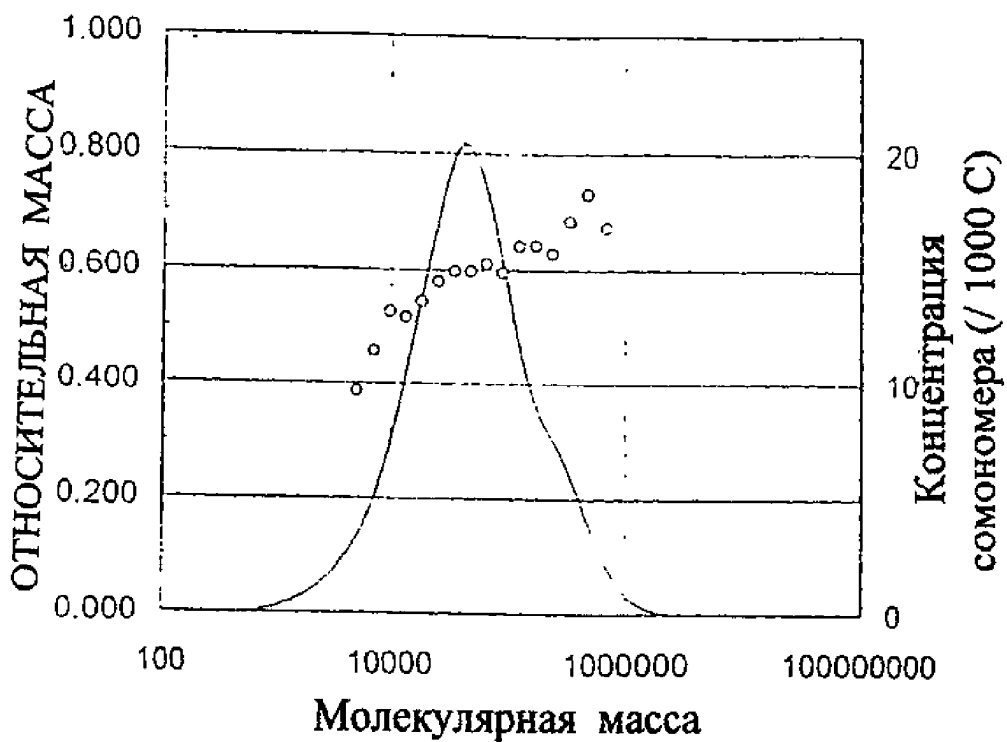
ФИГ 11.



ФИГ 12.



ФИГ 13.



ФИГ 14.

Формула винаходу

1. Полиолефиновая сополимерная композиция, полученная в процессе полимеризации α -олефинового мономера с одним или более сомономером в одном реакторе в присутствии катализатора, включающего металлоценовый комплекс, и имеющая хотя бы 0,01 длинноцепочных разветвлений на каждые 1000 атомов углерода вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой находится в тех 50% мас. композиции, которые имеют наибольшее содержание массового процента сомономера, при этом она имеет

коэффициент распределения сомономера C_{pf} равный или больше 1,10 и/или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, а коэффициент распределения сомономера C_{pf} определяется по формуле:

$$C_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i C_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j C_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где C_i - мольная доля сомомера, w_i - нормализованная массовая доля, определенная методом ГПХ/ИСПФ для n ИСПФ значений данных, превышающих среднюю молекулярную массу, C_j - мольная доля сомомера и w_j - нормализованная массовая доля, определенная методом ГПХ/ИСПФ для m ИСПФ точек данных ниже средней молекулярной массы, где для вычисления C_{pf} используются только те массовые доли w_i или w_j , которые имеют ассоциированное содержание мольных долей сомомера и значения n и m больше или равны 3, и где коэффициент распределения молекулярных масс M_{pf} определяется по формуле:

$$M_{pf} = \frac{\left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\left(\frac{\sum_{j=1}^m w_j M_j}{\sum_{j=1}^m w_j} \right)},$$

где M_i - вязкостная средняя молекулярная масса и w_i - нормализованная массовая доля, определенная методом АФЭВТ-ПК для n значений данных во фракциях ниже медианы температуры элюирования, M_j - вязкостная средняя молекулярная масса и w_j - нормализованная массовая доля, определенная методом АФЭВТ-ПК для m значений данных во фракциях выше средней температуры элюирования, где для вычисления M_{pf} берут только те массовые доли w_i или w_j , которые имеют ассоциированные вязкостные молекулярные массы больше, чем ноль, и m и n которых больше или равны 3.

2. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что плотность композиции находится в диапазоне 0,87 - 0,96 г/см³.

3. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что коэффициент плавления I_2 находится в диапазоне от 0,01 до 150.

4. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что композиция имеет I_{21}/I_2 равное или больше 24.

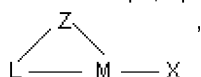
5. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что M_w/M_n находится в диапазоне от 2,0 до 10.

6. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что олефиновым сополимером является пропен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1,7-октадиен, 1,5-гексадиен, 1,4-пентадиен, 1,9-декадиен, этилиденнорборнен, стирен и их смеси.

7. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она содержит в полимеризованной форме от 0,01 до 99,99% мольных этилена в качестве мономера и от 99,99 до 0,01% мольных одного или более олефиновых сомономеров.

8. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она содержит в полимеризованной форме от 0,01 до 99,99% мольных пропилена в качестве мономера и от 99,99 до 0,01% мольных одного или более олефиновых сомономеров.

9. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она получена в присутствии катализатора, представляющего собой металлоценовый комплекс формулы:



где M - титан или цирконий в +2 состоянии формального окисления;

L - группа, содержащая циклическую делокализованную анионную π -систему, через которую группа связана с M и которая также связана с Z ;

Z - часть, связанная с M посредством σ -связи, содержащая бор и элементы группы 14 периодической

системы химических элементов, а также элементы, выбранные из группы: азот, фосфор, сера и кислород, при этом указанная часть имеет до 60 неводородных атомов; и

X - нейтральный сопряженный или несопряженный диен, необязательно замещенный одной или более группами, выбранными из гидрокарбиловой или триметилсилиловой групп, при этом X имеет до 40 углеродных атомов и образует π -комплекс с M.

10. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она получена в присутствии катализатора, включающего один металлоценовый комплекс.

11. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что ее получают в непрерывном процессе, проводимом в одном реакторе в газовой фазе.

12. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что ее получают в реакционной зоне реактора, имеющей температуру 60°C и выше.

13. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что ее получают в реакционной зоне реактора, имеющей температуру 70°C и выше.

14. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в ней короткоцепочное распределение является мультимодальным или распределение молекулярной массы является мультимодальным.

15. Полиолефиновая сополимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что имеет плотность в диапазоне от около 0,910 до около 0,925 г/см³, молярное соотношение сомономер/мономер меньше 0,02, молярное соотношение водород/мономер меньше 0,02, и которую получают в реакторе, температура реакционной зоны которого равна 70°C или выше.

16. Способ полимеризации α -олефинового мономера с одним или более олефиновым сомономером в присутствии металлоценового катализатора в одном реакторе, при этом получают композицию, имеющую длинноцепочные разветвления вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой расположен в тех 50% мас. композиции, которые имеют наивысшее содержание массового процента сомономера, который имеет коэффициент распределения сомономера C_{pf} равный или больше 1,10 и/или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, а коэффициент распределения сомономера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} , как определено в п.1.

17. Способ полимеризации α -олефинового мономера с одним или более олефиновым сомономером в присутствии катализатора, представляющего собой бис-Ср металлоценовый комплекс, в одном реакторе, при этом получают композицию, имеющую коэффициент распределения сополимера C_{pf} равный или больше 1,10 и/или коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} равный или больше 1,15, где коэффициент распределения сомономера C_{pf} и коэффициент распределения молекулярной массы M_{pf} определены в п. 1.

18. Органометаллический катализатор полимеризации, пригодный для непрерывного процесса полимеризации в газовой фазе, для сополимеризации 1-гексена и этилена в молярном соотношении 0,02 или меньше при температуре около 70°C и давлении этилена около 8 бар, в результате чего получают полиолефиновую сополимерную композицию, имеющую плотность 0,918 г/см³, при этом композиция имеет длинноцепочные разветвления вдоль главной цепи полимера или молекулярную массу, максимум которой расположен в тех 50% мас. композиции, которые имеют наивысшее содержание массового процента сомономера или имеет длинноцепочные разветвления вдоль главной цепи полимера и молекулярную массу, максимум которой расположен в тех 50% мас. композиции, которые имеют наивысшее содержание массового процента сомономера.

19. Пленка или другое промышленное изделие, полученное из полиолефиновой сополимерной композиции по п. 1, которое имеет прочность расплава больше 4 сN, или которое имеет прочность шва больше 1,9 кг, или которое имеет клейкость в горячем состоянии больше 0,23 кг, или которое имеет прочность к удару иглой больше 100 г.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2004, N 8, 15.08.2004. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.