



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 179 558**⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 2/18, 210/16, 4/02, 4/64, 4/647, C 08 L 23/04, C 08 J 5/00, B 29 C 51/00, 43/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98122704/04, 16.05.1997
(24) Дата начала действия патента: 16.05.1997
(30) Приоритет: 17.05.1996 JP 8-148392
(43) Дата публикации заявки: 27.12.2000
(46) Дата публикации: 20.02.2002
(56) Ссылки: WO 94/03506 A1, 17.02.1994. RU 2043373 C1, 10.09.1995. US 5102955 A, 07.04.1992. WO 94/17112 A1, 04.08.1994. WO 93/11172 A1, 10.06.1993. EP 571882 A1, 01.12.1993. EP 572003 A, 01.12.1993. EP 447035 A, 18.09.1991. US 5374700 A, 20.12.1994. EP 273284 A2, 06.07.1988.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 17.12.1998
(86) Заявка РСТ: US 97/08466 (16.05.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 97/43323 (20.11.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: ЯКОБСЕН Грант Б. (US), ВАН ДЮН Йозеф Й. (BE), ЧУМ Пак-Винг С. (US), МЕЙСКЕ Ларри А. (US), МАЦУСИТА Фумио (JP), МИЯМОТО Акира (JP)
(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ И СОДЕРЖАЩИХ ИХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

(57) Заявлен способ получения этиленового сополимера, содержащего сополимер этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранным из группы, состоящей из соединения, представленного формулой $H_2C=CHR$, где R обозначает C_1-C_{20} линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C_6-C_{20} -арильную группу, и C_4-C_{20} линейного, разветвленного или циклического диена. Сополимеризацию проводят в присутствии системы твердого катализатора, содержащей носитель, имеющий гидроксильные группы, соединение металла переходного ряда и активатор. Реакцию полимеризации проводят суспензионной полимеризацией, так что

полученный продукт не расплавляется, а остается в твердом состоянии во время реакции. Активные образцы катализатора являются сильно связанными с носителем, так что он не высвобождается из носителя и не улетучивается из получаемого полимера. Металл переходного ряда выбран из групп 3-5 Периодической таблицы. Также заявлены сополимер, полученный по данному способу, полимерная смесь композиция, способ получения полимерной смеси композиция, спекающийся порошок и промышленное изделие. Сополимер этилена изобретения не содержит примесей, таких как воск, гель. Сополимер и композиции на его основе имеют высокое сопротивление механическим воздействиям и замечательное сопротивление воздействиям окружающей среды. 7 с. и 35 з.п.ф-лы, 6 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 179 558** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 2/18, 210/16, 4/02,**
4/64, 4/647, C 08 L 23/04, C 08 J
5/00, B 29 C 51/00, 43/00

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98122704/04, 16.05.1997
(24) Effective date for property rights: 16.05.1997
(30) Priority: 17.05.1996 JP 8-148392
(43) Application published: 27.12.2000
(46) Date of publication: 20.02.2002
(85) Commencement of national phase: 17.12.1998
(86) PCT application:
US 97/08466 (16.05.1997)
(87) PCT publication:
WO 97/43323 (20.11.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
(72) Inventor: JaKOBSEN Grant B. (US),
VAN DJuN Jozef J. (BE), ChUM Pak-Ving S.
(US), MEJSKE Larri A. (US), MATsUSITA Fumio
(JP), MIJaMOTO Akira (JP)
(73) Proprietor:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF POLYMERS AND MIXING COMPOSITIONS CONTAINING THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, polymers, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to method of synthesis of ethylene copolymers containing ethylene copolymer with at least one comonomer taken among the group consisting of compound of the formula $H^2C=CHR$ where R means C_1 - C_{20} -linear, branched or cyclic alkyl group or C_6 - C_{20} -aryl group and C_4 - C_{20} -linear, branched or cyclic diene. Copolymerization is carried out in the presence of the solid catalyst system containing a carrier having hydroxyl groups, transient metal compound and an activating agent. Polymerization reaction is carried out by suspension polymerization to yield nonmelted product but it retains solid state

in reaction process. Active catalyst samples are tightly bound with a carrier and catalyst does not release from carrier and does not evolve from polymer synthesized. Transient metal is taken among 3-5 groups of periodic system of elements. Invention relates also to copolymer synthesized by this method, polymeric mixing composition, method of preparing the mixing composition, caking powder and industrial article. Ethylene copolymer of invention does not contain impurities, for example, wax, gel. Copolymer and compositions based on thereof have high resistance against mechanical effects and strong resistance to effects of environment. EFFECT: improved method of synthesis, valuable technological properties. 42 cl, 6 tbl

RU 2 179 558 C2

RU 2 179 558 C2

Эта заявка имеет приоритет по заявке Японии H08-148392, поданной 17 мая 1996 г. (Attorney's Docket C-42862).

Изобретение относится к новому этиленовому сополимеру и способу его получения. Более конкретно, настоящее изобретение касается нового этиленового сополимера, включающего сополимер этилена с, по меньшей мере одним, сомономером, выбранным из группы, включающей соединения, представленные формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет $C_{1-C_{20}}$ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или $C_{6-C_{20}}$ арильную группу, и C_4-C_{20} линейный, разветвленный или циклический диен, имеющий специфическую плотность и имеющий не только специфическую характеристику молекулярно-массового распределения, но также специфическую характеристику распределения содержания сомономера.

Настоящее изобретение также относится к смесевым композициям, включающим упомянутый новый сополимер этилена, и:

a) второй сополимер этилена настоящего изобретения с отличающимся молекулярным весом или плотностью; или

b) гомогенный интерполимер этилена с узким распределением состава; или

c) гетерогенный интерполимер этилена с широким распределением состава; или

d) гомополимер (полученный с помощью каталитического компонента, отличающегося от используемого для получения сополимера этилена настоящего изобретения); или

e) комбинацию любых двух или нескольких из a), b), c) или d).

Настоящее изобретение также касается нового способа получения композиций, включающих сополимер этилена настоящего изобретения.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет большие преимущества, которые не свойственны обычным сополимерам этилена, то есть он не содержит примесей, таких как воск, гель. Кроме того, и сополимер этилена, и композиции настоящего изобретения, содержащие его, имеют также замечательные свойства, такие как высокое сопротивление механическим воздействиям и замечательное сопротивление воздействиям окружающей среды, так что они могут быть с преимуществом использованы для производства тонких пленок, формованных выдуванием изделий, труб, покрывающих материалов для электропроводящих кабелей.

Сополимеры этилена широко используются в различных областях, таких как производство пленок, формованных выдуванием изделий, труб, покрывающих материалов для электропроводящих кабелей. При применении в любой из этих областей требуется, чтобы сополимер этилена не только содержал небольшое количество примесей, но и обладал замечательными свойствами, такими как высокое сопротивление механическим воздействиям и неблагоприятным воздействиям окружающей среды (далее в данном документе многократно упоминающимся как "ESCR свойства"). Однако попытки изменить молекулярную структуру полимера с целью

улучшения одного из этих свойств часто приводят к ухудшению другого. Например, полимеры, проявляющие высокую жесткость и теплоустойчивость, должны обладать высокой степенью кристалличности и низким содержанием сомономера, однако это может привести к потере прочности, ESCR, низким оптическим свойствам и плохой теплоизоляции. Подобным образом, для улучшения способности полимера подвергаться обработке (низкие экструзионные атр и противодавление и отсутствие разрушения экструзионного потока) желательно использовать полимеры, имеющие низкий молекулярный вес и широкое молекулярно-массовое распределение, имеющие значительные уровни длинно-цепочечных ответвлений. Однако широкое молекулярно-массовое распределение, особенно у полимеров с низким молекулярным весом, часто приводит к накоплению воска на пресс-форме, копоти на экструдере и к появлению проблем с запахом и вкусом в получаемых производственных изделиях.

Известно, что улучшение сопротивления сополимера этилена механическим воздействиям и неблагоприятным воздействиям окружающей среды может быть достигнуто путем уменьшения содержания сомономера во фракции сополимера этилена с низким молекулярным весом до такого низкого уровня, как только возможно, и в то же время увеличения содержания сомономера во фракции сополимера этилена с высоким молекулярным весом до такого высокого уровня, как только возможно. Было также продемонстрировано (например, Zhou et al. Polymer, Vol. 24, p. 2520 (1993)), что присутствие в смоле "молекул-связок" также улучшает деформационные свойства, такие как прочность, изнашиваемость, сопротивление механическим воздействиям и ESCR. Высокомолекулярные молекулы с максимальным содержанием сомономера (который имеет самую высокую степень короткоцепочечного ветвления) ответственны за образование большинства молекул-связок при кристаллизации.

Таким образом, было бы желательно, чтобы сополимер имел специфические характеристики распределения сомономера, где, с одной стороны, чем ниже молекулярный вес фракции сополимера в молекулярно-массовом распределении упомянутого сополимера, тем ниже содержание сомономера в этой фракции сополимера; и, с другой стороны, чем выше молекулярный вес фракции в молекулярно-массовом распределении упомянутого сополимера, тем выше содержание сомономера в этой фракции сополимера.

Однако возможно, что в сополимерах этилена, которые получают, используя обычные катализаторы Циглера-Натта, чем ниже молекулярный вес фракции сополимера, тем выше содержание сомономера. Таким образом, такие обычные сополимеры этилена имеют распределение содержания сомономера, которое совершенно противоположно вышеописанному желательному распределению содержания сомономера. Следовательно, такие обычные сополимеры этилена являются невыгодными в

отношении желательных свойств, таких как улучшенное сопротивление механическим воздействиям и ESCR.

