



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010129830/04, 27.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
19.12.2007 EP 07024592.3

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2012 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2236420 C2, 20.09.2004. RU 2005122818 A, 20.01.2006. WO 94/03509 A1, 17.02.1994. WO 2006063826 A1, 22.06.2006. WO 2004056482 A1, 08.07.2004. WO 2004020479 A2, 11.03.2004. EP 1541599 A2, 15.06.2005. SU 975725 A1, 23.11.1982.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 19.07.2010

(86) Заявка РСТ:  
EP 2008/010049 (27.11.2008)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2009/080174 (02.07.2009)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**ФАНТИНЕЛЬ Фабиана (DE),  
МИХАН Шахрам (DE),  
КАМУРАТИ Изабелла (IT)**

(73) Патентообладатель(и):

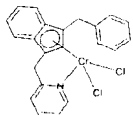
**БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)****(54) ЭТИЛЕНОВЫЕ ТЕРПОЛИМЕРЫ**

(57) Реферат:

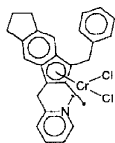
Настоящее изобретение относится к сополимерам этилена и способу их получения. Описан сополимер этилена и, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода, и, по меньшей мере, одного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода, причем  $n$  принимает значения от 4 до 13, где сополимер содержит от 60 до 80% масс. этилена и суммарно от 20 до 40% масс.

указанного первого и второго  $C_3-C_{13}$ -сомономера, и где сополимер имеет полидисперсность  $M_w/M_n$ , равную или ниже, чем 3,5, и плотность от 0,855 до 0,880 г/см<sup>3</sup>, где сополимер получен способом, включающим следующие стадии: получения каталитической системы, содержащей катализатор, содержащий комплекс переходного металла, способный образовывать указанный сополимер этилена, производящий при этом указанный, по меньшей мере, один второй  $\alpha$ -

олефиновый сомономер из этилена, где указанная каталитическая система содержит катализатор, содержащий комплекс хрома, где катализатор содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы:

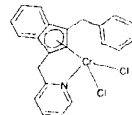


и/или формулы

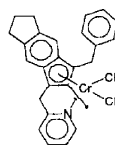


и введения этилена и указанного, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера на стадию полимеризации в присутствии указанной каталитической системы. Также описан способ сополимеризации этилена и, по меньшей мере, первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода, и второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода, причем  $n$  принимает значения от 4 до 13, включающий стадии получения каталитической системы, содержащей катализатор, содержащий комплекс переходного металла, способный образовывать указанный сополимер этилена, производящий

при этом указанный, по меньшей мере, один второй  $\alpha$ -олефиновый сомономер из этилена, где указанная каталитическая система содержит катализатор, содержащий комплекс хрома, и введения этилена и указанного, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера на стадию полимеризации в присутствии указанной каталитической системы, где катализатор содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы:



и/или формулы



Также описан сополимер, полученный указанным выше способом. Технический результат - получение сополимера этилена, имеющего узкое молекулярно-массовое распределение и кристалличность, который может быть получен в одну стадию во время реакции полимеризации, с исключением проблем липкости как в реакторе, так и при необязательных дополнительных переработках. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 3 табл., 4 прим.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 4/69* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010129830/04, 27.11.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**27.11.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**19.12.2007 EP 07024592.3**

(43) Application published: **27.01.2012 Bull. 3**

(45) Date of publication: **27.09.2013 Bull. 27**

(85) Commencement of national phase: **19.07.2010**

(86) PCT application:  
**EP 2008/010049 (27.11.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2009/080174 (02.07.2009)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**FANTINEL' Fabiana (DE),  
MIKhaN Shakhram (DE),  
KAMURATI Izabella (IT)**

(73) Proprietor(s):

**BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**

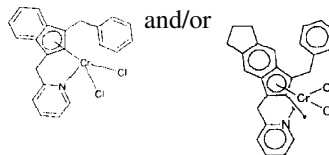
(54) **ETHYLENE TERPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to ethylene copolymers and a method for production thereof. Described is a copolymer of ethylene and at least a first  $\alpha$ -olefin comonomer having  $n$  carbon atoms and at least a second  $\alpha$ -olefin comonomer having  $(n-1)$  carbon atoms, wherein  $n$  assumes values from 4 to 13, where the copolymer contains 60 to 80 wt % ethylene and a total of 20 to 40 wt % said first and second  $C_3$ - $C_{13}$ -comonomers, and where the copolymer has polydispersity  $M_w/M_n$  equal to less than 3.5, and density from 0.855 to 0.880 g/cm<sup>3</sup>, where the copolymer is obtained using a method comprising the following steps: obtaining a catalyst system containing a catalyst which contains a transition metal complex capable for forming said ethylene copolymer, which produces said at least second  $\alpha$ -olefin comonomer from ethylene, where

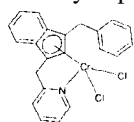
said catalyst system contains a catalyst which contains chromium complex, where the catalyst contains a monocyclopentadienyl complex of formula:



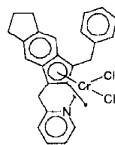
and/or and feeding

the ethylene and said at least second  $\alpha$ -olefin comonomer to a polymerisation step in the presence of said catalyst system. Also described is a method for copolymerisation of ethylene and at least a first  $\alpha$ -olefin comonomer having  $n$  carbon atoms and a second  $\alpha$ -olefin comonomer having  $(n-1)$  carbon atoms, wherein  $n$  assumes values from 4 to 13, comprising steps of obtaining a catalyst system containing a catalyst which contains a transition metal complex capable of forming said ethylene copolymer, which produces at least the second  $\alpha$ -olefin comonomer from ethylene, where said

catalyst system contains a catalyst which contains a chromium complex, and feeding the ethylene and said at least first  $\alpha$ -olefin comonomer to the polymerisation step in the presence of said catalyst system, where the catalyst contains a monocyclopentadienyl complex of formula:



and/or



. Described also is a

copolymer obtained using said method.

EFFECT: obtaining an ethylene copolymer having a narrow molecular weight distribution and crystallinity, which can be obtained in a single step during a polymerisation reaction, while excluding problems of stickiness, both in the reactor and during optional further processing.

7 cl, 3 tbl, 4 ex

R U 2 4 9 4 1 1 2 C 2

R U 2 4 9 4 1 1 2 C 2

Область техники

Настоящее изобретение относится к этиленовым полимерам, в частности к этиленовым сополимерам, более предпочтительно, но не исключительно, к эластомерным этиленовым сополимерам, а также к способу получения таких этиленовых сополимеров.

В настоящем описании и в приведенной ниже формуле изобретения, если не указано особо, определение «полимер» используется для обозначения как гомополимера, то есть, полимера, содержащего повторяющиеся мономерные звенья, полученные из одинаковых типов мономеров, и сополимера, то есть, полимера, содержащего повторяющиеся мономерные звенья, полученные, по меньшей мере, из двух разных типов мономеров, и в этом случае можно сослаться на бинарный сополимер, на терполимер и т.д. в зависимости от числа присутствующих мономеров разных типов.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к этиленовым терполимерам, то есть, к сополимерам, содержащим повторяющиеся этиленовые звенья и, по меньшей мере, два дополнительных сомономера разных типов, отличных от этилена, а именно: по меньшей мере, один первый  $\alpha$ -олефиновый сомономер и, по меньшей мере, один второй  $\alpha$ -олефиновый сомономер.

Аналогично, если не оговорено специально, в настоящем описании и в приведенной ниже формуле изобретения определение «полиэтилен» используется для обозначения как этиленового гомополимера, так и сополимера этилена и, по меньшей мере, еще одного сомономера.

В настоящем описании и в приведенной ниже формуле изобретения выражение «эластомерный этиленовый сополимер» используется для обозначения сополимера этилена и, по меньшей мере, одного другого сомономера, имеющего плотность, равную или ниже чем  $0,905 \text{ г/см}^3$ , и температуру стеклования,  $T_{\text{ст}}$ , равную или ниже чем  $-30^\circ\text{C}$ ; где плотность и температуру стеклования измеряют так, как описано более детально в подробном описании предпочтительных вариантов осуществления изобретения.

В случае настоящего описания и формулы изобретения, приведенной далее, за исключением специально оговоренных случаев, все числа, выражающие значения, количества, проценты и т.д., следует понимать как скорректированные во всех случаях определением «приблизительно». Кроме того, все интервалы включают любую комбинацию раскрытых максимальных и минимальных точек и включают любые промежуточные интервалы в них, которые могут быть или могут не быть конкретно перечислены.

Предшествующий уровень техники

Сополимеры этилена с другими мономерами составляют значительную долю производства олефиновых полимеров. Хотя большое число этиленовых полимеров являются термопластиками, существует растущая потребность в пластомерных и эластомерных термопластичных олефиновых полимерах. Сополимеры этилена с более высокими олефиновыми мономерами, то есть,  $C_4$  или более высокими, хорошо известны и используются в данной области техники. Среди них находятся линейные полиэтилены низкой плотности, которые обычно производятся как сополимеры этилена с 1-бутеном или 1-октеном с использованием традиционных каталитических систем Циглера-Натта. Такие материалы, как правило, имеют относительно широкое молекулярно-массовое распределение, то есть, относительно высокое значение полидисперсности, обычно больше чем 4, и широкие композиционные распределения, то есть, концентрацию разветвлений, заметно меняющуюся по длине молекулы и от

молекулы к молекуле.

Некоторые из этилен-С<sub>4</sub>-сополимеров или сополимеров этилена с более высокими мономерами находят применение в качестве эластомеров. В целом существует три семейства эластомеров, изготовленных из таких сополимеров.

Первый класс представлен этилен-пропиленовыми сополимерами (EPR), которые являются насыщенными соединениями с низкой кристалличностью, требующими вулканизации с помощью свободно-радикальных инициаторов для достижения адекватных эластичных свойств.

В настоящем описании и в приведенной ниже формуле изобретения сополимер низкой кристалличности имеет энтальпию плавления ( $\Delta H_f$ ) менее чем 30 Дж/г, предпочтительно менее чем приблизительно 20 Дж/г, где энтальпию плавления измеряют с помощью методики ДСК, которая описана более детально в подробном описании предпочтительных вариантов осуществления.

Второй класс эластомеров представлен этилен-пропиленовыми терполимерами (EPDM), также низкой кристалличности, которые содержат небольшое количество несопряженного диена, такого как этилиденнорборнен. Остаточная ненасыщенность, обеспечиваемая диеновым терполимером, позволяет проводить вулканизацию серой, что приводит впоследствии к эластомерным свойствам.

Еще один третий класс представлен этилен-альфа-олефиновыми сополимерами с узким композиционным распределением, которые обладают эластомерными свойствами даже в отсутствие вулканизации. Сополимеры предшествующего уровня техники этого типа могут быть получены с помощью металлоценовых каталитических систем. Патентная заявка PCT WO 93/08221 (Dow) описывает класс по существу линейных полиолефиновых сополимерных эластомеров с узким композиционным распределением. Их производят с помощью каталитических систем с закрепленной геометрией, например, которые описаны в документах США 5272236 и США 5427807, и имеют узкие полидисперсности, узкие композиционные распределения и интервалы температуры плавления, соответствующие статистическим сополимерам.

Типичными примерами таких известных сополимеров, имеющих узкое композиционное распределение, являются этилен/1-бутеновые сополимеры, продаваемые как Exact<sup>TM</sup> (Exxon Chemical), этилен/1-октеновые сополимеры, продаваемые как Engage<sup>TM</sup> (Dow Chemical), этилен/1-бутеновые сополимеры, продаваемые как ENR<sup>TM</sup> (Dow Chemical), и этилен/1-октеновые сополимеры, продаваемые как TAFMER<sup>TM</sup> (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.).

