



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ(21), (22) Заявка: **2008127854/04**, 07.12.2006(30) Конвенционный приоритет:
09.12.2005 US 60/749,308(43) Дата публикации заявки: **20.01.2010** Бюл. № 2(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **09.07.2008**(86) Заявка РСТ:
US 2006/061761 (07.12.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2007/067965 (14.06.2007)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364**

(71) Заявитель(и):
ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(72) Автор(ы):
**ХАСТЭД Филипп Д. (US),
КУЛМАН Роджер Л. (US),
ФРОУЭС Роберт Д. Дж. (US),
ВЕНЦЕЛ Тимоти Т. (US),
КОУЛТЕР Джозеф Н. Ш. (US)**

**(54) СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В
ЭТИЛЕН/АЛЬФА-ОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ****(57) Формула изобретения**

1. Способ регулирования молекулярно-массового распределения при получении композиции этилен/ α -олефинового сополимера, включающий:

(а) выбор, по меньшей мере, одного подходящего пре-катализатора, содержащего, по меньшей мере, одну металл-арильную или металл-гидрокарбильную связь, где каждая молекула пре-катализатора по существу идентична каждой другой молекуле пре-катализатора;

(b) осуществление контакта этилена, по меньшей мере, одного α -олефина и упомянутого подходящего пре-катализатора;

(c) активирование пре-катализатора, и

(d) образование композиции этилен/ α -олефинового сополимера в условиях непрерывной реакции полимеризации, где упомянутые условия включают соотношение мономеров, которое отличается от изначального соотношения мономеров при активировании пре-катализатора;

с получением композиции этилен/ α -олефинового сополимера с молекулярно-массовым распределением, определяемым мольными долями (f) двух или более (n) мономеров, так чтобы мольная доля мономера m была определена как:

$$f_m = \frac{[\text{Мономер}_m]}{\sum_{i=1}^n [\text{Мономер}_i]}$$

2. Способ по п.1, который дополнительно включает применение пре-катализатора, содержащего лиганд, и прерывание реакционных условий посредством гашения катализатора.

3. Способ по п.2, где в продуктах гашения катализатора может быть обнаружен лигандный фрагмент с присоединенным олефином.

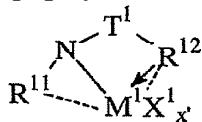
4. Способ по п.1, где реакционные условия включают, по меньшей мере, один другой катализатор, отличающийся от пре-катализатора.

5. Способ по п.4, где один из катализаторов, отличающихся от пре-катализатора, представляет собой цинк.

6. Способ по п.1, где реакционные условия дополнительно включают, по меньшей мере, один агент для переноса заряда.

7. Способ по п.6, где агент для переноса заряда представляет собой диэтилцинк.

8. Способ по п.1, где подходящий пре-катализатор выбирают из группы, состоящей из гидрокарбиламин-замещенных гетероарильных соединений, соответствующих формуле:



в которой R¹¹ выбирают из алкила, циклоалкила, гетероалкила, циклогетероалкила, арила и их замещенных производных, содержащих от 1 до 30 атомов, не считая атомы водорода, или их двухвалентного производного;

T¹ представляет собой двухвалентную мостиковую группу из 1-41 атома, не считая атомов водорода; и

R¹² представляет собой C₅₋₂₀ гетероарильную группу, содержащую функциональные группы основания Льюиса;

M¹ включает гафний или другой металл Группы 4;

X¹ представляет собой анионную, нейтральную или дианионную лигандную группу;

x' представляет собой число от 0 до 5, указывающее число таких групп X¹; и

связи, необязательные связи и электроно-донорные взаимодействия изображены линиями, штриховыми линиями и стрелками соответственно, или из их смеси, в контакте с подходящим со-катализатором.

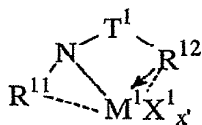
9. Способ по п.1, где композицию этилен/α-олефинового сополимера получают в единственном полимеризационном реакторе.

10. Способ по п.1, где композицию этилен/α-олефинового сополимера получают, используя

N-

(2,6-ди(1-метилэтил)фенил)амидо)(2-изопропилфенил)(α-нафталин-2-диил(6-пиридин-2-диил)метан)]гафнийдиметил.

11. Композиция, содержащая композицию этилен/α-олефинового сополимера с мульти-модальным молекулярно-массовым распределением и одну или несколько молекул, имеющих молекулярную массу, равную приблизительно ((молекулярная масса арильного или гидрокарбильного лиганда пре-катализатора)+28+14 □ X), где X представляет собой целое число от нуля до 10, и, где упомянутый пре-катализатор выбирают из группы, состоящей из гидрокарбиламин-замещенных гетероарильных соединений, соответствующих формуле:



в которой R^{11} выбирают из алкила, циклоалкила, гетероалкила, циклогетероалкила, арила и их замещенных производных, содержащих от 1 до 30 атомов, не считая атомов водорода, или их двухвалентного производного;

T^1 представляет собой двухвалентную мостиковую группу с 1-41 атомом, не считая атомов водорода; и

R^{12} представляет собой C_{5-20} гетероарильную группу, содержащую функциональные группы типа основания Льюиса;

M^1 включает гафний или другой металл Группы 4;

X^1 представляет собой анионную, нейтральную или дианионную лигандную группу;

x' представляет собой число от 0 до 5, указывающее число таких групп X^1 ; и

связи, необязательные связи и электроно-донорные взаимодействия изображены линиями, штриховыми линиями и стрелками соответственно, или из их смеси, в контакте с со-катализатором, и, где упомянутая молекулярная масса арильного или гидрокарбильного лиганда пре-катализатора равна формульной массе упомянутого пре-катализатора минус формульная масса M^1 минус (произведение x' и массы по формуле X^1) минус x' плюс четыре.