Попытки максимизировать прочность, коэффициенты, сопротивление механическим воздействиям и ESCR сополимеров этилена привели к получению и применению композиций, приготовленных из двух или более компонентов сополимера этилена с различными молекулярными структурами. В добавление к смешиванию отдельно выбранных индивидуальных компонентов полимера после их производства и выделения (так называемое "off-line" смешивание), такие композиции также могут быть получены с помощью способа, в котором сополимеризацию этилена с сомономером проводят путем многостадийной полимеризации, используя несколько различных полимеризационных реакторов, способных обеспечивать разные условия сополимеризации. Это дает возможность получать, что называется "в реакторе" или "в процессе", сополимеры этилена, включающие смесь компонента сополимера с низкой молекулярной массой, имеющего низкое содержание сомономера, и компонента сополимера с высокой молекулярной массой, имеющего высокое содержание сомономера.

Такие композиции, содержащие только продукты катализатора Циглера, описаны в ряде патентов. Например, Nelson (US 3280220, Phillips Petroleum) показывает, что смесь гомополимера этилена с низким молекулярным весом (полученного при проведении процесса в растворе) и сополимера этилен/бутена-1 с высоким молекулярным весом (полученного при проведении процесса с образованием частиц) обладает улучшенными ESCR свойствами и является более преимущественной для контейнеров и труб, чем другие такие смеси.

Hoblitt et al. (US 3660530, the Dow Chemical Company) демонстрирует способ, в котором часть полученного после первой стадии реакции гомополимера подвергают обработке 1-бутеном. Затем под действием все еще активного катализатора получают блок сополимера полиэтилена и полимеризованного бутена-1. После этого оба компонента смешивают. Полученная смесь имеет улучшенные ESCR свойства.

Fukushima et al. (US 4438238) раскрывают смеси, состоящие из компонентов с плотностями от 0,910 до 0,940 г/см³ и широким молекулярно-массовым распределением и полимеров, имеющих в основном не длинные боковые ветви. Было обнаружено, что эти смеси обладают такой же способностью к обработке, что и полиэтилен высокого давления.

Bailey et al. (US 4547551) показал, что этиленовые полимерные смеси высокомолекулярного этиленового полимера, предпочтительно этилен/ α -олефинового сополимера, и низкомолекулярного полимера, предпочтительно гомополимера этилена, имеющих узкое молекулярно-массовое распределение и низкие уровни длинноцепочечного ветвления, проявляют замечательные пленочные свойства и улучшенный баланс жесткости, сопротивления механическим воздействиям и ESCR по сравнению с полиэтиленом такой же плотности и текучести.

Morimoto et al. (US 5189106 и 5260384) раскрывают смеси, состоящие из высокомолекулярного сополимера в сочетании с низкомолекулярным гомополимером, обладающие хорошей способностью подвергаться обработке и превосходные механические свойства при низких температурах.

Boehm et al. (Advanced Materials 4 (1992) 3, p.237), раскрывает каскад процесса полимеризации, в котором сомономер вводят в высокомолекулярную фракцию полимера, что приводит к присутствию большего количества сомономера при той же общей плотности. Это, в свою очередь, приводит к тому, что полимерный состав имеет улучшенное время прочности (время изнашивания) по сравнению с обычными единообразными полимерами. Некоторые патенты, включая EP 0022376 (Morita et al.), предоставляют также способ получения таких веществ посредством такого каскада процессов.

Выложенные патентные заявки Японии с описаниями 61-221245 и 61-57638 раскрывают попытки увеличения содержания сомономера в высокомолекулярной фракции сополимера с помощью способа, в котором низкомолекулярный полимер, имеющий низкое содержание сомономера и высокомолекулярный полимер, имеющий высокое содержание сомономера, получают отдельно и смешивают посредством смесителя или посредством способа, в котором сополимеризацию этилена и сомономера проводят путем многостадийной полимеризации, в результате чего получают этиленовый сополимер, включающий смесь низкомолекулярного компонента полимера, имеющего низкое содержание сомономера и высокомолекулярного компонента полимера, имеющего высокое содержание сомономера.

Наконец, Sakurai et al. (US 4230831) раскрывают, что является выгодным смешивать полиэтилен низкой плотности с различными композициями для улучшения набухания в пресс-форме или напряжения расплава.

В единственном компоненте сополимера этилена, полученного с применением катализатора Циглера, наблюдаются некоторые улучшения в отношении сопротивления механическим воздействиям и ESCR свойств. Такие сополимеры этилена, однако, по своему существу обладают не только широким молекулярно-массовым распределением, но и широкой хвостовой частью как с низкомолекулярной, так и с высокомолекулярной стороны молекулярно-массового распределения. Присутствие низкомолекулярного материала может привести к неблагоприятному образованию воска. С другой стороны, наличие высокомолекулярного материала может привести к неблагоприятному образованию геля.

Кроме того, композиции, являющиеся смесью таких сополимеров этилена, полученных с помощью катализатора Циглера, могут включать компоненты сополимеров, которые по свойствам совершенно отличаются один от другого, то есть низкомолекулярный компонент полимера, имеющий низкое содержание сомономера, и высокомолекулярный компонент полимера,

имеющий высокое содержание сомономера. Это может привести к тому, что компоненты полимеров подвергаются фазовому разделению так, что распределение компонентов сополимеров становится неоднородным, и в результате сополимер этилена не только становится неоднородным по свойствам, но также наблюдается образование геля.

В качестве альтернативы применения катализаторов Циглера-Натта недавно было предложено и коммерциализировано использование металлоценовых катализаторов (DE 31271332). Как раскрыто, например, в Worldwide Metallocene Conference (Met-con) 26-28 мая 1993 г., Houston Texas, p. 171-172 и p. 235-244 (1993) и в Proceedings of 5th International Business Forum on Specialty Polyolefins, 20-22 сентября, Houston Texas, p. 341-352 (1995), в сополимере этилена, полученном с использованием металлоценового катализатора, как низкомолекулярная фракция, так и высокомолекулярная фракция имеют приблизительно одинаковое содержание сомономера, и что распределение содержания сомономера почти однородно для всего молекулярно-массового распределения сополимера. Таким образом, сополимер этилена, полученный с помощью металлоценового катализатора, имеет более однородное распределение содержания сомономера, чем сополимер этилена, полученный при использовании катализатора Циглера-Натта. Однако, с другой стороны, сополимеры этилена, полученные с помощью металлоценового катализатора, являются все еще неудовлетворительными в отношении улучшения сопротивления механическим воздействиям и ESCR свойств у изделий из таких сополимеров.

Опять, как в случае с продуктами, полученными с помощью катализатора Циглера, попытки улучшения свойств, таких как ESCR и сопротивление механическим воздействиям у продуктов, полученных с помощью металлоценового катализатора, включают их внедрение в композиции. Был предложен ряд методов получения таких смесей, включая способ, в котором два или более различных сополимеров этилена, имеющих различное содержание сомономера, получают раздельно и смешивают посредством смесителя, или способ, в котором сополимер этилена, включенный в смесь двух или более различных этиленовых сополимерных компонентов, имеющих различное содержание сомономера, получают путем многостадийной полимеризации (см., например, EP 0447035). Далее, также был предложен способ, в котором смесь двух или более различных типов металлоценовых катализаторов используют для получения сополимера этилена, состоящего из смеси двух или более различных этиленовых сополимерных компонентов, имеющих различное содержание сомономера (см., например, патент США 4937299 и 4530914).

Однако сополимер этилена, полученный с помощью металлоценового катализатора, имеет очень узкое молекулярно-массовое распределение сополимера M_w/M_n , приблизительно равное 2. Следовательно, если два различных типа сополимеров, а именно низкомолекулярный сополимер и

высокомолекулярный сополимер, сильно отличающиеся по весу один от другого, получают с помощью различных металлоценовых катализаторов, относительное количество цепей сополимера с обычным молекулярным весом, в двух разных сополимерах очень мало, так что совместимость между этими двумя сополимерами очень плохая.

Для решения вышеупомянутой проблемы был предложен способ, в котором сополимер этилена, полученный с помощью металлоценового катализатора, смешивают с сополимером этилена, полученным с помощью катализатора Циглера-Натта, например, в EP 0439964 и EP 0435514. Кроме того, в описании выложенных заявок Японии 6-207059 и 6-329848 раскрыт способ, в котором сополимер этилена, полученный с использованием металлоценового катализатора, смешивают с сополимером этилена, полученным способом полимеризации высокого давления.

Однако остается потребность в получении сополимера этилена, который не только содержит незначительное количество примесей, таких как воск, гели, но также имеет превосходные свойства, включая высокое сопротивление механическим воздействиям и ESCR. Остается также потребность в разработке сополимера этилена, который не содержит таких примесей, как воск, гель, одновременно обладая вышеупомянутым желательным распределением содержания сомономера, а именно, с одной стороны, чем ниже молекулярный вес сополимерной фракции, тем ниже содержание в ней сомономера; и, с другой стороны, чем выше молекулярный вес сополимерной фракции, тем выше содержание в ней сомономера.

Остается также потребность в получении смесевых композиций, включающих упомянутые сополимеры этилена, которые также обладают превосходными свойствами, такими как высокая устойчивость к механическим воздействиям и замечательные ESCR свойства. Наконец, остается также потребность в получении композиций с хорошей совместимостью между двумя компонентами и проявляющих улучшенную однородность и баланс свойств и в то же время имеющих низкое содержание воска и пониженную тенденцию к образованию геля.

Неожиданно было обнаружено, что такие желательные сополимеры этилена и смесевые композиции могут быть получены с использованием полимеров и специфических способов полимеризации и смешивания настоящего изобретения.