Одним из основных недостатков такого третьего класса эластомеров является относительно высокий процент сомономеров, который должен быть добавлен к этиленовым мономерам в процессе полимеризации, чтобы получить желаемые уровни низкой кристалличности, низкую плотность и низкую температуру стеклования,  $T_{ст}$ , которые необходимы для оптимальной эластомерной характеристики конечного полимера. Относительно высокий процент сомономеров, в свою очередь, как правило, приводит к нежелательному увеличению липкости сополимера.

При попытке, по меньшей мере, частично преодолеть этот недостаток, разработаны олефиновые композиции, изготавливаемые путем смешения этиленового сополимера с другим полимером, например, полипропиленом. Однако смешение является нежелательной дополнительной стадией в процессе производства после стадии полимеризации.

Суть изобретения

Ввиду вышесказанного, понятна необходимость разработки в рамках группы

этиленовых сополимеров, имеющих узкое молекулярное распределение, нового этиленового сополимера, имеющего желаемые уровни низкой плотности и предпочтительно predetermined температуру стеклования,  $T_{ст}$ , приемлемую для обеспечения улучшенных эластомерных свойств, который может быть получен в одну стадию во время реакции полимеризации, исключив, таким образом, стадию смешения после стадии полимеризации.

В настоящем описании и в прилагаемой формуле изобретения молекулярно-массовое распределение полимера будет считаться узким, если полидисперсность  $M_w/M_n$  равна или меньше чем 3,5, предпочтительно меньше чем 3, где  $M_w$  представляет собой средневесовую молекулярную массу, а  $M_n$  представляет собой среднечисленную молекулярную массу.

Ввиду вышесказанного, техническая проблема, которая лежит в основе настоящего изобретения, может заключаться в разработке этиленовых сополимеров, имеющих узкое молекулярное распределение и кристалличность, ниже predetermined уровня, которые могут быть получены в одну стадию во время реакции полимеризации, что позволяет исключить стадию смешения после стадии полимеризации, и при этом гарантировать достаточную способность к переработке, в особенности с точки зрения исключения проблем липкости как в реакторе, так и при необязательных дополнительных переработках, предусмотренных по технологической линии после реактора, таких как, например, стадия гранулирования.

Неожиданно установлено, что этиленовый сополимер, имеющий узкое молекулярное распределение и кристалличность, ниже predetermined значения, может быть получен путем полимеризации этилена и, по меньшей мере, одного первого альфа-олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода, в присутствии каталитической системы, которая способна производить, по меньшей мере, один второй альфа-олефиновый сомономер, имеющий  $(n-1)$  атомов углерода.

Другими словами, установлено, что можно получать этиленовый сополимер общей формулы  $C_2C_{(n-1)}C_n$ , то есть, этиленовый терполимер, за счет использования в качестве сомономера первого альфа-олефина, имеющего  $n$  атомов углерода, второго альфа-олефина, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода, производимого с помощью каталитической системы. Такой сополимер проявляет более низкую кристалличность и более низкую температуру стеклования,  $T_{ст}$ , по сравнению с этиленовыми сополимерами предшествующего уровня техники.

В настоящем описании и в прилагаемой формуле изобретения указанный более высокий альфа-олефиновый сомономер, имеющий  $n$  атомов углерода, который полимеризуют вместе с этиленом, будет обозначаться как  $C_n$ , а указанный второй альфа-олефиновый сомономер, имеющий  $(n-1)$  атомов углерода, который производят с помощью каталитической системы, будет обозначаться как  $C_{(n-1)}$ .

Таким образом, в соответствии с первым аспектом настоящее изобретение предлагает сополимер этилена и, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера и, по меньшей мере, одного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, причем первый  $\alpha$ -олефиновый сомономер имеет  $n$  атомов углерода и второй  $\alpha$ -олефиновый сомономер имеет  $(n-1)$  атомов углерода, имеющий признаки, определенные в прилагаемом пункте 1. Указанный сополимер содержит от 60 до 80% масс. этилена и от 20 до 40% масс. указанных сомономеров, причем от 20 до 40% масс. является суммарным количеством указанных, по меньшей мере, двух сомономеров. Кроме того, указанный сополимер имеет полидисперсность  $M_w/M_n$ , равную или меньше чем 3,5, и плотность от 0,855 до 0,880 г/см<sup>3</sup>.

Предпочтительно этиленовые сополимеры в соответствии с настоящим изобретением имеют более низкую твердость в сравнении с этиленовыми сополимерами предшествующего уровня техники, что, в свою очередь, преимущественно делает сополимеры настоящего изобретения особенно приемлемыми для использования при производстве рукояток, ручек и т.д. Однако, хотя этиленовые сополимеры настоящего изобретения имеют более низкую твердость по сравнению с сополимерами предшествующего уровня техники, такие этиленовые сополимеры не создают проблем липкости, проявляемых сополимерами предшествующего уровня техники, имея, таким образом, улучшенную способность к переработке.

Кроме того, свойства при растяжении этиленовых сополимеров настоящего изобретения преимущественно улучшены, в особенности с точки зрения удлинения при разрыве и разрушающего напряжения.

Предпочтительно энтальпия плавления  $\Delta H_f$  при определении с помощью ДСК составляет меньше чем 30 Дж/г, более предпочтительно меньше чем 20 Дж/г, и еще более предпочтительно меньше чем 10 Дж/г.

Предпочтительно сополимеры настоящего изобретения имеют низкую температуру стеклования,  $T_{ст}$ , равную или ниже чем  $-30^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно равную или ниже чем  $-40^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно равную или ниже чем  $-45^{\circ}\text{C}$ , еще более предпочтительно от  $-45$  до  $-60^{\circ}\text{C}$ , что преимущественно позволяет иметь улучшенную мягкость изделия, полученного из сополимера.

Упомянутые выше сополимеры предпочтительно имеют твердость по Шору А (5 секунд) ниже чем 80, более предпочтительно ниже чем 60. Еще более предпочтительно твердость по Шору А (5 секунд) составляет менее чем 45.

Сополимеры настоящего изобретения показывают низкое разрушающее напряжение, предпочтительно от 0,3 до 2 МПа, более предпочтительно от 0,4 до 1,6 МПа. Относительное удлинение при разрыве предпочтительно составляет от 600 до 5000%, более предпочтительно больше, чем 1000%, даже более предпочтительно больше, чем 2000%.

Сополимеры настоящего изобретения содержат от 60 до 80% масс. этилена и от 20 до 40% масс., по меньшей мере, двух альфа-сомономеров, причем от 20 до 40% масс. представляет собой суммарное количество указанных, по меньшей мере, двух сомономеров.

Предпочтительно этиленовые сополимеры в соответствии с настоящим изобретением содержат от 15 до 35% масс. указанного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода и от 0,5 до 5% масс. указанного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода.

Сомомеры  $C_n$  и  $C_{n-1}$  представляют собой альфа-олефины, где  $n$  предпочтительно принимает значения 4-13, более предпочтительно 4-10, еще более предпочтительно 4-8, еще более предпочтительно 4-6, более предпочтительно имеет значение 4.

Предпочтительно, по меньшей мере, один первый альфа-олефиновый сомономер  $C_n$  выбирают из группы, включающей, более предпочтительно состоящей из 1-бутена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена, 1-октена, 1-децена. Предпочтительно, по меньшей мере, один первый альфа-олефиновый сомономер представляет собой 1-бутен.

Соответственно, по меньшей мере, один второй альфа-олефиновый сомономер  $C_{n-1}$  предпочтительно выбирают из группы, включающей, более предпочтительно состоящей из 1-пропена, 1-пентена, 1-гептена, 1-нонена. В предпочтительном варианте осуществления, в соответствии с которым, по меньшей мере, один первый альфа-



олефиновый сомономер представляет собой 1-бутен, по меньшей мере, один второй альфа-олефиновый сомономер представляет собой 1-пропен.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления сополимер представляет собой сополимер этилена и первого альфа-олефинового сомономера C<sub>4</sub> и второго альфа-олефинового сомономера C<sub>3</sub>, который получают с помощью каталитической системы, другими словами, сополимер представляет собой C<sub>2</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>-терполимер.

Плотность этиленовых сополимеров настоящего изобретения, измеренная в соответствии со стандартом DIN EN ISO 1183-1, вариант А, как правило, находится в интервале от 0,855 до 0,905 г/см<sup>3</sup>, в зависимости от типа альфа-олефиновых сомономеров, предпочтительно от 0,855 до 0,895 г/см<sup>3</sup>, более предпочтительно от 0,855 до 0,880 г/см<sup>3</sup>, еще более предпочтительно от 0,860 до 0,880 г/см<sup>3</sup>. При плотностях приблизительно 0,905 г/см<sup>3</sup> этиленовые сополимеры являются недостаточно эластичными. При плотностях ниже 0,855 г/см<sup>3</sup> сополимеры являются клейкими и их трудно получать, перерабатывать и работать с ними.

Предпочтительно сополимеры имеют мономодальное молекулярно-массовое распределение, то есть, кривая молекулярно-массового распределения, определенная с помощью ГПХ, имеет один пик.

Предпочтительно полидисперсность M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> сополимеров равна или меньше, чем 3,5, предпочтительно равна или меньше, чем 3,3, более предпочтительно равна или меньше, чем 3, и еще более предпочтительно находится в интервале от 2 до 3.

Характеристическая вязкость сополимеров предпочтительно составляет от 0,8 до 4 дл/г, более предпочтительно составляет от 0,8 до 3 дл/г.

Индекс текучести расплава (MFR<sub>190/2,16</sub>) сополимеров в соответствии с настоящим изобретением составляет от 0,1 до 10 дг/мин, предпочтительно от 0,3 до 5 дг/мин, еще более предпочтительно от 0,3 до 3,5 дг/мин.

Этиленовые сополимеры в соответствии с настоящим изобретением показывают предопределенную степень короткоцепочечного разветвления (SCB) метильного, этильного и пропильного типа, которое определяют с помощью спектроскопии <sup>13</sup>C-ЯМР.

Предпочтительно содержание метильных боковых цепочек на 1000 атомов углерода в полимерной цепочке (Me/1000 C) меняется от 6 до 12, содержание этильных боковых цепочек на 1000 атомов углерода в полимерной цепочке (Et/1000 C) меняется от 60 до 100, и содержание пропильных боковых цепочек на 1000 атомов углерода в полимерной цепочке (Pr/1000 C) меняется от 0,7 до 1,3.

Существенного длинноцепочечного разветвления (LCB) не выявлено, поэтому сополимеры в соответствии с настоящим изобретением считаются по существу линейными.

Этиленовые сополимеры типа описанных выше особенно приемлемы для использования в качестве модификаторов ударной прочности с целью повышения ударных характеристик, как при комнатной, так и при низкой температуре, гомополимеров, предпочтительно, но не исключительно, этиленовых гомополимеров.

Соответственно, настоящее изобретение также предлагает композицию, содержащую эластомерный этиленовый сополимер, который определен, и один или несколько этиленовых гомополимеров, сополимеров и/или смесей. Такие композиции, в которых этиленовый сополимер настоящего изобретения присутствует в качестве основного компонента, представляют собой композиции, которые содержат от 40

до 100% масс., предпочтительно от 50 до 99% масс., еще более предпочтительно от 60 до 90% масс. сополимера настоящего изобретения из расчета на суммарную массу полимерной композиции.