12. Композиция по п.11, где низкомолекулярная часть упомянутой композиции этилен/ α -олефинового сополимера имеет более высокую плотность, чем высокомолекулярная часть упомянутой композиции этилен/ α -олефинового сополимера.

13. Способ по п.1, где этилен/ α -олефиновый сополимер

(а) имеет M_w/M_n от приблизительно 1,7 до приблизительно 3,5, по меньшей мере, одну температуру плавления T_m , в градусах Цельсия, и плотность d , в грамм/кубический сантиметр, такие, что численные значения T_m и d соответствуют зависимости:

$$T_m \geq 858,91 - 1825,3(d) + 1112,8(d)^2; \text{ или}$$

(б) имеет M_w/M_n от приблизительно 1,7 до приблизительно 3,5, и характеризуется теплотой плавления ΔH в Дж/г, и дельтой температур ΔT , в градусах Цельсия, определяемой как разность температур между самым высоким пиком, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), и самым высоким пиком, полученным методом фракционирования кристаллизацией (CRYSTAF), где численные значения ΔT и ΔH имеют следующие зависимости:

$$\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81 \text{ для } \Delta H \text{ больше нуля и вплоть до } 130 \text{ Дж/г,}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C для } \Delta H \text{ более, чем } 130 \text{ Дж/г,}$$

где пик, полученный методом CRYSTAF, определяют, используя, по меньшей мере, 5% кумулятивного полимера, и, если менее 5% полимера имеет идентифицируемый пик, получаемый методом CRYSTAF, тогда температура фракционирования методом CRYSTAF составляет 30°C ; или

(с) характеризуется упругим восстановлением Re , выраженным в процентах при деформации в 300% и в 1 цикле, при измерении на сформованной под давлением пленке из этилен/альфа-олефинового сополимера, и имеет плотность, d , в грамм/кубический сантиметр, где численные значения Re и d удовлетворяют следующей зависимости в том случае, когда этилен/альфа-олефиновый сополимер в основном не содержит сшитой фазы:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ или}$$

(d) имеет молекулярную фракцию, которая элюирует при температуре от 40 до

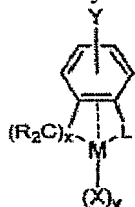
130°C при фракционировании с использованием метода фракционирования элюированием при повышении температуры (TREF), отличающуюся тем, что фракция имеет молярное содержание сомономера, по меньшей мере, на 5% больше, чем молярное содержание сомономера фракции сравнимого статистического сополимера этилена, элюирующей в том же самом диапазоне температур, где упомянутый сравнимый статистический сополимер этилена имеет идентичный(ые) сомономер(ы) и имеет индекс расплава, плотность и молярное содержание сомономера (в расчете на весь полимер) в пределах 10% отклонения относительно индекса расплава, плотности и молярного содержания сомономера для этилен/альфа-олефинового сополимера; или

(е) имеет динамический модуль упругости при 25°C, G' (25°C), и динамический модуль упругости при 100°C, G' (100°C), где отношение $G'(25^\circ\text{C})$ к $G'(100^\circ\text{C})$ находится в диапазоне приблизительно 1:1 - приблизительно 9:1; или

(f) имеет средний индекс блочности более чем нуль и вплоть до приблизительно 1,0, и молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , более, чем приблизительно 1,3; или

(g) имеет, по меньшей мере, одну молекулярную фракцию, которая элюирует при температуре от 40 до 130°C при фракционировании с использованием метода фракционирования элюированием при повышении температуры (TREF), отличающийся тем, что фракция имеет индекс блочности, по меньшей мере, 0,5 и вплоть до приблизительно 1.

14. Способ по п.1, где способ включает применение каталитического количества молекулы, имеющей структуру:



где M = металл группы 2-8 в качестве нейтрального или заряженного фрагмента;

Y = любой заместитель, включающий конденсированные кольца;

L = пиридил; пиридиламид или любая другая группа, способная быть лигандом;

X = алкил, арил, замещенный алкил, водород или гидридный, галогенидный или другой анионный фрагмент;

y = целое число от 0 до высшей валентности M;

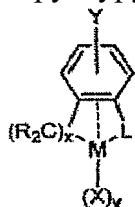
R = алкил, арил, галогеналкил, галогенарил, водород;

x=1-6;

штриховая линия=необязательная связь; и

X и $(\text{CR}_2)_x$ могут быть присоединенными к кольцу или могут быть частью кольца.

15. Композиция, содержащая каталитическое количество молекулы, имеющей структуру:



где M = металл группы 2-8;

Y = любой заместитель, включающий конденсированные кольца;

L = пиридил; пиридиламид или любая другая группа, способная быть лигандом;

X = алкил, арил, замещенный алкил, водород или гидридный, галогенидный или другой анионный фрагмент;

y = целое число от 0 до высшей валентности M;

R = алкил, арил, галогеналкил, галогенарил, водород;

x=2-6;

штриховая линия = необязательная связь; и

X и $(CR_2)_x$ могут быть присоединенными к кольцу или могут быть частью кольца.

16. Композиция по п.15, дополнительно содержащая этилен.

17. Композиция по п.15, дополнительно содержащая α -олефин.

18. Композиция по п.15, дополнительно содержащая этилен и α -олефин.

RU 2008127854 A

RU 2008127854 A