Соответственно, одним аспектом настоящего изобретения является предоставление нового сополимера этилена, который не только не содержит существенных количеств примесей, таких как воск, гель, но также обладает таким распределением содержания сомономера, при котором чем ниже молекулярный вес фракции указанного сополимера, тем ниже содержание в ней сомономера; и чем выше молекулярный вес фракции указанного сополимера, тем выше содержание в ней сомономера.

Объектом настоящего изобретения является также предоставление новых смесевых композиций, включающих

упомянутый сополимер этилена, которые проявляют превосходные баланс и однородность свойств, таких как высокая устойчивость к механическим воздействиям и замечательные ESCR свойства, и в то же время имеют низкое содержание воска и пониженную тенденцию к образованию геля.

Предыдущие и другие объекты, черты и преимущества настоящего изобретения проясняются для специалистов в данной области из следующего подробного описания и прилагающейся формулы изобретения.

В данном документе все ссылки на элементы или металлы, принадлежащие к определенной группе, относятся к Периодической таблице элементов, опубликованной (с авторским правом) CRC Press, Inc., 1989. Кроме того, любая ссылка на группу или группы соответствует системе IUPAC нумерации групп Периодической таблицы элементов.

Любые численные значения, приведенные в данном документе, включают все значения от высшего до низшего с промежутком в одну единицу при условии, что между ними существует интервал по меньшей мере в 2 единицы. Например, если установлено, что количество компонента или значения переменных процесса, таких как, например, температура, давление, время, составляют, например, от 1 до 90, предпочтительно от 20 до 80, более предпочтительно от 30 до 70, то это подразумевает, что такие значения, как от 15 до 85, от 22 до 68, от 43 до 51, от 30 до 32 и т.д., точно включены в это описание. Для значений, меньших единицы, одной единицей считается 0,0001, 0,001, 0,01 или 0,1 соответственно. Это является только примерами детального описания, а все возможные комбинации численных значений от низшего до высшего должны быть рассмотрены, чтобы быть точно установленными в этой заявке, подобным же образом.

Термин "гидрокарбил", употребляющийся в данном документе, обозначает любую алифатическую, циклоалифатическую, ароматическую, арилзамещенную алифатическую, арилзамещенную циклоалифатическую, алифатическизамещенную ароматическую или алифатическизамещенную циклоалифатическую группы и их комбинации.

Термин "гидрокарбилокси" обозначает гидрокарбильную группу, имеющую кислородный мостик между этой группой и атомом углерода, к которому она присоединена.

Термин "силлил" обозначает группу, имеющую кремниевый мостик между этой группой и атомом углерода, к которому она присоединена.

Термин "гермил" обозначает группу, имеющую германиевый мостик между этой группой и атомом углерода, к которому она присоединена.

Термин "замещенный циклопентадиенил" подразумевает включение замещенных по циклу или полиядерных производных циклопентадиенильного фрагмента, в котором заместителями являются гидрокарбил, гидрокарбилокси, гидрокарбиламино, циано, галоген, силлил, гермил, силокси или их смеси, или два таких заместителя являются гидрокарбиленовой группой, причем

заместитель (или два заместителя вместе) имеют до 30 неводородных атомов. Конкретные примеры замещенных циклопентадиенилов включают инденильную, тетрагидроинденильную, флуоренильную и октагидрофлуоренильную группы.

Термин "катион кислоты Бронстеда" обозначает катион, который действует как донор протонов.

Термин "интерполимер" используется в данном документе для определения полимера, в котором полимеризованы по меньшей мере два разных мономера с образованием интерполимера. Этот термин включает сополимеры, терполимеры и т. д.

Плотность полимерных составов, использующихся в настоящем изобретении, определяли в соответствии с ASTM D-792.

Молекулярный вес полимерных композиций, использующихся в настоящем изобретении, обычно определяют с помощью измерения индекса расплава в соответствии с ASTM D-1238, при условиях 190 °C/2,16 кг (официально известного как "условие (E)") и также известного как I₂), а также при условиях 190 °C/5 кг, 10 кг и 21,6 кг, известных как I₅, I₁₀ и I₂₁ соответственно. Индекс расплава обратно пропорционален молекулярному весу полимера. Так, чем выше молекулярный вес, тем ниже индекс расплава, хотя зависимость не является линейной. Отношения текучести расплава берут из любой пары этих значений.

Определения других полезных физических свойств новых полимерных составов, описанных в данном документе, включают отношение текучести расплава (MFR): измеряют путем определения "I₁₀" (в соответствии с ASTM D-1238, при условиях 190 °C/10 кг (официально известного как "условие (N)") и деления I₁₀ на I₂. Другие измеренные отношения текучести расплава включают I_{21,6}/I₅ и I_{21,6}/I₂.

Молекулярные вес (M_w) и распределение (M_w/M_n) полимеров настоящего изобретения определяют с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) на высокотемпературном хроматографе Waters 150 °C, оборудованном колонками со смешанным размером пор, при температуре системы 140 °C. В качестве растворителя использовали 1,2,4-трихлорбензол, из которого для введения были приготовлены растворы образцов с концентрацией 0,3 весовых процента. Скорость потока составляла 1,0 миллилитра/минуту и вводимый объем составлял 100 микролитров.

Определение молекулярной массы проводили, используя полистирольные стандарты с узким молекулярно-массовым распределением (от Polymer Laboratories), по совпадению с их объемом элюирования. Эквивалентные молекулярные массы полиэтилена определяли с помощью соответствующих коэффициентов Mark-Houwink для полиэтилена и полистирола (как описано Williams and Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6 (621) 1968), получая следующее уравнение:

$$M_{\text{полиэтилен}} = a \cdot (M_{\text{полистирол}})^b$$

В этом уравнении a=0,4316 и b=1,0. Среднюю весовую молекулярную массу, M_w, и среднюю числовую молекулярную массу,

M_n , рассчитывали обычным способом в соответствии со следующей формулой:

$$M_j = (\sum W_i (M_i)^j);$$

где W_i является весом фракции из молекул с молекулярной массой M_i , элюирующейся из колонки GPC во фракции i , и $j=1$ при расчете M_w и $j=-1$ при расчете M_n .

Растяжимость формованных материалов измеряли в соответствии с ASTM D 638-76. Силу растяжения, выход, прочность и 2% коэффициенты упрочнения пленок определяли в соответствии с ASTM D-882; PPT изнашивание определяли в соответствии с ASTM D-2582.

Коэффициенты эластичности материалов измеряли в соответствии с ISO 527.

Вязкость ряда материалов в декалине определяли в соответствии с ISO 1191.

Мутность определяли на образцах, отформованных под давлением, толщиной 0,5 мм, в соответствии с ASTM D 1003.

Помеченную двойным V силу сопротивления удару материалов определяли в соответствии с DIN 53753 (1J маятник).

Противоударные свойства оценивали в соответствии с JIS-K7111.

Критическую скорость высвобождения энергии напряжения G_c измеряли по Charpy в соответствии с методикой, описанной E. Plati и J.G. Williams в Polymer Engineering and Science, June, 1975, Volume 15, 6, pp. 470-477. Для каждой температуры использовали по меньшей мере 6 образцов. Размеры образцов составляли 125 мм • 10 мм • 10 мм. Бруски вырабатывали из тонко-сдавленных отформованных пластинок. Способ, примененный для формования этих пластинок, являлся модификацией способа, описанного в "A Compression molding technique for thick sheets of thermoplastics" by M.J. Cawood and G.A. Smith in Polymer Testing 1 (1980), 3-7.

Таким образом, гранулы или порошки полимера формовали под давлением в форме толщиной 10 мм, используя в качестве боковой изоляции Teflon™. Их нагревали до 160°C и выдерживали при 6,7 МПа в течение трех минут, что сопровождалось тремя одноминутными циклами приложения и ослабления усилия. Избыточные заусенцы удаляли. Материал нагревали до 180 °C и выдерживали в течение 5 минут при 6,7 МПа, затем также подвергали трем циклам приложения и ослабления, по одной минуте каждый. Наконец, расплав отверждали под давлением 1,7 МПа и медленно охлаждали в течение ночи в результате прекращения нагревания.

Тест на сопротивляемость воздействиям окружающей среды проводили в 10% (по весу) растворе поверхностно-активного агента в соответствии с JIS-K6760. Температура, используемая в этом тесте, составляла 50 °C или 80°C.

The Pennsylvania Notch Test, являющийся тестом на медленно развивающиеся повреждения, проводят по следующей методике, описанной X. Lu and N. Brown, Polymer Testing 11 (1992), pages 309-319. Тест проводят при 2,4 МПа и 80 °C. Размеры образцов составляют 50 мм • 25 мм • 10 мм и вырабатываются из таких же пластинок, как G_c бруски.

Вязкости измеряли на реометрическом механическом спектрометре при 190°C в режиме осцилляции.

Содержание сомомера определяли с помощью инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре Beckman IR2450.

Внутреннее изнашивание определяли на формованных под давлением пластинках, используя способ изнашивания по Elmendorf (тип B), как описано в ASTM D-1922.

Наклон напряжения отверждения определяли с помощью формования под давлением плашек из тестируемого полимера. Обычно плашки формуют при температуре около 177°C в течение 4 минут при почти отсутствующем давлении и затем прессуют в течение 3 минут под давлением приблизительно в 200 psi (фунтов/кв. дюйм). Затем плашки остужают, приблизительно на 8°C/минуту, при давлении в 200 psi. Формованные плашки имеют толщину приблизительно 0,005 дюймов. Плашки нарезают на тестируемые образцы в характерной форме (dogbone), используя стальные направляющие пресс-формы. Эти тестируемые образцы имеют ширину 0,315 дюймов и длину 1,063 дюймов. Начало искривленной части характерной формы начинается на отметке 0,315 дюйма от каждого из концов образца и плавно искривляется (то есть, сужается к концу) до ширины 0,09 дюймов. Кривая изгиба заканчивается на отметке 0,118 дюйма от начала кривой таким образом, что внутренняя часть тестируемого отрезка характерной формы имеет ширину 0,09 дюйма и длину 0,197 дюйма.