5 Полимеры и полимерные смеси настоящего изобретения очень полезны, например, для производства пленок на установках получения пленок раздувом или наливом при высокой производительности. Пленки, изготовленные из полимерных смесей, проявляют очень хорошие механические свойства, очень хорошее сопротивление удару и высокое сопротивление раздиру, в сочетании с очень хорошими оптическими 10 свойствами, в особенности прозрачностью и глянец. Они особенно полезны для сектора упаковок, например, для термосвариваемых пленок, и как для этикеток, так и мешков, и для пищевого сектора. Кроме того, пленки проявляют только небольшую тенденцию к слипанию и поэтому могут быть пропущены через машины без 15 добавления смазывающих веществ и агентов, препятствующих слипанию, или с добавлениями только небольших их количеств.

Благодаря их хорошим механическим свойствам, этиленовые сополимеры настоящего изобретения также приемлемы для производства волокон и формованных изделий, в частности труб и сшиваемых труб. Они также приемлемы для формования 20 раздувом, ротоформования или литьевого формования. Они также могут быть полезны в качестве совмещающих компонентов, связующих агентов и в качестве каучукового компонента в полипропилене, в особенности в полипропиленовых компаундах, имеющих высокую ударную вязкость.

25 Этиленовые сополимеры настоящего изобретения также особенно приемлемы для применения при производстве рукояток, ручек и т.д.

Этиленовый сополимер, имеющий признаки, определенные в пункте 1, может быть, например, получен с помощью каталитической системы, содержащей комплекс переходного металла, где переходный металл представляет собой металл групп 3-12 30 периодической таблицы элементов, предпочтительно металл групп 4-6 периодической таблицы элементов.

В предпочтительном варианте осуществления переходным металлом является хром. Еще более предпочтительно каталитическая система содержит хромовый катализатор односайтового типа.

35 Эластомерный этиленовый сополимер, имеющий признаки, определенные в пункте 1, может быть, например, получен с помощью каталитической системы, описанной ниже, относящейся к дополнительному, неограничивающему аспекту настоящего изобретения.

40 В настоящем описании и в приведенной ниже формуле изобретения выражение «хромовый односайтовый катализатор» используется для обозначения катализатора, содержащего координационный комплекс хрома, способный полимеризовать этилен и, по меньшей мере, один первый альфа-олефиновый сомономер так, что получается полиэтилен, имеющий узкое молекулярно-массовое распределение, которое, как 45 определено выше, соответствует полидисперсности  $M_w/M_n$ , равной или меньше, чем 3,5, предпочтительно меньше, чем 3,3, более предпочтительно меньше, чем 3, и еще более предпочтительно находится в интервале от 2 до 3.

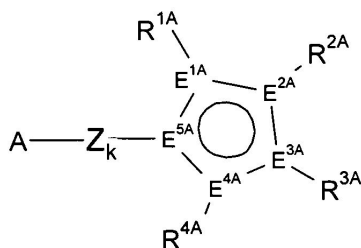
50 Более конкретно в соответствии с первым аспектом настоящее изобретение предлагает каталитическую систему, содержащую хромовый односайтовый катализатор, способный образовывать сополимер этилена и, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода, и, по меньшей мере, одного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода,

полученного с помощью катализатора, причем катализатор содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы  $\text{Cr-Y}_m\text{Cr}$ , где Cr представляет собой циклопентадиенильную систему, Y представляет собой заместитель, который связан с Cr и содержит, по меньшей мере, один незаряженный донор, содержащий, по меньшей мере, один атом группы 15 или 16 периодической таблицы, m принимает значения 1, 2 или 3.

Катализаторы в соответствии с настоящим изобретением, а также способ их приготовления раскрыты в публикации WO 2006/063826.

Особенно полезными моноциклопентадиенильными комплексами являются комплексы, в которых Y образован группой  $-\text{Z}_k\text{-A}$  и вместе с циклопентадиенильной системой Cr и хромом образует моноциклопентадиенильный комплекс, содержащий структурный элемент формулы  $\text{Cr-Z}_k\text{-A-Cr}$ , где переменные имеют следующие значения:

$\text{Cr-Z}_k\text{-A}$  представляет собой



где переменные имеют следующие значения:

$\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{5\text{A}}$ , каждый, представляют собой атом углерода или не более чем один из  $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{5\text{A}}$  представляет собой атом фосфора,

$\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$ , каждый, независимо друг от друга выбраны из группы, включающей атом водорода,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -арил, алкиларил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и 6-20 атомов углерода в арильном радикале,  $\text{NR}^{5\text{A}}_2$ ,  $\text{N}(\text{SiR}^{5\text{A}}_3)_2$ ,  $\text{OR}^{5\text{A}}$ ,  $\text{OSiR}^{5\text{A}}_3$ ,  $\text{SiR}^{5\text{A}}_3$ ,  $\text{BR}^{5\text{A}}_2$ , где органические радикалы  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  также могут быть замещены атомами галогена, и другие два соседних радикала  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  также могут быть объединены с образованием пяти-, шести- или семичленного карбоциклического кольца, и/или два соседних радикала  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  могут быть объединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, включающей N, P, O или S, где указанный карбоцикл или гетероцикл предпочтительно образует конденсированную ароматическую систему с циклопентадиенильным остатком и/или может быть дополнительно замещен водородом или независимо радикалами  $\text{R}^{5\text{A}}$ , и независимо от сказанного выше предпочтительно при условии, что, по меньшей мере, один  $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$  является предпочтительно неконденсированным или необъединенным, алкиларилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и 6-20 атомов углерода в арильном радикале, где арил также может быть замещен N-, P-, O- или S-содержащим заместителем,  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -алкилом,  $\text{C}_2\text{-C}_{22}$ -алкенилом, галогенами или галогеналкилами или галогенариллами, содержащими 1-10 атомов углерода,

радикалы  $\text{R}^{5\text{A}}$ , каждый, независимо друг от друга представляют собой атом водорода,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -алкил,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -алкенил,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -арил, алкиларил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и 6-20 атомов углерода в арильном

радикале, и два геминальных радикала  $R^{5A}$ , также могут быть объединены с образованием пяти- или шестичленного кольца.

Мостик Z между циклопентадиенильной системой Cp и незаряженным донором A предпочтительно представляет собой органический двухвалентный мостик ( $k=1$ ), предпочтительно состоящий из углерод-, и/или кремний-, и/или борсодержащих мостиковых элементов. Изменение длины соединения между циклопентадиенильной системой и A дает возможность воздействовать на активность катализатора.

A представляет собой незаряженный донор, содержащий атом группы 15 или 16 периодической таблицы, или карбен, предпочтительно один или несколько атомов, выбранных из группы, включающей атом кислорода, серы, азота и фосфора, предпочтительно атом азота или фосфора. Донорная функция в A может быть связана межмолекулярно или внутримолекулярно с атомом хрома. Донор в A предпочтительно связан с хромом внутримолекулярно. Возможные доноры представляют собой незаряженные функциональные группы, содержащие элемент группы 15 или 16 периодической таблицы, например, амин, имин, карбоксамид, карбоновый эфир, кетон (оксогруппа), простой эфир, тиокетон, фосфин, фосфит, фосфиноксид, сульфонил, сульфонамид, карбены, такие как N-замещенный имидазол-2-илиден или незамещенные, замещенные или конденсированные гетероциклические кольцевые системы. Синтез связи от A к циклопентадиенильному радикалу и Z может быть проведен, например, с помощью способа, аналогичного способу публикации WO 00/35928.

Предпочтительно A представляет собой гетероароматическую систему, предпочтительно незамещенную, замещенную и/или конденсированную шестичленную гетероароматическую систему, содержащую 1, 2, 3, 4 или 5 атомов азота в гетероароматической части, в особенности замещенный или незамещенный 2-пиридил, 2-хинолил или 8-хинолил.

В предпочтительных циклопентадиенильных системах Cp все  $E^{1A}$ - $E^{5A}$  представляют собой атомы углерода.

Для достижения желаемых результатов один из заместителей  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  всегда представляет собой алкиларил, содержащий от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и 6-20 атомов углерода в арильном радикале. Остальные заместители могут меняться широко, и возможными карбоорганическими заместителями  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  являются, например, следующие:  $C_1$ - $C_{22}$ -алкил, который может быть линейным или разветвленным, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-нонил, н-децил или н-додецил; 5-7-членный циклоалкил, который, в свою очередь, может нести  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильную группу и/или  $C_6$ - $C_{10}$ -арильную группу в качестве заместителя, например, циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан или циклододекан;  $C_2$ - $C_{22}$ -алкенил, который может быть линейным, циклическим или разветвленным и в котором двойная связь может быть внутренней или концевой, например, винил, 1-аллил, 2-аллил, 3-аллил, бутенил, пентенил, гексенил, циклопентенил, циклогексенил, циклооктенил или циклооктадиенил;  $C_6$ - $C_{22}$ -арил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, фенил, нафтил, бифенил, антранил, о-, м-, п-метилфенил, 2,3-, 2,4-, 2,5- или 2,6-диметилфенил, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- или 3,4,5-триметилфенил; или арилалкил, который может быть замещен дополнительными алкильными группами, например, бензил, о-, м-, п-метилбензил, 1- или 2-этилфенил; где два радикала из  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  могут быть объединены

с образованием 5-, 6- или 7-членного кольца и/или два соседних радикала  $R^{1A}-R^{4A}$  могут быть объединены с образованием пяти-, шести- или семичленного гетероцикла, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, включающей N, P, O или S, и/или органические радикалы  $R^{1A}-R^{4A}$  также могут быть замещены атомами галогена, такими как фтор, хлор или бром. Кроме того,  $R^{1A}-R^{4A}$  также могут представлять собой аминогруппу  $NR^{5A}_2$  или  $N(SiR^{5A}_3)_2$ , алкокси- или арилоксигруппу  $OR^{5A}$ , например, диметиламино, N-пирролидинил, пиколинил, метокси-, этокси- или изопропоксигруппу. В кремнийорганических заместителях  $SiR^{5A}_3$  радикалы  $R^{5A}$  могут представлять собой одинаковые карбоорганические радикалы, которые описаны более подробно выше для  $R^{1A}-R^{4A}$ , где два  $R^{5A}$  также могут быть объединены с образованием 5- или 6-членного кольца, например, триметилсилил, триэтилсилил, бутил-диметилсилил, трибутилсилил, три-трет-бутилсилил, триаллилсилил, трифенилсилил или диметилфенилсилил. Такие радикалы  $SiR^{5A}_3$  также могут быть связаны с циклопентадиенильным скелетом через атом кислорода или азота, например, триметилсилилокси-, триэтилсилилокси-, бутилдиметилсилилокси-, трибутилсилилокси-, три-трет-бутилсилилоксигруппа. Предпочтительными радикалами  $R^{1A}-R^{4A}$  являются атом водорода, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-гептил, н-октил, винил, аллил, бензил, фенил, орто-диалкил- или -дихлорзамещенные фенилы, триалкил- или трихлорзамещенные фенилы, нафтил, бифенил и антранил. Особенно полезными кремнийорганическими заместителями являются триалкилсилильные группы, содержащие от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале, в особенности триметилсилильные группы.