Прочность на деформацию и разрыв тестируемого образца определяют с помощью Instron Tensile Tester при скорости деформации, равной 1 дюйм/мин. Наклон деформационного упрочнения рассчитывают по полученной кривой деформации, проводя линию, параллельную участку упрочнения полученной кривой. Участок упрочнения появляется после того, как образец вытягивается до первоначальной нагрузки (то есть, резкого воздействия) обычно при небольшом удлинении или без него во время первоначальной нагрузки и после того как образец прошел через небольшую стадию деформации (обычно с небольшим увеличением нагрузки или без него, но с увеличением удлинения (то есть деформации)). На участке деформационного упрочнения как нагрузка, так и удлинение образца продолжают увеличиваться. На участке деформационного упрочнения нагрузку увеличивают с намного меньшей скоростью, чем во время начальной нагрузки, удлинение также увеличивается снова со скоростью меньше той, которая наблюдалась на очерченном участке. Затем определяют наклон параллельной линии на участке деформационного упрочнения.

Коэффициент наклона деформационного упрочнения (SHC) рассчитывают в соответствии со следующим уравнением:

$$SHC = (\text{наклон деформационного упрочнения}) \cdot (I_2)^{0,25},$$

где I_2 - индекс расплава в граммах на 10 минут.

В одном аспекте настоящего изобретения предоставляется сополимер этилена,

включающий сополимер этилена и по меньшей мере одного сомономера, выбранного из группы, состоящей из соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой $C_{1-C_{20}}$ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или $C_{6-C_{20}}$ арильную группу и $C_{4-C_{20}}$ линейный, разветвленный или циклический диен, полученный по способу сополимеризации упомянутого сополимера и упомянутого сомономера во взвеси в присутствии твердой каталитической системы, включающей: носитель, соединение переходного металла и активатор, способный превращать соединение переходного металла в каталитически активный комплекс переходного металла; и где упомянутый сополимер этилена имеет нижеперечисленные свойства от (1) до (5):

- (1) плотность d ($г/см^3$) от 0,870 до 0,980;
 (2) M_w/M_n от 2,5 до 10, где M_w и

M_n представляют собой, соответственно, средневесовую молекулярную массу и среднечисловую молекулярную массу, которые определяют с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC), кроме того, M_w/M_n удовлетворяет следующим неравенствам:

$$1,25 \log M_w - 2,5 \leq M_w/M_n \leq 3,5 \log M_w - 11,0;$$

(3) если при перекрестно фракционной хроматографии (CFC) сополимер этилена экстрагируют при произвольной температуре T ($^{\circ}C$), попадающей в интервал между первой температурой, при которой наблюдается максимальная экстракция, и второй температурой, которая на $10^{\circ}C$ выше, чем первая, то зависимость между произвольной температурой T ($^{\circ}C$) и значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения экстрагируемой фракции сополимера при произвольной температуре T ($^{\circ}C$), при которой значение молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера соответствует максимальной интенсивности пика, обрабатывают методом наименьших квадратов для получения прямолинейной аппроксимации, аппроксимационная прямая линия имеет градиент в интервале, определенном формулой (I)

$$-1 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq -0,005, (I)$$

в которой T^1 и T^2 являются двумя разными произвольными температурами экстракции T ($^{\circ}C$) в интервале между первой и второй температурой, и $M_p(T^1)$ и $M_p(T^2)$ представляют собой, соответственно, молекулярные массы, соответствующие T^1 и T^2 на аппроксимационной прямой; и

(4) определение сополимера этилена с помощью CFC демонстрирует такие характеристики, что сумма соответствующих количеств фракций сополимера, экстрагируемых при температурах, которые по меньшей мере на $10^{\circ}C$ ниже, чем первая температура, как определено выше, составляет 8 процентов по весу или менее от общего количества фракций сополимера, исключая продувку, экстрагируемых при температурах во всем интервале

экстракционных температур в CFC;

(5) в интервале молекулярной массы сополимера этилена, который определен формулой (II)

$$\log(Mt) - \log(Mc) \leq 0,5 (II)$$

в которой Mt является значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения, который соответствует максимальной интенсивности пика, и

M_c является произвольным значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения, и профиль молекулярно-массового распределения получают вместе с профилем распределения содержания сомономера, подвергая сополимер этилена

гель-проникающей хроматографии/инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (GPC/FT-IR), где аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера с помощью метода наименьших квадратов, имеет градиент в интервале, определенном формулой (III)

$$0,0005 \leq \{C(Mc^1) - C(Mc^2)\} / (\log Mc^1 - \log Mc^2) \leq 0,05, (III)$$

в которой M_c^1 и M_c^2 являются двумя разными произвольными молекулярными массами (M_c), которые удовлетворяют формуле (II), и

$C(M_c^1)$ и $C(M_c^2)$ являются,

соответственно, содержанием сомономера, соответствующим M_c^1 и M_c^2 на аппроксимированной прямой.

Сополимер этилена настоящего изобретения, определенный выше, является новым сополимером этилена, обладающим преимуществами, которые состоят в том, что он не только не содержит существенных примесей, таких как воск, гель, но также обладает превосходными свойствами, такими как высокая устойчивость к механическим воздействиям и превосходное сопротивление к неблагоприятным воздействиям окружающей среды.

В другом аспекте настоящего изобретения предоставляется способ получения сополимера этилена, включающий сополимер этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранным из группы, состоящей из соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой $C_{1-C_{20}}$ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или $C_{6-C_{20}}$ арильную группу и $C_{4-C_{20}}$ линейный, разветвленный или циклический диен, этот способ включает сополимеризацию упомянутого этилена и упомянутого сомономера во взвеси в присутствии твердой каталитической системы, включающей: носитель, соединение

переходного металла и активатор, способный превращать соединения переходного металла в каталитически активный комплекс переходного металла, где упомянутая твердая каталитическая система включает:

1) нанесенный каталитический компонент, включающий (а) носитель, металлоорганическое соединение, в котором металл выбран из 2-13 групп Периодической таблицы элементов, германия, свинца и олова, и (b) активаторное соединение,

включающее (b-1) катион, который способен взаимодействовать с соединением переходного металла с образованием каталитически активного комплекса переходного металла, (b-2) совместимый анион, имеющий до 100 неводородных атомов и содержащий по меньшей мере один заместитель, включающий активный водородный фрагмент; и

2) соединение переходного металла.

В следующем аспекте настоящего изобретения предоставляется способ получения определенного выше сополимера этилена, в котором соединение переходного металла содержит по меньшей мере одну циклическую или нециклическую π -связанную анионную лигандную группу.

Сополимер этилена настоящего изобретения с по меньшей мере одним сомономером, выбранным из группы, состоящей из соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой C_{1-20} линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C_6-C_{20} арильную группу и C_{4-20} линейный, разветвленный или циклический диен.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет плотность d ($г/см^3$) от 0,870 до 0,980. Сополимеры этилена, имеющие плотность d ниже, чем 0,870 $г/см^3$, не могут хорошо получаться в результате суспензионной полимеризации. С другой стороны, если сополимер этилена имеет плотность d выше, чем 0,980 $г/см^3$, содержание сомономера в таком полимере слишком низко, поэтому вероятно, что этот сополимер будет иметь такие же свойства, как гомополимер этилена, но не будет иметь различных превосходных характеристик сополимера, имеющего плотность d ($г/см^3$) внутри вышеуказанного интервала. В настоящем изобретении предпочтительно, чтобы сополимер этилена имел плотность d ($г/см^3$) от 0,87 до 0,980, более предпочтительно от 0,890 до 0,965 и наиболее предпочтительно от 0,915 до 0,955.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет M_w/M_n от 2,5 до 10, где M_w и M_n являются соответственно средневесовой молекулярной массой и среднечисловой молекулярной массой, которые определялись с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC). Отношение M_w/M_n используется в качестве критерия молекулярно-массового распределения. В настоящем изобретении, если сополимер этилена имеет M_w/M_n меньше, чем 2,5, то молекулярно-массовое распределение сополимера является слишком узким, что ухудшает специфические характеристики распределения содержания сомономера, определенные в настоящем изобретении. С другой стороны, если сополимер этилена имеет M_w/M_n больше, чем 10, вероятно, что сопротивление сополимера механическим воздействиям становится неблагоприятно низким. Далее, в настоящем изобретении предпочтительно, если сополимеры этилена имеют M_w/M_n от 2,8 до 8, более предпочтительно от 3 до 7.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет индекс расплава (I_2) от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000 $г/10$ мин.

5 Отношение $I_{21,6}/I_2$ для сополимера этилена настоящего изобретения составляет от 15 до 65, предпочтительно от 18 до 55, более предпочтительно от 20 до 50, или отношение I_{10}/I_2 составляет от 5 до 30, предпочтительно от 5 до 28, более предпочтительно от 5,5 до 25.