Два соседних радикала  $R^{1A}-R^{4A}$  вместе с атомами  $E^{1A}-E^{5A}$ , несущими их, могут образовывать гетероцикл, предпочтительно гетероароматический гетероцикл, который содержит, по меньшей мере, один атом из группы, включающей атом азота, фосфора, кислорода и серы, особенности предпочтительно атом азота и/или серы; причем предпочтение отдается атомам  $E^{1A}-E^{5A}$ , присутствующим в гетероцикле или гетероароматической группе, которые представляют собой атом углерода. Предпочтение отдается гетероциклам и гетероароматическим группам, имеющим размер кольца 5 или 6 атомов в кольце. Примерами 5-членных гетероциклов, которые содержат от одного до четырех атомов азота и/или серы или кислорода, помимо атомов углерода в качестве элементов кольца, являются 1,2-дигидрофуран, фуран, тиофен, пиррол, изоксазол, 3-изотиазол, пиразол, оксазол, тиазол, имидазол, 1,2,4-оксадиазол, 1,2,5-оксадиазол, 1,3,4-оксадиазол, 1,2,3-триазол и 1,2,4-триазол. Примерами 6-членных гетероарильных групп, которые могут содержать от одного до четырех атомов азота и/или атом фосфора, являются пиридин, фосфобензол, пиридазин, пиримидин, пиразин, 1,3,5-триазин, 1,2,4-триазин или 1,2,3-триазин. 5-членные и 6-членные гетероциклы также могут быть замещены  $C_1-C_{10}$ -алкилом,  $C_6-C_{10}$ -арилом, алкиларилом, содержащим от 1 до 10 атомов углерода в алкильной части и 6-10 атомов углерода в арильном радикале, триалкилсилилом или атомами галогена, такими как фтор, хлор или бром, диалкиламидом, алкилариламидом, диариламидом, алкокси- или арилоксигруппой; или могут быть конденсированы с одним или несколькими ароматическими или гетероароматическими группами. Примерами бензоконденсированных 5-членных гетероарильных групп являются индол, индазол, бензофуран, бензотиофен, бензотиазол, бензоксазол и бензимидазол. Примерами бензоконденсированных 6-членных гетероарильных групп являются хроман,

бензопиран, хинолин, изохинолин, циннолин, фталазин, хиназолин, хиноксалин, 1,10-фенантролин и хинолизин. Название и нумерация гетероциклов взяты из публикации Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1-st edition, VEB, Weinheim 1979.

Гетероциклы/гетероароматические группы предпочтительно конденсированы с циклопентадиенильным скелетом через С-С двойную связь гетероцикла/гетероароматической группы. Гетероциклы/гетероароматические группы, имеющие один гетероатом, предпочтительно являются 2,3- или b-конденсированными.

Циклопентадиенильные системы Ср, имеющие конденсированный гетероцикл, представляют собой, например, триапентален, метилтриапентален, этилтриапентален, изопропилтриапентален, n-бутилтриапентален, трет-бутилтриапентален, триметилсилилтриапентален, фенилтриапентален, нафтилтриапентален, метилтриапентален, азапентален, метилазапентален, этилазапентален, изопропилазапентален, n-бутилазапентален, триметилсилазапентален, фенилазапентален, нафтилазапентален, оксапентален или фосфапентален.

Синтез таких циклопентадиенильных систем, конденсированных на гетероцикле, описан, например, в упомянутой выше публикации WO 98/22486. В публикации «Metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation», Springer Verlag 1999, Ewen et al., p. 150ff, описаны другие синтезы таких циклопентадиенильных систем.

Особенно предпочтительными заместителями R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> являются описанные выше карбоорганические заместители и карбоорганические заместители, которые образуют циклическую систему конденсированных колец, то есть, вместе со скелетом E<sup>1A</sup>-E<sup>5A</sup>, предпочтительно вместе с циклопентадиенильным скелетом, образуют, например, незамещенную или замещенную инденильную, индаценильную, бензинденильную, фенантренильную или тетрагидроинденильную систему, и особенно предпочтительные варианты их осуществления.

Примерами таких циклопентадиенильных систем (без группы -Z-A-, которая предпочтительно расположена в 1 положении, и без арилалкильных заместителей) являются моноалкилциклопентадиенильные системы, например, 3-метилциклопентадиенильная, 3-этилциклопентадиенильная, 3-изопропилциклопентадиенильная, 3-трет-бутилциклопентадиенильная, диалкилциклопентадиенильная системы, например, тетрагидроинденильная, 2,4-диметилциклопентадиенильная или 3-метил-5-трет-бутилциклопентадиенильная или триалкилциклопентадиенильная системы, например, 2,3,5-триметилциклопентадиенил, а также инденил, индаценил или бензоинденил. Конденсированная кольцевая система может нести дополнительный C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-алкенил, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-арил, алкиларил, содержащий 1-10 атомов углерода в алкильном радикале и 6-20 атомов углерода в арильном радикале, заместители NR<sup>5A</sup><sub>2</sub>, N(SiR<sup>5A</sup><sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OR<sup>5A</sup>, OSiR<sup>5A</sup><sub>3</sub> или SiR<sup>5A</sup><sub>3</sub>, например, 4-метиленденил, 4-этиленденил, 4-изопропиленденил, 5-метиленденил, 4-фениленденил, 5-метил-4-фениленденил или 4-нафтиленденил.

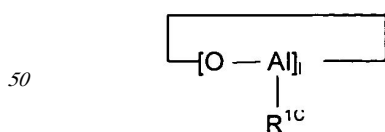
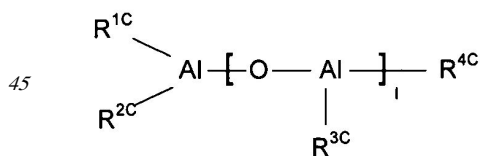
Описанный выше катализатор может быть использован отдельно или вместе с дополнительными компонентами в виде каталитической системы для сополимеризации олефинов. Соответственно, каталитическая система может содержать, помимо моноциклопентадиенильного комплекса, который определен выше, необязательно органическую или неорганическую подложку, необязательно одно или несколько активирующих соединений, необязательно другие каталитические компоненты, принадлежащие к различным классам катализаторов, и необязательно одно или несколько соединений металла, содержащих металл из групп 1, 2 или 13 периодической таблицы.

В случае моноциклопентадиенильного комплекса настоящего изобретения, который может быть использован в процессах полимеризации в газовой фазе или в суспензии, часто полезно использовать комплекс в форме твердого вещества, то есть, нанесенным на твердую подложку. Кроме того, моноциклопентадиенильный комплекс на подложке имеет высокую продуктивность. Следовательно, моноциклопентадиенильный комплекс настоящего изобретения, если желательного, может быть также иммобилизован на органической или неорганической подложке и может быть использован в нанесенной форме при полимеризации. Это дает возможность, например, исключить образование осадка в реакторе и контролировать морфологию полимера. В предпочтительном способе получения каталитической системы на подложке моноциклопентадиенильный комплекс вводят в контакт, по меньшей мере, с одним активирующим соединением в подходящем растворителе, предпочтительно с образованием растворимого продукта реакции, аддукта или смеси. Препарат, полученный таким образом, затем смешивают с дегидратированным или пассивированным материалом подложки, растворитель удаляют и полученную моноциклопентадиенильную каталитическую систему на подложке сушат, чтобы гарантировать, что весь или большая часть растворителя удалены из пор материала подложки. Катализатор на подложке получают в виде свободно текучего порошка. Примеры промышленного осуществления представленного выше способа описаны в публикациях WO 96/00243, WO 98/40419 или WO 00/05277. В другом предпочтительном варианте осуществления активирующее соединение наносят на компонент подложки первым, и это нанесенное соединение затем вводят в контакт с моноциклопентадиенильным комплексом настоящего изобретения.

Некоторые моноциклопентадиенильные комплексы настоящего изобретения вводят в контакт с активатором, чтобы повысить активность при полимеризации. По этой причине каталитическая система необязательно дополнительно содержит один или несколько активирующих соединений, предпочтительно, по меньшей мере, одно образующее катион соединения.

Подходящими соединениями, которые способны реагировать с моноциклопентадиенильными комплексами для превращения их в каталитически активные или более активные соединения, являются, например, такие соединения, как алюминоксаны, сильные незаряженные кислоты Льюиса, ионное соединение, содержащее катион кислоты Льюиса, или ионное соединение, содержащее кислоту Бренстеда в качестве катиона.

В качестве алюминоксанов можно использовать, например, соединения, описанные в публикации WO 00/31090. Особенно полезными алюминоксанами являются открыто-цепочечные или циклические алюминоксанные соединения одной из следующих формул:



где  $R^{1C}$ - $R^{4C}$ , каждый, независимо друг от друга представляет собой  $C_1$ - $C_6$ -

алкильную группу, предпочтительно метильную, этильную, бутильную или изобутильную группу, и  $l$  представляет собой целое число от 1 до 30, предпочтительно от 5 до 25. Особенно полезным алюмооксидным соединением является метилалюмооксид.

5 Такие олигомерные алюмооксидные соединения обычно получают контролируемой реакцией раствора триалкилалюминия с водой. В общем случае олигомерные алюмооксидные соединения, полученные таким образом, находятся в форме смесей как линейных, так и циклических молекул различной длины так, что  $l$    
10 следует рассматривать как среднее. Алюмооксидные соединения также могут присутствовать в смеси с другими алкилметаллами, обычно алкилалюминием.

Подходящие алюмооксидные препараты являются коммерчески доступными.

15 Кроме того, модифицированные алюмооксиды, в которых некоторые углеводородные радикалы замещены атомами водорода или алкокси-, арилокси-, силокси- или амидными радикалами, могут быть использованы вместо алюмооксидных соединений формул, представленных выше.

Установлено, что полезно использовать моноциклопентадиенильные комплексы и алюмооксидные соединения в таких количествах, чтобы атомное отношение   
20 алюминия из алюмооксидных соединений, включающих любой алкилалюминий, также еще присутствующий, к переходному металлу в моноциклопентадиенильном комплексе находилось в интервале от 1:1 до 1000:1, предпочтительно от 10:1 до 500:1, и в особенности в интервале от 20:1 до 400:1.

25 Другим классом подходящих активирующих соединений являются гидроксиды алюминия. Они могут быть получены, например, путем добавления от 0,5 до 1,2 эквивалента воды, предпочтительно от 0,8 до 1,2 эквивалента воды, на эквивалент алюминия, к алкилалюминиевому соединению, в особенности к триизобутилалюминию, при низкой температуре, обычно ниже 0°C. Такие соединения   
30 и их применение при полимеризации олефина описаны, например, в публикации WO 00/24787. Атомное отношение алюминия из гидроксидалюмооксидного соединения к переходному металлу из моноциклопентадиенильных комплексов обычно находится в интервале от 1:1 до 100:1, предпочтительно от 10:1 до 50:1, и в особенности в интервале от 20:1 до 40:1. В этом случае предпочтение отдается использованию   
35 моноциклопентадиенил-металлдиалкильного соединения.

В качестве незаряженных кислот Льюиса предпочтение отдается соединениям формулы  $M^{1C}X^{1C}X^{2C}X^{3C}$ ,

где

40  $M^{1C}$  представляет собой элемент группы 13 периодической таблицы элементов, в особенности В, Al или Ga, предпочтительно В,

$X^{1C}$ ,  $X^{2C}$  и  $X^{3C}$ , каждый, представляет собой атом водорода,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил или галогенарил, каждый из которых   
45 содержит от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале и от 6 до 20 атомов углерода в арильном радикале, или фтор, хлор, бром или йод, в особенности галогенарилы, предпочтительно пентафторфенил.

Другие примеры сильных, незаряженных кислот Льюиса приведены в публикации WO 00/31090.

50 Соединения этого типа представляют собой бораны и бороксины, такие как триалкилборан, триарилборан или триметилбороксин. Особое предпочтение отдается использованию бороксинов, которые несут, по меньшей мере, два перфторированных арильных радикала. Особое предпочтение отдается соединениям формулы (XII), в



которой  $X^{1C}$ ,  $X^{2C}$  и  $X^{3C}$  являются одинаковыми, предпочтительно трис(пентафторфенил)борану.