10 В отношении сополимера этилена настоящего изобретения при перекрестно-фракционирующей хроматографии (CFC) сополимера этилена настоящего изобретения, если экстракция происходит при произвольной температуре T ($^{\circ}C$), попадающей в интервал между первой температурой, при которой наблюдается максимальная экстракция, и второй температурой, которая является более низкой или температурой на $10^{\circ}C$ выше, чем упомянутая первая температура, или $96^{\circ}C$, то зависимость между произвольной температурой T ($^{\circ}C$) и молекулярной массой на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре T ($^{\circ}C$), которая (молекулярная масса) соответствует максимальной интенсивности пика на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, обрабатывают с помощью метода наименьших квадратов для получения аппроксимационной прямой в интервале между упомянутыми первой и второй температурами; если существует фракция сополимера, количество которой составляет менее чем 1% по весу от общего количества, исключая продувку, фракций сополимера, экстрагируемых при температурах на протяжении всего интервала экстракционных температур в CFC, то эта фракция сополимера может не приниматься во внимание при расчете аппроксимационной прямой; аппроксимационная прямая имеет градиент внутри интервала, определенного формулой (I)

$$-1 \leq \{\log Mp(T^1) - \log Mp(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq -0,005, (I)$$

45 в которой T^1 и T^2 являются двумя разными произвольными температурами экстракции T ($^{\circ}C$) в интервале между первой и второй температурой, и $Mp(T^1)$ и $Mp(T^2)$ представляют собой, соответственно, молекулярные массы, соответствующие T^1 и T^2 на упомянутой аппроксимационной прямой.

55 В вышеуказанной формуле (I) выражение $\{\log Mp(T^1) - \log Mp(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ определяет градиент вышеупомянутой аппроксимационной прямой.

60 В настоящем изобретении перекрестно-фракционирующую хроматографию (CFC) проводят, используя CFC T-150A (произведено и предоставлено Mitsubishi Kagaku Corp., Япония). Определение с помощью CFC проводят следующим способом. 2 мг образца растворяют в 20 мл дихлорбензола, имеющего температуру $140^{\circ}C$, получая таким образом

раствор образца. Затем 5 мл полученного раствора добавляют в TREF (элюционное фракционирование с увеличением температуры) колонку, наполненную стеклянным наполнителем, и раствор остужают до 0°C со скоростью 1°C/мин. Затем экстрагируют фракции сополимера, нагревая раствор так, чтобы температура раствора повышалась на 1°C/мин. После чего экстрагированные фракции сополимера подвергают гель-проникающей хроматографии (GPC), используя GPC колонку Shodex AD806MS (произведено и предоставлено Showa Denko K. K., Япония) и затем инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FT-IR), используя Nicolet Manga-IR спектрометр 550 (произведено и предоставлено Nicolet Co., Ltd., США).

В отношении дополнительных деталей метода проведения CFC могут быть сделаны ссылки на каталог, приложенный к вышеупомянутому CFC T-150A.

В отношении традиционных сополимеров этилена, полученных с помощью традиционного катализатора Циглера, градиент $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ обычно почти равен 0 или имеет положительное значение. В отношении традиционных сополимеров этилена, полученных с помощью традиционных металлоценовых катализаторов, которые недавно нашли практическое применение, градиент $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ почти равен 0.

Как уже указано выше в настоящем изобретении, при перекрестно-фракционирующей хроматографии (CFC) сополимер этилена настоящего изобретения, в отношении экстракции при произвольной температуре T (°C), попадающей в интервал между первой температурой, при которой наблюдается максимальная экстракция, и второй температурой, которая является более низкой или температуры, которая на 10°C выше, чем упомянутая первая температура, или 96 °C, зависимость между произвольной температурой T (°C) и молекулярной массой на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре T (°C), которая (молекулярная масса) соответствует максимуму интенсивности пика на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, обрабатывают с помощью метода наименьших квадратов для получения аппроксимационной прямой, аппроксимационная прямая имеет градиент [то есть $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$], имеющий отрицательное значение. Это означает, что фракция сополимера, экстрагируемая при низкой температуре, то есть фракция сополимера с низкой плотностью, имеющая высокое содержание сомономера, имеет более высокую молекулярную массу, чем фракция сополимера, экстрагируемая при высокой температуре, то есть фракция сополимера высокой плотности, имеющая низкое содержание сомономера.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет градиент $\{\log M_p(T^1) -$

$\log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ со значительно большим отрицательным значением (в интервале от -0,005 до -1). Это ясно показывает, что в сополимере этилена настоящего изобретения фракция сополимера, имеющая высокое содержание сомономера, обладает высоким молекулярным весом в противоположность традиционным сополимерам этилена, в которых фракция сополимера, имеющая высокое содержание сомономера, обладает низким молекулярным весом.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет отрицательное значение градиента $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ в интервале от -0,005 до -1. Это означает, что в вышеупомянутом интервале могут быть получены сополимеры, имеющие сополимерные фракции с широко варьирующим содержанием мономера и широко варьирующими молекулярными массами, такие фракции сополимера широко варьируют от низкомолекулярной фракции сополимера, имеющей низкое содержание сомономера, то есть фракции сополимера с высокой плотностью, имеющей низкую молекулярную массу, до высокомолекулярной фракции сополимера, имеющей высокое содержание сомономера, то есть фракции сополимера с низкой плотностью, имеющей высокую молекулярную массу. Сополимеры настоящего изобретения, имеющие различное содержание сомономера, обладают замечательной смешиваемостью друг с другом. Следовательно, в настоящем изобретении сополимеры, имеющие различное содержание сомономера, могут быть смешаны с целью получения сополимера, обладающего желательными свойствами, избежав при этом образования геля.

Однако, если градиент $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ становится слишком мал, это затрудняет получение желательного сополимера, имеющего желательную структуру и свойства. Следовательно, в настоящем изобретении градиент должен составлять -1 или более. Кроме того, в настоящем изобретении градиент предпочтительно должен быть в интервале, определенном формулой

$$-0,5 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq -0,007;$$

$$\text{предпочтительно} \\ -0,1 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq -0,01;$$

$$\text{более предпочтительно} \\ -0,08 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq -0,02,$$

где T¹, T², M_p(T¹) и M_p(T²) такие, как определены для формулы (I).

Если сополимер этилена настоящего изобретения измеряют с помощью CFC, то сополимер этилена демонстрирует такие характеристики, что сумма относительных количеств фракций сополимера, экстрагируемых при температуре по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше, составляет 8% по весу или менее от общего количества, исключая продувку, фракций сополимера, экстрагируемых при температурах во всем интервале экстракционных температур при CFC. В настоящем изобретении

вышеуказанная сумма относительных количеств фракций сополимера может быть получена из интегральной кривой, показывающей количество экстрагируемой фракции сополимера в зависимости от температуры экстракции.

С другой стороны, если традиционные сополимеры этилена, полученные с помощью катализатора Циглера-Натта, измеряют посредством CFC, то сополимеры этилена демонстрируют такие характеристики, что относительно большое количество фракций сополимера экстрагируется при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше, как показано в Сравнительных Примерах от 4 до 6. Это означает, что такие сополимеры этилена имеют широкое распределение состава и содержат низкомолекулярные восковые компоненты или фракции сополимера с предельно низкой плотностью.

Обычно считали, что сополимеры, полученные с помощью металлоценовых катализаторов, которые недавно приобрели практическое применение, имеют узкое распределение содержания сомономера. Однако, если некоторые из таких сополимеров этилена подвергают CFC измерениям, то достаточно большое количество фракций сополимера экстрагируется в широком интервале температур, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше.

В случае сополимера этилена настоящего изобретения количество таких фракций сополимера, которые экстрагируются при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше, предельно мало. Конкретно, если сополимер этилена настоящего изобретения измеряют посредством CFC, то сополимер этилена проявляет такие характеристики, что относительное количество фракций сополимера, экстрагируемых при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше, составляет 8% по весу или менее, предпочтительно 5% по весу или менее, более предпочтительно 3,5% по весу или менее от общего количества фракций сополимера, экстрагируемых во всем интервале экстракционных температур, использующихся при CFC, но исключая продувание.

Благодаря такому предельно низкому содержанию фракций сополимера, экстрагируемых при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как указано выше, сополимер этилена настоящего изобретения обладает превосходными свойствами, например он не имеет неблагоприятных эффектов, вызванных присутствием восковых компонентов, и имеет фракции сополимера с низкой плотностью. Далее, в настоящем изобретении возможно получать сополимеры, имеющие очень низкую плотность и очень низкую молекулярную массу. Такие сополимеры могут быть преимущественно смешаны с целью получения широкого ряда смесей, каждая из которых включает два или более различных компонентов сополимера, имеющих разное содержание сомономера. Следовательно, становится возможным спроектировать

различные смеси, имеющие желательные свойства, путем использования вышеуказанных сополимеров, имеющих очень низкую плотность и очень низкую молекулярную массу. Это очень выгодно с коммерческой точки зрения.

В настоящем изобретении в интервале молекулярных масс сополимера этилена, который определен формулой (II)

$$\log(Mt) - \log(Mc) \leq 0,5, \text{ (II)}$$

в которой Mt является значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения, при котором профиль демонстрирует пик, имеющий максимум интенсивности, и

Mc является произвольным значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения,

этот профиль молекулярно-массового распределения получают вместе с профилем распределения содержания сомономера в результате подвергания сополимера этилена гель-проникающей

хроматографии/инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (GPC/FT-IR),

аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера по способу наименьших квадратов, имеет градиент в интервале, определенном формулой (III)

$$0,0005 \leq \{C(Mc^1) - C(Mc^2)\} / (\log Mc^1 - \log Mc^2) \leq 0,05 \text{ (III)}$$

в которой Mc¹ и Mc² являются двумя разными произвольными значениями молекулярных масс (Mc), которые удовлетворяют формуле (II), и C(Mc¹) и C(Mc²) являются, соответственно, содержанием сомономера, соответствующим Mc¹ и Mc² на аппроксимационной прямой.