5 Подходящие соединения предпочтительно получают реакцией алюминиевых или борных соединений с водой, спиртами, производными фенола, производными тиофенола или производными анилина, причем особенно важными являются реакции с галогенированными и особенно с перфторированными спиртами и фенолами. Примерами особенно полезных соединений являются пентафторфенол, 1,1-бис(пентафторфенил)метанол и 4-гидрокси-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-нонафторбифенил. 10 Примерами комбинаций соединений формулы (XII) с кислотами Бренстеда являются, в частности, комбинации триметилалюминий/пентафторфенол, триметилалюминий/1-бис(пентафторфенил)метанол, триметилалюминий/4-гидрокси-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-нонафторбифенил, триэтилалюминий/пентафторфенол, 15 триизобутилалюминий/пентафторфенол и триэтилалюминий/4,4'-дигидрокси-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил гидрат.

В других подходящих соединениях алюминия и бора формулы (XII)  $X^{1C}$  представляет собой ОН-группу. Примерами соединений этого типа являются бороновые кислоты и бороиновые кислоты, в частности бороиновые кислоты, имеющие 20 перфторированные арильные радикалы, например,  $(C_6F_5)_2BOH$ .

Сильные незаряженные кислоты Льюиса, приемлемые в качестве активирующих соединений, также включают продукты реакции бороновой кислоты с двумя эквивалентами триалкилалюминия или продукты реакции триалкилалюминия с двумя 25 эквивалентами кислого фторированного, в особенности перфторированного, углеводородного соединения, такого как пентафторфенол или бис(пентафторфенил)бороиновая кислота.

Подходящие ионные соединения, содержащие катионы кислоты Льюиса, включают солеподобные соединения катиона формулы  $[(M^{2C})^{a+}Q_1Q_2\dots Q_z]^{d+}$ ,

30 где

$M^{2C}$  представляет собой элемент групп 1-16 периодической таблицы элементов,

$Q_1$ - $Q_z$  представляют собой однозарядные отрицательно заряженные группы, такие как  $C_1$ - $C_{28}$ -алкил,  $C_6$ - $C_{15}$ -арил, алкиларил, арилалкил, галогеналкил, галогенарил, 35 каждый из которых содержит от 6 до 20 атомов углерода в арильном радикале и от 1 до 28 атомов углерода в алкильном радикале,  $C_3$ - $C_{10}$ -циклоалкил, который может нести  $C_1$ - $C_{10}$ -алкильные группы в качестве заместителей, атом галогена,  $C_1$ - $C_{28}$ -алкокси-,  $C_6$ - $C_{15}$ -арилокси-, силильную или меркаптогруппы,

40 а представляет собой целое число от 1 до 6, и

z представляет собой целое число от 0 до 5,

d соответствует разности (a-z), но d принимает значение больше, чем или равное 1.

Особенно полезными катионами являются карбониевые катионы, оксониевые катионы и сульфониевые катионы, а также катионные комплексы переходных 45 металлов. Особо следует упомянуть трифенилметильный катион, катион серебра и 1,1'-триметилферроценильный катион. Они предпочтительно имеют некоординирующие противоионы, в частности соединения бора, которые также упомянуты в публикации WO 91/09882, предпочтительно тетраakis-(пентафторфенил)борат.

50 Соли, содержащие некоординирующие анионы, также могут быть получены путем смешения соединения бора или алюминия, например, алкилалюминия, со вторым соединением, которое может реагировать, связывая два или несколько атомов бора или алюминия, например, водой, и третьим соединением, которое образует

ионизирующееся ионное соединение с соединением бора и алюминия, например, с трифенилхлорметаном, или необязательно с основанием, предпочтительно органическим азотсодержащим основанием, например, амином, производным анилина или азотным гетероциклом. Кроме того, может быть добавлено четвертое

5

соединение, которое аналогично реагирует с соединением бора или соединением алюминия, например, пентафторфенол.

Ионные соединения, содержащие кислоты Бренстеда в качестве катионов, предпочтительно также имеют некоординирующие противоионы. В качестве кислоты

10

Бренстеда особое предпочтение отдается протонированному амину или производным анилина. Предпочтительными катионами являются N,N-диметиланилин, N,N-диметилциклогексиламмоний и N,N-диметилбензиламмоний, а также производные двух последних.

15

Соединения, содержащие анионные борные гетероциклы, как описанные в публикации WO 97/36937, также приемлемы, в особенности диметиланилинийборатбензол или тритилборатбензол.

Предпочтительные ионные соединения содержат бораты, которые несут, по меньшей мере, два перфторированных арильных радикала. Особое предпочтение

20

отдается N,N-диметиланилинийтетраakis(пентафторфенил)борату и, в особенности, N,N-диметилциклогексиламмонийтетраakis(пентафторфенил)борату, N,N-диметилбензиламмонийтетраakis(пентафторфенил)борату или тритилтетраakisпентафторфенилборату.

25

Также возможно, чтобы два или несколько боратных анионов и/или боранов, были объединены друг с другом, или чтобы боратный анион был объединен с бораном в

30

виде дианиона  $[(C_6F_5)_3B-C_6F_4-B(C_6F_5)_3]^{2-}$  или аниона  $[(C_6F_5)_3B-CN-B(C_6F_5)_3]^-$ ; или боратный анион может быть связан через мостик, несущий подходящую функциональную группу, с поверхностью подложки.

35

Другие подходящие активирующие соединения перечислены в публикации WO 00/31090.

Количество сильной, незаряженной кислоты Льюиса, ионных соединений, содержащих катионы кислоты Льюиса, или ионных соединений, содержащих кислоты

40

Бренстеда в качестве катионов, предпочтительно составляет от 0,1 до 20 эквивалентов, более предпочтительно от 1 до 10 эквивалентов из расчета на моноциклопентадиенильный комплекс.

Подходящие активирующие соединения также включают бор-алюминиевые соединения, такие как ди[бис(пентафторфенил)борокси]метилалан. Примеры таких бор-алюминиевых соединений описаны в публикации WO 99/06414.

45

Также можно использовать смеси всех упомянутых выше активирующих соединений. Предпочтительные смеси включают алюминоксаны, в особенности метилалюминоксан, и ионные соединения, в особенности соединения, содержащие тетраakis(пентафторфенил)боратный анион и/или сильную, незаряженную кислоту

50

Льюиса, в особенности трис(пентафторфенил)боран.

Как моноциклопентадиенильный комплекс, так и активирующее соединение предпочтительно используются в растворителе, предпочтительно в ароматическом углеводороде, содержащем от 6 до 20 атомов углерода, в особенности в ксилолах, толуоле, пентане, гексане, гептане или их смеси.

В частности, по меньшей мере, один первый каталитический компонент предпочтительно содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы  $Sr-Y_mCr$ , где Sr представляет собой циклопентадиенильную систему, предпочтительно

содержащую арильный заместитель, Y представляет собой заместитель, который связан с Cr и содержит, по меньшей мере, один незаряженный донор, содержащий, по меньшей мере, один атом группы 15 или 16 периодической таблицы, m принимает значения 1, 2 или 3.

5 По меньшей мере, один второй каталитический компонент предпочтительно содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы Cr-Y<sub>m</sub>Cr, где Cr представляет собой циклопентадиенильную систему, предпочтительно содержащую силильный заместитель, Y представляет собой заместитель, который связан с Cr и  
10 содержит, по меньшей мере, один незаряженный донор, содержащий, по меньшей мере, один атом группы 15 или 16 периодической таблицы, m принимает значения 1, 2 или 3.

15 Силильный заместитель предпочтительно представляет собой триалкилсилильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода в алкильном радикале, в частности, триметилсилильную группу.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления массовое соотношение двух каталитических компонентов составляет приблизительно 1:1.

20 Также разработан новый и имеющий уровень изобретения способ получения этиленовых сополимеров в соответствии с настоящим изобретением.

Способ в соответствии с настоящим изобретением включает стадии

- получения каталитической системы, содержащей катализатор, содержащий комплекс переходного металла, например, металл групп 4-6 периодической таблицы элементов, например, хром, способный образовывать сополимер этилена, и, по  
25 меньшей мере, одного первого α-олефинового сомономера, имеющего n атомов углерода, при этом образующего, по меньшей мере, один второй α-олефиновый сомономер, имеющий (n-1) атомов углерода;

30 - введения этилена и указанного, по меньшей мере, одного первого α-олефинового сомономера на стадию полимеризации в присутствии указанной каталитической системы.

40 Таким образом, что касается другого аспекта изобретения, то настоящее изобретение также предлагает эластомерные этиленовые сополимеры, полученные с помощью способа, описанного в данной заявке. Более конкретно, настоящее изобретение предлагает сополимеры этилена и, по меньшей мере, одного первого α-олефинового сомономера, имеющего n атомов углерода, и, по меньшей мере, одного второго α-олефинового сомономера, имеющего (n-1) атомов углерода, причем n имеет значения от 4 до 13, и эти сополимеры получены способом, описанным в данной  
40 заявке.

Способ получения этиленовых сополимеров в соответствии с данной заявкой является таким, что содержание хромового шлака, который присутствует в конечном продукте, если его не отмывать, составляет менее чем 40 ч/млн, предпочтительно менее чем 30 ч/млн.

45 Способ сополимеризации в соответствии с настоящим изобретением может быть проведен известным способом в объеме, в суспензии, в газовой фазе или в сверхкритической среде в обычных реакторах, используемых для полимеризации олефинов. Он может быть проведен периодически или предпочтительно непрерывно в  
50 одну или несколько стадий. Также возможны способы полимеризации при высоком давлении в трубчатых реакторах или в автоклавах, способы полимеризации в растворе, способы полимеризации в суспензии, способы с перемешиваемой газовой фазой или газофазные способы с псевдооживленным слоем.

Полимеризацию обычно проводят при температуре от 60 до 350°C при давлении от 0,5 до 4000 бар при среднем времени пребывания от 0,5 до 5 часов, предпочтительно от 0,5 до 3 часов. Предпочтительные интервалы давления и температуры для проведения полимеризации обычно зависят от способа полимеризации. В случае способов полимеризации при высоком давлении, которые обычно проводят при давлении от 1000 до 4000 бар, в особенности от 2000 до 3500 бар, также обычно устанавливают высокие температуры полимеризации. Предпочтительные температурные интервалы для способов полимеризации при высоком давлении составляют от 200 до 320°C, в особенности от 220 до 290°C. В случае способов полимеризации при низком давлении обычно устанавливают температуру, которая, по меньшей мере, на несколько градусов ниже температуры размягчения полимера. Такие способы полимеризации предпочтительно проводят при температуре от 50 до 180°C, предпочтительно от 70 до 120°C. В случае полимеризации в суспензии полимеризацию обычно проводят в среде суспензии, предпочтительно в инертном углеводороде, таком как изобутан или смесь углеводородов, или также в самих мономерях. Температуры полимеризации, как правило, находятся в интервале от 20 до 115°C, и давление обычно находится в интервале от 1 до 100 бар. Содержание твердых компонентов в суспензии обычно находится в интервале от 10 до 80%. Полимеризация может быть проведена периодически, например, в автоклавах с перемешиванием, или непрерывно, например, в трубчатых реакторах, предпочтительно в реакторах с циркуляцией. Особное предпочтение отдается использованию способа Phillips PF, который описан в публикациях US A 3242150 и US A 3248179. Газофазную полимеризацию обычно проводят при температуре от 30 до 125°C.

Среди упомянутых выше способов полимеризации особенное предпочтение отдается газофазной полимеризации, в особенности в газофазных реакторах с псевдооживленным слоем, полимеризации в растворе и полимеризации в суспензии, в особенности в реакторах с циркуляцией и реакторах с перемешиванием. Газофазная полимеризация может быть также проведена в конденсированной и сверхконденсированной фазе, в которой часть циркулирующего газа охлаждают ниже точки росы и рециркулируют в виде двухфазной смеси в реактор. Также можно использовать многозоновый реактор, в котором две зоны полимеризации соединены друг с другом и полимер проходит поочередно через две зоны несколько раз. Две зоны могут также иметь разные условия полимеризации. Такой реактор описан, например, в публикации WO 97/04015. Разные или одинаковые способы полимеризации, если это желательно, также могут быть соединены последовательно так, чтобы получить полимеризацию в каскаде, например, по способу Хосталена (Hostalen). Параллельное расположение реакторов с использованием двух или нескольких одинаковых или разных процессов также возможно. Кроме того, регуляторы молекулярной массы, например, водород, или обычные добавки, такие как антистатики, также могут быть использованы при полимеризации.

#### ПРИМЕРЫ

Настоящее изобретение дополнительно описано с помощью приведенных ниже предпочтительных вариантов осуществления без ограничения объема изобретения.

Характеристическую вязкость  $\eta$ , которая является величиной приведенной вязкости за счет экстраполирования концентрации полимера к нулю, определяют на автоматическом вискозиметре Уббелюде (Lauda PVS 1) при концентрации 0,001 г/мл в декалине в качестве растворителя и при температуре 135°C в соответствии со

стандартом EN ISO 1628-1:1998.

Плотность дисков прямого формования определяют в соответствии со стандартом DIN EN ISO 1183-1, способ А (погружение). Диски прямого формования (толщиной 2 мм) получают при определенной термической истории: Условия  
5 прессования - температура, давление, время - 180°C, 200 бар в течение 8 минут; кристаллизация в кипящей воде в течение 30 минут.

Индекс текучести расплава MFR определяют в соответствии со стандартом DIN EN ISO 1133:2005, условия D, при температуре 190°C при нагрузке 2,16 кг.

10 Содержание сомономеров (пропилена C3 и бутадиена C4) определяют с помощью спектров <sup>13</sup>C ЯМР.

Спектры <sup>13</sup>C ЯМР получают на спектрометре Bruker DPX-400, работающем при 100,61 МГц в модели Фурье-преобразования при 120°C.

15 Пик S<sub>δδ</sub> углерода [C.J.Carman, R.A.Harrington, C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 10, 3, 536 (1977)] используют в качестве внутреннего стандарта при 29,9 м.д.

Образцы растворяют в 1,1,2,2-тетрахлорэтано-d<sub>2</sub> при 120°C при концентрации 8% масс./об. Каждый спектр получают с 90° импульсом, 15-секундной задержкой между импульсами и CPD (WALTZ 16) для снятия <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-сопряжения. Накапливают  
20 приблизительно 1500-2000 одиночных импульсов в точках данных 32К с использованием спектрального окна 6000 или 9000 Гц.

Разнесение сигналов спектра проводят с учетом публикаций M. Kakugo, Y. Natio, K. Mizunuma, T. Miyatake, *Macromolecules*, 15, 4, 1150 (1982) и J.C. Randal, *Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201 (1989).  
25

Определение молекулярно-массовых распределений и средних значений M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub> и M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>, получаемого из них, проводят с помощью высокотемпературной гелипроникающей хроматографии с использованием способа, описанного в стандарте DIN 55672-1:1995-02, выпуск 1995, февраль. Отклонения согласно  
30 упомянутого выше стандарта DIN следующие: растворитель 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ), температура прибора и растворов 135°C и в качестве концентрационного детектора PolymerChar (Valencia, Paterna 46980, Spain) инфракрасный детектор IR-4, приемлемый для использования с ТХБ.

35 Используют WATERS Alliance 2000, оборудованные предколонкой SHODEX UT-G, и разделительные колонки SHODEX UT 806 M (3x) и SHODEX UT 807, соединенные последовательно. Растворитель подвергают вакуумной перегонке в азоте и стабилизируют 0,025% масс. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Скорость потока составляет 1 мл/мин, впрыск соответствует 500 мкл и концентрация полимера  
40 находится в интервале 0,01% < концентрация < 0,05% масс./масс. Калибровку молекулярной массы проводят с использованием стандартов монодисперсного полистирола (ПС) от NBS, и калибровочную кривую затем адаптируют к полиэтилену (ПЭ) с помощью универсального метода калибровки (Benoit H., Rempp P., Grubisic Z., *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, 5, 753 (1967)). Параметры Марка-Хоувинка (Mark-Houwling), используемые в данном случае, составляют для ПС: k<sub>ps</sub>=0,000121 дл/г, α<sub>ps</sub>=0,706 и для ПЭ k<sub>pe</sub>=0,000406 дл/г, α<sub>pe</sub>=0,725, в ТХБ при 135°C. Регистрацию  
45 данных, калибровку и расчеты проводят с использованием NTEQGPC-V6.4 (hs GmbH, Hauptstrabe 36, D-55437 Ober-Hilbersheim).

50 Температуру стеклования определяют динамическим механическим термическим анализом (ДМТА) в соответствии со стандартом DIN EN ISO 6721-2, 1996. Материал, полученный при полимеризации, прессуют в лист размерами 70×40×1 мм под

давлением 20-30 бар во время плавления до достижения стабильной температуры 200°C в течение 1 минуты. После достижения этой температуры материал прессуют в течение 4 минут под давлением 100 бар и затем охлаждают при 15 К/мин. После  
 5 колебательных измерений в модели скручивания с частотой возбуждения 1 Гц и амплитудой деформации ниже, чем 0,04%, охватывают температурный интервал, по меньшей мере, от -100 до +110°C с использованием скорости нагрева 1 К/мин.  $T_{ст}$  определяют из максимума потери пика модуля  $G''$ .

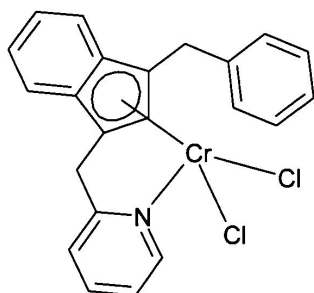
Энтальпии плавления полимеров ( $\Delta H_f$ ) измеряют с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по тепловому потоку ДСК (TA-Instruments Q2000) в соответствии со стандартным способом (ISO 11357-3 (1999)). В держатель образцов, алюминиевый поддон, загружают 5-6 мг образца и герметично закрывают. Затем образец нагревают от обычной температуры до 200°C со скоростью нагрева 20 К/мин  
 15 (первое нагревание). После выдерживания в течение 5 минут при 200°C, что дает возможность завершить плавление кристаллов, образец охлаждают до -10°C при скорости охлаждения 20 К/мин и выдерживают 2 минуты. И, наконец, образец нагревают от -10 до 200°C при скорости нагрева 20 К/мин (второе нагревание).  
 20 После построения фоновой линии измеряют площадь под пиком второго нагревания и энтальпию плавления ( $\Delta H_f$ ) в Дж/г рассчитывают в соответствии со стандартом ISO (11357-3 (1999)).

Образцы для испытаний на растяжение штампуют из листа прямого формования (толщина  $2,1 \pm 0,1$  мм). При получении соблюдают стандарт ISO 1872-2:2000 для ПЭ. При испытании на растяжение используют фланцевый образец 5А типа (соответствует стандарту ISO 527-2). Испытания на растяжение проводят в соответствии со стандартом ISO 527-1 при постоянной скорости растяжения 500 мм/мин и начальном расстоянии между зажимами 50 мм.

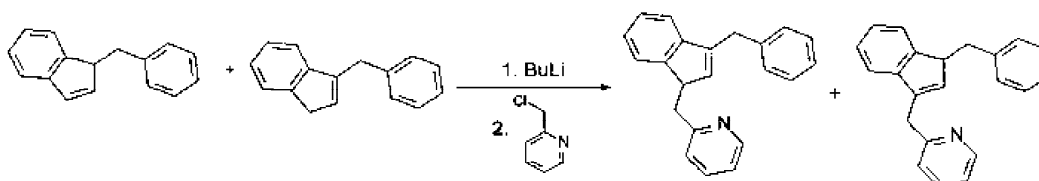
Испытания твердости по Шору А проводят с помощью твердомера типа А, следуя методике стандарта ISO 868 (2003) на листах прямого формования, которые получены в соответствии со стандартом ISO 1872-2:2000.

#### Пример 1

Синтез  $[\eta^5-1-(2\text{-метилпиридин})-3\text{-бензилинденил}]$ дихлорхрома



Получение 2-[(3-бензил-1Н-инден-1-ил)метил]пиридина и 2-[(1-бензил-1Н-инден-3-ил)метил]пиридина

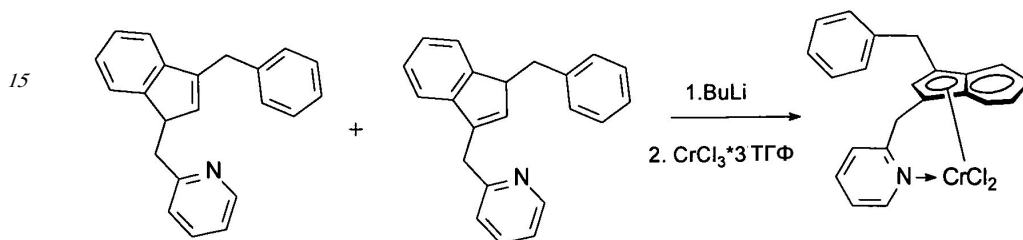


В 150 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  растворяют 15 г (0,0727 моль) бензилиндена (смесь изомеров) и

обрабатывают 29 мл 2,5 М BuLi (0,0727 моль) в гексанах при -60°C. После завершения депротонирования литиевую соль обрабатывают 9,27 г (0,0727 моль) 2-(хлорметил)пиридина, растворенного в 30 мл бензола. Смеси дают нагреться и перемешивают в течение ночи. На следующий день полученную смесь обрабатывают 50 мл воды, органическую фазу собирают, сушат над MgSO<sub>4</sub> и упаривают, получают 20 г (93%) продукта в виде смеси изомеров. Полученное вещество используют без дополнительной очистки.

<sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 8,65 (м, 1H); 7,62 (дт, 1H); 7,36-7,02 (группа сигналов, 11H); 6,18 (ушир.с, 1H); 4,07 (м, 1H); 3,92 (ушир.с, 2H); 3,29 (дд, 1H); 2,98 (дд, 1H).

8,60 (м, 1H); 7,54 (дт, 1H); 7,36-7,02 (группа сигналов, 11H); 6,25 (ушир.с, 1H); 4,12 (ушир.с, 2H); 3,80 (м, 1H); 3,16 (м, 1H); 2,87 (дд, 1H).



В 210 мл ТГФ растворяют 20 г (0,0673 моль) полученного выше лиганда и обрабатывают 27 мл 2,5М BuLi в гексанах (0,0673 моль) при -80°C. Реакционную смесь перемешивают еще час при той же температуре (-80°C), затем дают ей нагреться до комнатной температуры и перемешивают 3 часа. Полученную красную реакционную смесь охлаждают до -60°C, затем обрабатывают 25,2 г (0,0673 моль) CrCl<sub>3</sub>\*3ТГФ.