Как упомянуто выше, профиль молекулярно-массового распределения и распределения содержания сомономера может быть получен путем подвергания сополимера этилена гель-проникающей

хроматографии/инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (GPC/FT-IR). В настоящем изобретении измерение с помощью GPC проводят, используя 150C ALC/GPC (произведено и предоставлено

Waters Assoc. Co. США) с тремя колонками [одна Shodex AT-807S (произведено и предоставлено Showa Denko K.K., Япония) и две TSK-gel GMH-H6 (произведено и предоставлено Tosoh Corp., Япония)], которые

соединены в ряд, и измерение с помощью FT-IR проводят путем растворения от 20 до 30 мг образца в 15 мл трихлорбензола, имеющего температуру 140°C, и используя от 500 до 1000 мкл полученного раствора в FT-IR приборе (PERKIN-ELMER 1760X, произведено и предоставлено Perkin Elmer Cetus, Co., Ltd., США).

В настоящем изобретении содержание сомономера определено как значение, полученное при делении числа единиц сомономера, приходящихся на 1000 метиленовых единиц, содержащихся в сополимере, на 1000. Например, если 5 единиц сомономера приходится на 1000 метиленовых единиц, содержание сомономера составляет 0,005. Значение содержания сомономера может быть получено из отношения интенсивности абсорбции, относящейся к единицам сомономера, к

интенсивности абсорбции, относящейся к метиленовым единицам, это отношение может быть получено с помощью FT-IR. Например, если в качестве сомономера используют линейный α -олефин, то с помощью FT-IR получают отношение интенсивности абсорбции при 2960 см^{-1} , которая относится к метильным группам, к интенсивности абсорбции при 2925 см^{-1} , которая относится к метиленовым группам.

Обычно вышеупомянутый профиль распределения содержания сомономера демонстрируется как линия, содержащая точки, определяющие содержание сомономера. Для улучшения точности профиля желательнее получить большое число точек, определяющих содержание сомономера путем повторного проведения измерений содержания сомономера, используя тот же образец в тех же условиях. В настоящем изобретении в вышеопределенном интервале молекулярных весов сополимера этилена аппроксимационную прямую получают из полученных точек профиля распределения содержания сомономера по методу наименьших квадратов.

В настоящем изобретении градиент аппроксимационной прямой, полученный из профиля распределения содержания сомономера, определен следующей формулой:

$$\{C(Mc^1) - C(Mc^2)\} / (\log Mc^1 - \log Mc^2),$$

в которой Mc^1 и Mc^2 являются двумя разными произвольными значениями молекулярных масс (Mc), которые удовлетворяют формуле (II), и

$C(Mc^1)$ и $C(Mc^2)$ являются соответственно содержанием сомономера, соответствующим Mc^1 и Mc^2 на аппроксимационной прямой.

Профиль распределения содержания сомономера определяет содержание сомономера во фракциях сополимера с различными молекулярными весами, и градиент аппроксимационной прямой, полученной из профиля по методу наименьших квадратов, определяет изменение содержания сомономера относительно изменения молекулярного веса фракции сополимера.

В отношении сополимеров этилена, полученных при использовании традиционного катализатора Циглера, вышеупомянутый градиент аппроксимационной прямой имеет отрицательное значение. Это означает, что такие традиционные сополимеры этилена имеют такое распределение содержания сомономера, что чем выше молекулярный вес фракции сополимера, тем ниже содержание сомономера сополимерной фракции.

Даже в случае сополимеров этилена, полученных с помощью традиционных металлоценовых катализаторов, которые недавно получили практическое применение, вышеупомянутый градиент аппроксимационной прямой, полученной из профиля распределения содержания сомономера по методу наименьших квадратов, почти равен 0. Даже если учитываются ошибки измерений, градиент меньше 0,0001.

С другой стороны, сополимер этилена настоящего изобретения имеет вышеупомянутый градиент $\{C(Mc^1) - C(Mc^2)\} / (\log Mc^1 - \log Mc^2)$, равный 0,0005 или

более, в вышеопределенном интервале молекулярных весов этиленового сополимера.

Это ясно показывает, что сополимер этилена настоящего изобретения имеет такое специфическое распределение содержания сомономера, что, с одной стороны, чем ниже молекулярный вес сополимерной фракции, тем ниже содержание сомономера в сополимерной фракции, и, с другой стороны, чем выше молекулярный вес сополимерной фракции, тем выше содержание сомономера в сополимерной фракции. Благодаря такому специфическому распределению содержания сомономера, сополимер этилена настоящего изобретения проявляет различные превосходные свойства, такие как устойчивость к механическим воздействиям, и замечательные ESCR свойства, по сравнению с традиционными сополимерами этилена.

В настоящем изобретении предпочтительно, чтобы в вышеопределенном интервале молекулярных масс этиленового сополимера вышеупомянутый градиент попал в интервал, определенный формулой (IV)

$$0,001 \leq \{C(Mc^1) - C(Mc^2)\} / (\log Mc^1 - \log Mc^2) \leq 0,02 \text{ (IV)}$$

в которой Mc^1 , Mc^2 , $C(Mc^1)$ и $C(Mc^2)$ такие, как определены для формулы (III).

В настоящем изобретении предоставляется способ получения нового сополимера этилена.

Конкретно, этот способ включает сополимеризацию этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранным из группы, состоящей из соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой $C_{1-C_{20}}$ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C_6-C_{20} арильную группу и C_4-C_{20} линейный, разветвленный или циклический диен, путем суспензионной полимеризации в присутствии твердой каталитической системы, включающей:

носитель, соединение переходного металла и активатор, способный превращать соединения переходного металла в каталитически активный комплекс переходного металла.

Предполагают, что причинами получения неожиданных и удивительных свойств сополимера с помощью способа настоящего изобретения являются следующие.

Как уже упоминалось выше, сополимер этилена настоящего изобретения имеет такое специфическое распределение содержания сомономера, что, с одной стороны, чем ниже молекулярный вес сополимерной фракции, тем ниже содержание сомономера в сополимерной фракции, и, с другой стороны, чем выше молекулярный вес сополимерной фракции, тем выше содержание сомономера в сополимерной фракции.

Кроме того, для получения сополимера этилена настоящего изобретения должны удовлетворяться следующие требования:

(i) получаемый полимер не должен быть расплавленным в реакционной смеси, но поддерживаться в твердом состоянии;

(ii) скорость полимеризации при активных образцах катализатора должна быть удовлетворительно высокой; и

(iii) активные образцы катализатора должны быть прочно связаны с носителем,

чтобы активные образцы катализатора не высвобождались из носителя и не улетучивались из полученного полимера.

Кроме того, чем больше размер частиц получаемого полимера, тем легче становится достижение характеристики распределения содержания сомономера этиленового сополимера настоящего изобретения, а именно специфическое распределение содержания сомономера таким образом, что, с одной стороны, чем ниже молекулярная масса сополимерной фракции, тем ниже содержание сомономера в сополимерной фракции; и, с другой стороны, чем выше молекулярный вес сополимерной фракции, тем выше содержание сомономера в сополимерной фракции.

В способе получения этиленового сополимера настоящего изобретения удовлетворяются вышеупомянутые условия, так что реакция полимеризации может протекать по объясненной ниже схеме.

Во-первых, в способе настоящего изобретения реакцию полимеризации проводят путем полимеризации в суспензии, так что получающийся полимер не расплавляется, а сохраняет твердое состояние в течение реакции. Следовательно, условие (i) удовлетворено.

Во-вторых, предпочтительные каталитические системы, используемые в настоящем изобретении, содержат соединение переходного металла, то есть соединение переходного металла группы, выбранной из групп 3-5 Периодической таблицы, это соединение содержит по меньшей мере один, предпочтительно только один, циклический π -связанный анионный лиганд. Такие предпочтительные соединения переходного металла, имеющие только один циклический π -связанный анионный лиганд, имеют много пространства вокруг переходного металла по сравнению с пространством вокруг переходного металла металлоценового катализатора, который содержит два или более циклических или нециклических π -связанных анионных лигандов. Следовательно, в отношении соединения переходного металла, имеющего только один циклический или нециклический π -связанный анионный лиганд, доступ объемного сомономера к переходному металлу не затруднен, что делает возможным плавное протекание реакции. Кроме того, предпочтительная каталитическая система, используемая в способе настоящего изобретения, содержит твердый компонент, который служит для достижения высокой скорости реакции. Следовательно, с каталитической системой, используемой в настоящем изобретении, скорость полимеризации при активных образцах катализатора удовлетворительно высокая. Следовательно, способ настоящего изобретения удовлетворяет условию (ii), упомянутому выше.

В-третьих, в предпочтительных каталитических системах, используемых в настоящем изобретении, активные образцы катализатора прочно ассоциированы с носителем, так что активные образцы катализатора не высвобождаются из носителя и не улетучиваются из полученного полимера.

Детально установлено, что в предпочтительном нанесенном каталитическом компоненте, используемом

в настоящем изобретении, фрагмент активаторного соединения, содержащий активный водород, может быть связан с гидроксильными группами вещества-носителя через органо-металлическое соединение. То есть активаторное соединение прочно связано с носителем и нанесено на него. В другом предпочтительном нанесенном каталитическом компоненте, используемом в настоящем изобретении, алюмоксан фиксируется на носителе путем тепловой обработки и/или орошения, так что алюмоксан существенно не экстрагируется в жестких условиях (толуол при 90 °C). Следовательно, удовлетворяется условие (iii), упомянутое выше.

Этиленовый сополимер настоящего изобретения преимущественно может быть получен по способу настоящего изобретения, использующему каталитическую систему, описанную выше, и эта каталитическая система особенно эффективна, если катализатор имеет относительно большой размер частиц и если объем сомономера относительно большой.

Как описано выше, получение этиленового сополимера настоящего изобретения становится возможным только тогда, если одновременно удовлетворяются все вышеупомянутые условия. Авторы настоящего изобретения впервые неожиданно обнаружили, что соблюдение вышеупомянутых условий приводит к получению превосходного этиленового сополимера настоящего изобретения.

Ниже в этом документе способ получения этиленового сополимера настоящего изобретения будет объяснен более подробно.

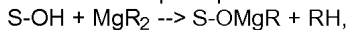
Этиленовый сополимер преимущественно получают путем сополимеризации этилена и сомономера, используя специфический твердый катализатор.

Подходящие носители, используемые в настоящем изобретении, включают пористые смолоподобные вещества, например полиолефины, такие как полиэтилены и полипропилены, или сополимеры стирола и дивинилбензола и твердые неорганические оксиды, включая оксиды металлов 2, 3, 4, 13 или 14 групп, таких как оксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, оксид титана, оксид тория, а также смешанные оксиды кремния. Подходящие смешанные оксиды кремния включают оксиды кремния и оксиды одного или нескольких металлов 2 или 13 групп, такие как кремне-магниево- и кремне-алюминиевые смешанные оксиды. Оксиды кремния, алюминия и смешанные оксиды кремния и одного или нескольких металлов 2 или 13 групп являются предпочтительными веществами носителя. Предпочтительными примерами таких смешанных оксидов являются кремне-алюминиевые. Наиболее предпочтительным носителем является оксид кремния. Форма частиц оксида кремния не является критической, и они могут быть в гранулированном, сферическом, агломерированном, мелкодисперсном (дымообразном) или в другом виде. Подходящие образцы оксидов кремния включают коммерчески доступные от Grace Davison (division of W. R. Grace & Co.) с маркировкой SD 3216.30, SP-9-10046, Davison Syloid™ 245, Davison 948 и Davison 952, от

Degussa AG с маркировкой Aerosil™ 812 и от Crossfild с маркировкой ES 70X.

Подходящие вещества носителя для настоящего изобретения предпочтительно имеют площадь поверхности, как определено с помощью азотной порометрии, при использовании метода В.Е.Т., от 10 до 1000 м²/г и предпочтительно от 100 до 600 м²/г. Объем пор носителя, как определено с помощью адсорбции азота, обычно составляет до 5 см³/г, преимущественно от 0,1 до 3 см³/г, предпочтительно от 0,2 до 2 см³/г. Средний размер частиц не является критическим, но обычно составляет от 0,5 до 500 мкм, предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно до 100 мкм.

Носитель может подвергаться тепловой обработке и/или химической обработке для уменьшения содержания воды или гидроксильных групп носителя. Могут быть использованы как дегидратированные вещества носителя, так и содержащие небольшие количества воды. Обычно предварительные термальные обработки проводят при температуре от 30°C до 1000°C в течение промежутка времени от 10 минут до 50 часов в инертной атмосфере или при пониженном давлении. Обычно носители имеют поверхностное содержание гидроксидов от 0,1 микромоля, предпочтительно от 5 микромолей, более предпочтительно от 0,05 ммоль до не более чем 10 ммоль и предпочтительно до не более чем 5 ммоль гидроксильных групп на грамм твердого носителя, более предпочтительно от 0,5 до 2 ммоль на грамм. Содержание гидроксидов может быть определено с помощью известных методик, таких как инфракрасная спектроскопия и титрование с использованием алкилов металлов или гидроксидов металлов, например добавляют избыток диалкила магния к взвеси твердого носителя и определяют количество диалкила магния, оставшегося в растворе, с помощью известных методов. Этот последний способ основывается на реакции



где S представляет твердый носитель.

В качестве альтернативного метода измерения количества гидроксильных групп на поверхности неорганического твердого вещества, может быть использован способ, включающий следующие процедуры. В качестве иллюстрации неорганическое твердое вещество высушивают в токе азота при 250°C в течение 10 часов и затем измеряют вес высушенного неорганического твердого вещества и берут как начальный вес, обозначенный "W1" (единица измерения: г). После этого высушенное неорганическое твердое вещество нагревают до 1000°C и затем оставляют охлаждаться до комнатной температуры. Измеряют вес охлажденного неорганического твердого вещества, определяют разность начального веса (W1) и веса охлажденного неорганического твердого вещества и берут как потерю веса, обозначенную "ΔW" (единица измерения: г). Количество гидроксильных групп рассчитывают по следующей формуле:

Количество гидроксильных групп = $(1000 \times \Delta W / 18,02) / W1$ ммоль/г (V)

Предпочтительно, чтобы используемое

в способе настоящего изобретения неорганическое твердое вещество, имеющее на поверхности гидроксильные группы, не содержало кристаллизационной или адсорбированной воды.

Любая вода, содержащаяся в неорганическом твердом веществе, может быть удалена из него путем нагревания в атмосфере азота или при пониженном давлении при 250°C или более в течение 1 часа или более.

Подходящими для использования в настоящем изобретении соединениями переходного металла являются такие, которые могут быть превращены под действием активаторного соединения (b) с образованием каталитически активного комплекса переходного металла. Соединения переходного металла могут быть производными любого переходного металла, включая лантаниды, предпочтительно из 3, 4, 5 и 6 групп, более предпочтительно производными переходных металлов 3 или 4 группы, или лантанидами, которые находятся в формальной степени окисления +2, +3 или +4. Переходные металлы предпочтительно содержат по меньшей мере одну π-связанную анионную лигандную группу, которая может быть циклической или нециклической анионной лигандной группой с делокализованной π-связью. Примерами таких π-связанных анионных лигандных групп являются конъюгированные или неконъюгированные, циклические или нециклические диенильные группы, аллильные группы, арильные группы, а также замещенные производные таких групп.

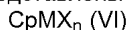
Термин "производное", если используется для описания вышеупомянутых замещенных групп с делокализованной π-связью, обозначает, что каждый атом в группе с делокализованной π-связью может быть независимо замещен радикалом, выбранным из группы, состоящей из галогена, гидрокарбила, галогенгидрокарбила и радикалов металлоидов, замещенных гидрокарбиллом, где металлоид выбран из 14 группы Периодической таблицы элементов. В термин "гидрокарбил" включены C₁₋₂₀ прямые, разветвленные и циклические алкильные радикалы, C₆₋₂₀ ароматические радикалы, C₇₋₂₀ алкилзамещенные ароматические радикалы и C₇₋₂₀ арилзамещенные алкильные радикалы. Кроме того, два или более таких радикалов могут вместе формировать конденсированную циклическую систему или гидрированную конденсированную циклическую систему. Подходящие гидрокарбилзамещенные органометаллоидные радикалы включают моно-, ди- и тризамещенные органометаллоидные радикалы с элементами 14 группы, где каждая из гидрокарбилных групп содержит от 1 до 20 атомов углерода. Конкретнее, подходящие гидрокарбилзамещенные органометаллоидные радикалы включают триметилсилил, триэтилсилил, этилдиметилсилил, метилдиэтилсилил, трифенилгермил, триметилгермил.

Предпочтительно анионные группы с делокализованной π-связью включают циклопентадиенильные и замещенные циклопентадиенильные группы. Особенно

предпочтительными являются циклопентадиенил, инденил, флуоренил, тетрагидроинденил, тетрагидрофлуоренил и октагидрофлуоренил. Другими примерами предпочтительных анионных лигандных групп являются пентадиенильная, циклогексадиенильная, дигидроантраценильная, гексагидроантраценильная и декагидроантраценильная группы и их метилзамещенные производные.

Подходящие соединения переходного металла (с) могут быть циклопентадиенильным или замещенным циклопентадиенильным производным любого переходного металла, включая лантаниды, но предпочтительны переходные металлы из 3, 4 групп или лантаниды. Подходящими соединениями переходного металла для использования в настоящем изобретении являются связанные или несвязанные мостиковой связью моно-, ди- и трициклопентадиенильные или замещенные циклопентадиенильные соединения переходного металла.

Подходящие не связанные мостиковой связью моноциклопентадиенильные или моно(замещенные циклопентадиенильные) производные переходного металла представлены следующей формулой (VI):

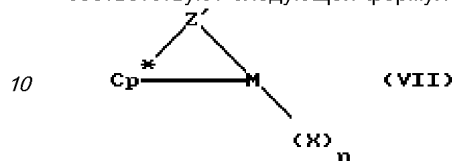


где Cr является циклопентадиенилом или его производным, M представляет переходный металл 3, 4 или 5 группы, имеющий формальную степень окисления +2, +3 или +4, X независимо в каждом случае представляет собой анионную лигандную группу (отличающуюся от циклической, ароматической π -связанной анионной лигандной группы), выбранную из группы, состоящей из гидрокарбильного, гидрокарбиленового (включая гидрокарбадиенил), гидрокарбилокси, гидридного, галоген, силильного, гермильного, амидного и силокси радикалов, имеющих до 50 неводородных атомов, а n является числом на единицу меньшим, чем формальная степень окисления M, и равно 1, 2 или 3, предпочтительно 3. Предпочтительно по меньшей мере один из X является гидрокарбильным радикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода, замещенным гидрокарбильным радикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода, в котором один или несколько атомов углерода замещены атомом галогена или металлоорганическим радикалом, включающим элемент 14 группы, где каждый из гидрокарбильных заместителей, содержащихся в органическом фрагменте указанного металлоорганического соединения, независимо содержит от 1 до 20 атомов углерода.