Полученной таким образом черной реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры и перемешивают в течение ночи. На следующий день полученную зеленую суспензию кипятят с обратным холодильником 2 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Зеленое твердое вещество промывают 2 раза ТГФ, 3 раза эфиром и сушат, получают 13 г (46%) сырого продукта. В 100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> растворяют 8 г сырого продукта и фильтруют. Полученный зеленый раствор упаривают до объема 20 мл. Зеленое кристаллическое твердое вещество выделяют, промывают два раза холодным CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и сушат, получают 6 г

перекристаллизованного продукта [ $\eta^5$ -1-(2-метилпиридин)-3-бензилинденил] дихлорхрома.

Каталитический раствор

Смешивают раствор 61,9 мг комплекса [ $\eta^5$ -1-(2-метилпиридин)-3-бензилинденил] дихлорхрома в 25 мл циклогексана, 18,0 мл Tibal (20% в циклогексане от Chemtura) и 6,3 мл РМАО (7% раствор от Akzo Nobel). Полученную суспензию перемешивают 15 минут при комнатной температуре. Полученная суспензия (49,3 мл) имеет темно-коричневый цвет, и концентрация составляет 2,99 мкмоль/мл.

Полимеризация

Стальной автоклав объемом 3,1 л заполняют под атмосферой аргона при комнатной температуре 450 мл циклогексана и 1300 мл бутена. Температуру повышают до 80°C (частотная скорость: 350). Рабочее давление повышают до 3,5 бар с помощью 25,4 г этилена. Добавляют 300 мг триизобутилалюминия (ТИБА в циклогексане 20%). После 5 минут перемешивания добавляют раствор катализатора (60,0 мкмоль раствора) и блок дозирования катализатора промывают 20 мл циклогексана. Установленное давление 13,4 бар поддерживают постоянным в течение 100 минут путем добавления дополнительного количества этилена (75,1 г) во

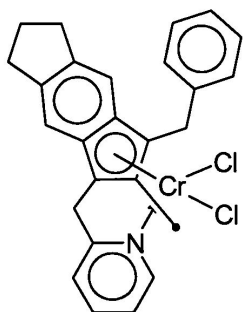
время полимеризации. Через 100 минут полимеризацию останавливают с помощью 5 мл изопропанола и автоклав охлаждают до 50°C (частотная скорость: 100). Давление сбрасывают, и автоклав промывают азотом. Добавляют 750 мл Exxsol D 140/170 и температуру повышают до 50°C.

Полимер сушат в высоком вакууме при 80°C в течение 12 часов. Выход составляет 93,7 г, что соответствует 3713 кг/моль Cr или 936 кг ПЭ/(моль Cr\*час).

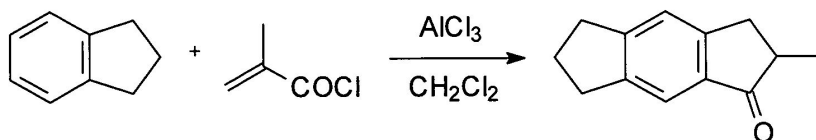
Хромовые шлаки, если их не отмывать, составляют 33 ч/млн.

#### Пример 2

Синтез  $[\eta^5-1-(2\text{-метилпиридин})-2\text{-метил-3-бензил-1,5,6,7-тетрагидро-}s\text{-индацен-1-ил}]$  дихлорхрома



#### Получение 2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-она

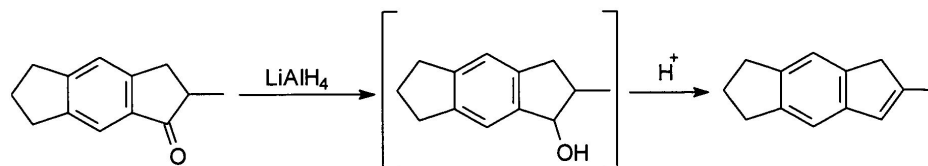


Метакрилоилхлорид (50 мл, 0,5 моль) добавляют к суспензии 133,5 г (1 моль)  $\text{AlCl}_3$  в 500 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при -78°C, и смесь перемешивают 20 минут. Затем при той же температуре добавляют 59 г (0,5 моль) индана. Смеси дают нагреться до комнатной температуры и затем перемешивают в течение ночи. На следующий день полученную смесь осторожно выливают в смесь льда (1000 г) и  $\text{HCl}$  (200 мл). Органическую фазу отделяют, промывают водой и 5%  $\text{NaHCO}_3$ , и сушат над  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривают и остаток перегоняют в вакууме, получают 77,6 г продукта (83%), т.кип. 118-120°C/0,5 торр.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,59 (с, 1H); 7,28 (с, 1H); 3,34 (дд, 1H); 2,92 (м, 4H); 2,80-2,65 (группа сигналов, 2H); 2,13 (м, 2H); 1,42 (д, 3H).

$^{13}\text{C}$  208,90, 152,82, 152,45, 143,96, 134,91, 121,85, 199,00, 42,25, 34,52, 32,90, 31,85, 25,61, 16,33.

#### Получение 6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-*s*-индацена



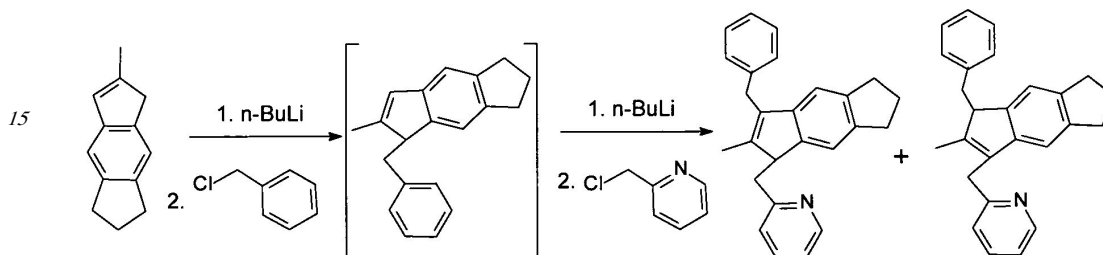
К раствору 37,2 г (0,2 моль) 2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-*s*-индацен-1(2H)-она (полученного в примере 1.1) в 300 мл  $\text{Et}_2\text{O}$  при охлаждении (0°C) и при перемешивании осторожно добавляют 3,8 г (0,1 моль)  $\text{LiAlH}_4$ . Полученной смеси дают нагреться до комнатной температуры и затем перемешивают в течение ночи. На следующий день полученную смесь охлаждают до 0°C и осторожно добавляют 10%  $\text{HCl}$ . Органическую



фазу отделяют, сушат над  $MgSO_4$ . Затем добавляют 0,5 г ТСК (пара-толуолсульфоновой кислоты) и реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 1 час. Затем промывают водным раствором  $NaHCO_3$  и насыщенным водным раствором  $NaCl$ . Органическую фазу сушат над  $MgSO_4$ , упаривают и затем выделяют перегонкой. Получают 28,5 г 6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-s-индацена (83%). Т.кип.  $140^\circ C/5$  торр.

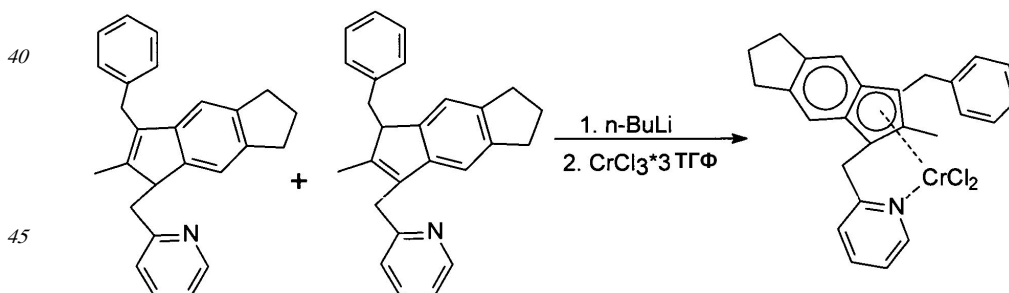
$^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 7,34 (с, 1H); 7,24 (с, 1H); 6,56 (с, 1H); 3,34 (с, 2H); 3,05 (м, 4H); 2,30-2,20 (группа сигналов, 5H).

Синтез 2-[(3-бензил-2-метил-1,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1-ил)метил]пиридина и 2-[(3-бензил-2-метил-3,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1-ил)метил]пиридина



В колбу объемом 500 мл помещают 6-метил-1,2,3,5-тетрагидро-s-индацен (17,2 г, 0,1 моль) и  $Et_2O$  (180 мл). Затем раствор охлаждают до  $-20^\circ C$  и добавляют 2,5М н-бутиллития в гексане (40 мл, 0,1 моль) в течение 20 минут при перемешивании. Смеси дают нагреться до комнатной температуры при перемешивании в течение 4 часов.

Затем смесь снова охлаждают ( $-20^\circ C$ ) и обрабатывают раствором (хлорметил)бензола (11,5 мл, 0,1 моль) в 30 мл  $Et_2O$ . Полученной смеси дают нагреться до комнатной температуры и перемешивают в течение ночи. На следующий день полученную смесь охлаждают до  $-20^\circ C$  и добавляют 2,5М н-бутиллитий в гексане (40 мл, 0,1 моль) за 20 минут при перемешивании. Охлаждение убирают и реакционную смесь перемешивают 4 часа. Затем смесь охлаждают до  $0^\circ C$  и обрабатывают раствором 2-(хлорметил)пиридина (12,7 г, 0,1 моль) в 20 мл бензола. Полученной смеси дают нагреться до комнатной температуры и затем перемешивают в течение ночи. На следующий день добавляют 80 мл воды. Органический слой выделяют, водный слой экстрагируют 2 раза 40 мл  $Et_2O$ . Органическую фазу сушат над  $MgSO_4$  и упаривают. Остаток снова растворяют в толуоле, и полученный раствор снова упаривают, получают целевое вещество с количественным выходом в виде смеси изомеров. Полученное вещество используют на следующей стадии без очистки.



Смесь изомеров, полученную на предыдущей стадии, растворяют в 150 мл ТГФ. Полученный раствор охлаждают до  $-70^\circ C$  и затем обрабатывают 2,5М н-бутиллитием в гексане (38 мл, 0,095 моль) за 20 минут при перемешивании. Полученную смесь перемешивают при той же температуре еще 1 час, затем смеси дают нагреться до комнатной температуры и перемешивают 3 часа. Затем смесь снова охлаждают до  $-60^\circ C$  и обрабатывают 35,5 г (0,095 моль)  $CrCl_3*3TGF$ . Полученной смеси дают

нагреться до комнатной температуры и затем перемешивают в течение ночи. На следующий день реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 1 часа, затем охлаждают до  $-10^{\circ}\text{C}$  и, наконец, фильтруют, получают зеленый осадок. Полученный осадок промывают 50 мл холодного ТГФ, затем 100 мл эфира и затем сушат, получают 26,3 г сырого продукта (~50% из расчета на инден). В 100 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  растворяют 13 г сырого продукта, затем половину растворителя упаривают и полученный раствор обрабатывают 50 мл пентана. Полученную суспензию фильтруют (чтобы освободить от мелкого белого осадка) и полученный раствор упаривают, получают зеленое кристаллическое твердое вещество. Твердое вещество промывают 100 мл смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /пентан и сушат. Выделяют 8 г соединения А. Из маточного раствора можно выделить еще 1-2 г соединения.

#### Каталитический раствор

Смешивают раствор 46,0 мг  $[\eta^5\text{-1-(2-метилпиридин)-2-метил-3-бензил-1,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1-ил}]$ дихлорхрома в 15 мл циклогексана, 11,5 мл триизобутилалюминия (20% ТИВА в циклогексане от Chemtura) и 4,0 мл РМАО (7% раствор, от Akzo Nobel). Полученную суспензию перемешивают 15 минут при комнатной температуре. Полученная суспензия (30,5 мл) имеет красно-коричневый цвет, и концентрация составляет 3,19 мкмоль/мл.

#### Полимеризация

Стальной автоклав объемом 3,1 л заполняют под атмосферой аргона при комнатной температуре 450 мл циклогексана и 1300 мл бутена. Температуру повышают до  $80^{\circ}\text{C}$  (частотная скорость: 350). Рабочее давление повышают до 4,5 бар с помощью 38,7 г этилена. Добавляют 300 мг триизобутилалюминия (ТИВА в циклогексане 20%). После 5 минут перемешивания добавляют раствор катализатора (61,9 мкмоль раствора) и блок дозирования катализатора промывают 20 мл циклогексана. Установленное давление 14,5 бар поддерживают постоянным в течение 102 минут путем добавления дополнительного количества этилена (115,6 г) во время полимеризации. Через 102 минуты полимеризацию останавливают с помощью 5 мл изопропанола и автоклав охлаждают до  $50^{\circ}\text{C}$  (частотная скорость: 100). Давление сбрасывают и автоклав промывают азотом. Добавляют 750 мл Exxsol D 140/170 и температуру повышают до  $50^{\circ}\text{C}$ .

Полимер сушат в высоком вакууме при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов. Выход составляет 179,2 г, что соответствует 6117 кг/моль Сг или 1703 кг ПЭ/(моль Сг\*час).

Хромовые шлаки, если их не отмывать, составляют 17,4 ч/млн.

#### Пример 3

#### Каталитический раствор

Смешивают раствор 35,3 мг  $[\eta^5\text{-1-(2-метилпиридин)-3-бензилинденил}]$ дихлорхрома (комплекс примера 1) 15 мл циклогексана, 10,3 мл Tibal (20% в циклогексане от Chemtura) и 3,6 мл РМАО (7% раствор от Akzo Nobel). Полученную суспензию перемешивают 15 минут при комнатной температуре. Полученная суспензия (28,9 мл) имеет черно-коричневый цвет, и концентрация составляет 2,91 мкмоль/мл.

#### Полимеризация

Стальной автоклав объемом 3,1 л заполняют под атмосферой аргона при комнатной температуре 450 мл циклогексана и 1300 мл бутена. Температуру повышают до  $80^{\circ}\text{C}$  (частотная скорость: 350). Рабочее давление повышают до 3,5 бар с помощью 26,1 г этилена. Добавляют 300 мг триизобутилалюминия (ТИВА в циклогексане 20%). После 5 минут перемешивания добавляют раствор катализатора (59,9 мкмоль раствора) и блок дозирования катализатора промывают 20

мл циклогексана. Установленное давление 13,4 бар поддерживают постоянным в течение 102 минут путем добавления дополнительного количества этилена (88,3 г) во время полимеризации. Через 102 минуты полимеризацию останавливают с помощью 5 мл изопропанола и автоклав охлаждают до 50°C (частотная скорость: 100). Давление сбрасывают и автоклав промывают азотом. Добавляют 750 мл Exxsol D 140/170 и температуру повышают до 50°C.

Полимер сушат в высоком вакууме при 80°C в течение 12 часов. Выход составляет 94,7 г, что соответствует 3764 кг/моль Cг или 931 кг ПЭ/(моль Cг\*час).

Хромовые шлаки, если их не отмывать, составляют 32 ч/млн.

#### Пример 4

##### Каталитический раствор

Смешивают раствор 45,1 мг [ $\eta^5$ -1-(2-метилпиридин)-2-метил-3-бензил-1,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1-ил]дихлорхрома (комплекс примера 2) в 15 мл циклогексана, 11,3 мл Tibal (20% в циклогексане от Chemtura) и 4,0 мл РМАО (7% раствор от Akzo Nobel). Полученную суспензию перемешивают 15 минут при комнатной температуре. Полученная суспензия (30,3 мл) имеет красно-коричневый цвет, и концентрация составляет 3,14 мкмоль/мл.

##### Полимеризация

Стальной автоклав объемом 3,1 л заполняют под атмосферой аргона при комнатной температуре 450 мл циклогексана и 1300 мл бутена. Температуру повышают до 80°C (частотная скорость: 350). Рабочее давление повышают до 3,5 бар с помощью 25,2 г этилена. Добавляют 300 мг триизобутилалюминия (ТИБА в циклогексане 20%). После 5 минут перемешивания добавляют раствор катализатора (61,5 мкмоль раствора) и блок дозирования катализатора промывают 20 мл циклогексана. Установленное давление 13,4 бар поддерживают постоянным в течение 101 минуты путем добавления дополнительного количества этилена (91,1 г) во время полимеризации. Через 101 минуту полимеризацию останавливают с помощью 5 мл изопропанола и автоклав охлаждают до 50°C (частотная скорость: 100). Давление сбрасывают и автоклав промывают азотом. Добавляют 750 мл Exxsol D 140/170 и температуру повышают до 50°C.

Полимер сушат в высоком вакууме при 80°C в течение 12 часов. Выход составляет 159,2 г, что соответствует 5464 кг/моль Cг или 1537 кг ПЭ/(моль Cг\*час).

Хромовые шлаки, если их не отмывать, составляют 19,6 ч/млн.

Таблица 1 обобщает свойства этиленовых сополимеров, полученных, как описано в приведенных выше примерах 1-4.

Таблица 1									
Пример	$\eta$ , дл/г	ИТР, дг/мин	ГПХ $M_w$ , г/моль	ГПХ, $M_w/M_n$	$^{13}C$ ЯМР $C_{4'}$ , % масс.	$^{13}C$ ЯМР $C_{3'}$ , % масс.	$T_{ст}$ , °C	Плотность, г/мл	$\Delta H_f$ , Дж/г
1	1,7	0,9	91831	2,8	27,9	2,4	-48	0,868	13,1
2	1,4	2,4	71167	3,5	28,6	2,6	-50	0,867	8,1
3	1,3	3,4	65405	2,7	29,5	2,2	-53	0,869	17,0
4	2,1	0,3	100586	2,9	31,6	3,4	-54	0,864	3,6
СПр1	1,4	2,4	88098	2,5	28,3	0	-43	0,873	26,7
СПр2	1,3	3,4	87290	2,5	30,8	0	-44	0,863	25,5
СПр3	1,7	0,9	123385	2,5	31,0	0	-47	0,865	14,1
СПр4	1,8	0,7	120236	2,6	33,0	0	-49	0,863	13,0

СПр 1-4 представляют собой сравнительные примеры эластомерных этиленовых сополимеров, доступных на рынке.

Очевидно, в случае такого же или более низкого содержания сомономера  $C_4$  эластомерные этиленовые сополимеры в соответствии с изобретением показывают значительно более низкую температуру стеклования,  $T_{ст}$ , в сравнении с предшествующим уровнем техники.

5 Таблица 2 обобщает данные  $^{13}C$  ЯМР по содержанию боковых цепочек для тех же сополимеров 1-4.

Пример	Me/1000 C	Et/1000 C	Pr/1000 C
1	8,1	69,3	1,2
2	8,7	71,2	0,8
3	7,4	73,6	1,1
4	11,2	78,7	0,8

15 Таблица 3 обобщает механические свойства эластомерных этиленовых сополимеров, полученных в примерах 1-4.

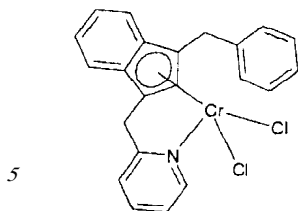
Пример	Твердость по Шору А (5 секунд)	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве
1	44,4	1,6	1350
2	35,0	0,9	2710
3	33,8	0,5	650
4	24,2	0,4	4000
СПр1	66,4	3,4	717
СПр2	48,8	1,7	650
СПр3	56,0	2,5	763
СПр4	51,8	2,0	706

20 Что касается сравнительных примеров СПр1-4, то сополимеры в соответствии с настоящим изобретением показывают значительно более низкие значения твердости по Шору А (5 секунд), а также, как правило, превосходные эластомерные характеристики как с точки зрения разрушающего напряжения, так и с точки зрения относительного удлинения при разрыве.

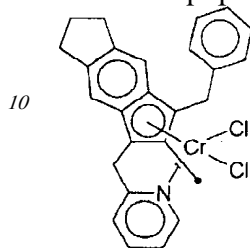
### 35 Формула изобретения

1. Сополимер этилена и, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $n$  атомов углерода, и, по меньшей мере, одного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего  $(n-1)$  атомов углерода, причем  $n$  принимает значения от 4 до 13, где сополимер содержит от 60 до 80 мас.% этилена и суммарно от 20 до 40 мас.% указанного первого и второго  $C_3$ - $C_{13}$ -сомономера, и где сополимер имеет полидисперсность  $M_w/M_n$ , равную или ниже, чем 3,5, и плотность от 0,855 до 0,880 г/см<sup>3</sup>, где сополимер получен способом, включающим следующие стадии:

45 - получения каталитической системы, содержащей катализатор, содержащий комплекс переходного металла, способный образовывать указанный сополимер этилена, производящий при этом указанный, по меньшей мере, один второй  $\alpha$ -олефиновый сомономер из этилена, где указанная каталитическая система содержит катализатор, содержащий комплекс хрома, где катализатор содержит  
50 моноциклопентаденильный комплекс формулы:



и/или формулы



15 и

- введения этилена и указанного, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера на стадию полимеризации в присутствии указанной каталитической системы.

20 2. Сополимер по п.1, где указанный сополимер содержит от 15 до 35 мас.% указанного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего n атомов углерода.

3. Сополимер по п.1 или 2, где указанный сополимер содержит от 0,5 до 5 мас.% указанного второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего (n-1) атомов углерода.

25 4. Сополимер по п.1, где указанный сополимер имеет температуру стеклования,  $T_{ст}$ , ниже, чем  $-30^{\circ}C$ .

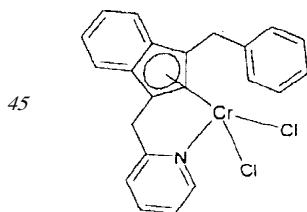
5. Сополимер по п.1, где указанный сополимер имеет  $MFR_{190/2,16}$  в интервале от 0,1 до 10 дг/мин.

30 6. Способ сополимеризации этилена и, по меньшей мере, первого  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего n атомов углерода, и второго  $\alpha$ -олефинового сомономера, имеющего (n-1) атомов углерода, причем n принимает значения от 4 до 13, включающий стадии

35 - получения каталитической системы, содержащей катализатор, содержащий комплекс переходного металла, способный образовывать указанный сополимер этилена, производящий при этом указанный, по меньшей мере, один второй  $\alpha$ -олефиновый сомономер из этилена, где указанная каталитическая система содержит катализатор, содержащий комплекс хрома, и

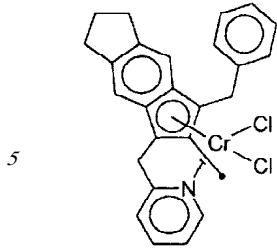
40 - введения этилена и указанного, по меньшей мере, одного первого  $\alpha$ -олефинового сомономера на стадию полимеризации в присутствии указанной каталитической системы,

где катализатор содержит моноциклопентадиенильный комплекс формулы:



и/или формулы

50



7. Сополимер, полученный способом по п.6.

10

15

20

25

30

35

40

45

50