Подходящие связанные мостиковой связью моноциклопентадиенильные или моно(замещенные циклопентадиенильные) соединения переходного металла включают так называемые напряженные геометрические комплексы. Примеры таких комплексов и способы их получения раскрыты в патентной заявке США сер. 545403, поданной 3 июля 1990 г. (соответствующей EP-A-416 815), патентной заявке США сер. 241523, поданной 12 мая 1994 г. (соответствующей WO-95/00526), а также в патентах США 5055438, 5057475, 5096867, 5064802, 5132380

и 5374696, все они включены в данном документе в качестве ссылки.

Конкретнее, предпочтительные связанные мостиковой связью моноциклопентадиенильные или моно(замещенные циклопентадиенильные) соединения переходного металла соответствуют следующей формуле (VII):



где M представляет собой металл 3-5 групп, особенно титан;

Cp* представляет собой замещенную циклопентадиенильную группу, связанную с Z' и посредством η^5 -связи с M, или такую группу, дополнительно замещенную 1-4 заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидрокарбила, силила, гермила, галогена, гидрокарбилокси, амина и их смеси, упомянутый заместитель имеет до 20 неводородных атомов, или, в необязательном порядке, наличие двух таких дополнительных заместителей вместе приводит к тому, что Cr* приобретает конденсированную циклическую структуру;

Z' является дивалентным фрагментом, отличающимся от циклического или нециклического π -связанного анионного лиганда, упомянутый Z' включает бор или член 14 группы Периодической таблицы элементов и необязательно азот, фосфор, серу или кислород, указанный фрагмент имеет до 20 неводородных атомов, и в необязательном порядке Cr* и Z' вместе образуют конденсированную циклическую систему;

X независимо в каждом случае представляет собой анионную лигандную группу (отличающуюся от циклической, ароматической π -связанной анионной лигандной группы), выбранную из группы, состоящей из гидрокарбильного, гидрокарбиленового (включая гидрокарбадиенил), гидрокарбилокси, гидридного, галогенного, силильного, гермильного, амидного и силоксирадикалов, имеющих до 50 неводородных атомов, предпочтительно X выбран из группы, состоящей из гидридного радикала, гидрокарбильного радикала, замещенного гидрокарбильного радикала или органометаллоидного радикала; и

n равно 1 или 2 в зависимости от валентности M.

В согласии с предыдущими разъяснениями M предпочтительно является металлом 4 группы, особенно титаном; n равно 1 или 2; и X является моновалентной лигандной группой, имеющей до 30 неводородных атомов, более предпочтительно C₁₋₂₀ гидрокарбиллом.

Если n равно 1 и металл из 3-5 группы (предпочтительно металл 4 группы) находится в формальной степени окисления +3, X предпочтительно является стабилизирующим лигандом.

Под термином "стабилизирующий лиганд" подразумевается, что лигандная группа стабилизирует комплекс металла или посредством

1) хелатной связи, образованной азотом, фосфором, кислородом или серой, или

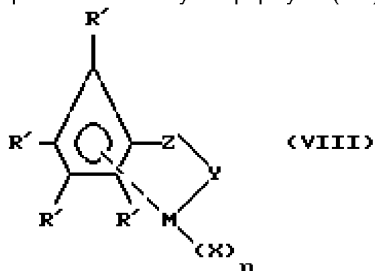
посредством

2) π^3 связи с резонансной, делокализованной π -электронной структурой.

Примеры стабилизирующих лигандов группы 1) включают силил, гидрокарбил, амидный или фосфидный лиганды, замещенные одной или несколькими алифатическими или ароматическими эфирными, тиоэфирными, аминными или фосфинными функциональными группами, особенно такими аминными или фосфинными функциональными группами, которые являются четвертично-замещенными, упомянутые стабилизирующие лиганды имеют от 3 до 30 неводородных атомов. Наиболее предпочтительными стабилизирующими лигандами группы 1) являются 2-диалкиламинобензильная или 2-(диалкиламинометил)-фенильная группы, содержащие от 1 до 4 атомов углерода в алкильных группах.

Примеры стабилизирующих лигандов группы 2) включают C_{3-10} гидрокарбильные группы, содержащие этиленовую ненасыщенность, такие как аллильная, 1-метилаллильная, 2-метилаллильная, 1,1-диметилаллильная или 1,2,3-триметилаллильная группы.

Еще более предпочтительны такие координационные комплексы металлов, которые соответствуют формуле (VIII)



в которой R' в каждом случае независимо выбран из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, ционотрупа, галогена и их комбинаций, имеющих до 20 неводородных атомов, или две R' группы вместе образуют их дивалентное производное;

X имеет такое же значение, как определено для формулы (VI);

Y является дивалентной анионной лигандной группой, включающей азот, фосфор, кислород или серу и имеющей до 20 неводородных атомов, упомянутый Y связан с Z и M посредством указанных азота, фосфора, кислорода или серы, и, в необязательном порядке, Y и Z вместе образуют конденсированную циклическую систему;

M является металлом 4 группы, особенно титаном;

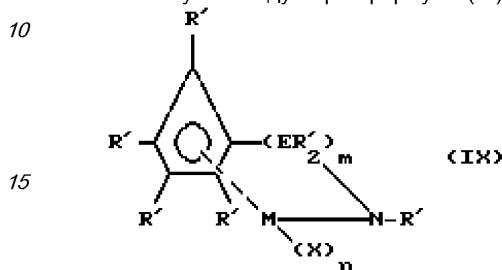
Z представляет собой SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, GeR^*_2 , BR^* или BR^*_2 ; где:

R^* в каждом случае независимо выбран из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, галогенированной алкильной, галогенированной арильной групп, имеющих до 20 неводородных атомов, и их смесей, или две или более R^* групп из Z , или R^* группа из Z вместе с Y образует конденсированную циклическую систему; и

n равно 1 или 2.

Еще более предпочтительно, если Y является $-O-$, $-S-$, $-NR^*-$, $-PR^*-$. Очень предпочтительно, если Y является азот- или фосфорсодержащей группой, соответствующей формуле $-N(R')$ -или $-P(R')$ -, где R' такой, как описано ранее, то есть является амидной или фосфидной группой.

Наиболее предпочтительные координационные комплексы металлов соответствуют следующей формуле (IX):



где M является титаном;

R' в каждом случае независимо выбран из группы, состоящей из водорода, силила, гидрокарбила и их комбинаций, имеющих до 10 атомов углерода или кремния, или две R' группы замещенного пентадиенильного фрагмента соединены вместе;

E является кремнием или углеродом;

X в каждом случае независимо представляет собой гидрид, алкил, арил, имеющие до 10 атомов углерода;

m равно 1 или 2; и

n равно 1 или 2.

Примеры вышеуказанных наиболее

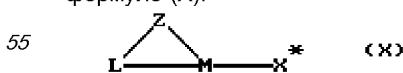
предпочтительных координационных соединений металлов включают соединения, в которых R' на амидной группе представляет собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, (включая изомеры), норборнил, бензил, фенил и циклододецил;

$(ER'_2)_m$ является диметилсиланом или 1,2-этиленом; R' на циклической группе с π -связью в каждом случае независимо

представляет собой водород, метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, норборнил, бензил и фенил, или две R' группы соединяются, образуя инденильный, тетрагидроинденильный, флуоренильный или октагидрофлуоренильный фрагмент; и X

представляет собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, норборнил, бензил и фенил.

Соединения переходного металла, в которых переходный металл присутствует в формальной степени окисления +2, включают те комплексы, которые содержат одну и только одну циклическую анионную группу с делокализованной π -связью, упомянутые комплексы соответствуют следующей формуле (X):



в которой M является титаном или цирконием в формальной степени окисления +2;

L является группой, содержащей циклическую делокализованную анионную π -систему, посредством которой группа связана с M , и эта группа также связана с Z ;

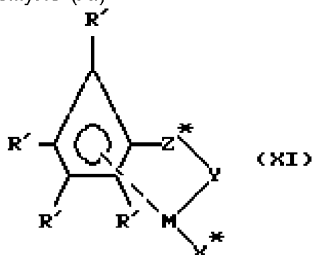
Z является фрагментом, связанным с M посредством σ -связи, включающим бор или член 14 группы Периодической таблицы

элементов, а также включающим азот, фосфор, серу или кислород, упомянутый фрагмент имеет до 60 неводородных атомов; и

X* является нейтральным конъюгированным или неконъюгированным диеном, необязательно замещенным одной или несколькими гидрокарбильными группами, упомянутый X имеет до 40 атомов углерода и образует π -комплекс с M.

Предпочтительные соединения переходного металла формулы (X) включают такие, в которых Z, M и X* такие, как определены ранее; а L представляет собой группу C₅H₄, связанную с Z и посредством η^5 -связи с M, или является такой η^5 -связанной группой, замещенной 1-4 заместителями, независимо выбранными из гидрокарбила, силила, гермила, галогена, цианогруппы и их комбинаций, упомянутые заместители имеют до 20 неводородных атомов, и, в необязательном порядке, два таких заместителя (исключая цианогруппу или галоген) вместе образуют конденсированную циклическую структуру.

Более предпочтительные соединения переходного металла +2 в соответствии с настоящим изобретением соответствуют формуле (XI)



где R' в каждом случае независимо выбран из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, галогена, цианогруппы и их комбинаций, указанный R' имеет до 20 неводородных атомов, и, в необязательном порядке, две R' группы (где R' не является водородом, галогеном или цианогруппой) вместе образуют их дивалентное производное, связанное с соседними позициями циклопентадиенильного кольца, что приводит к образованию конденсированной циклической структуры;

X* является нейтральной η^4 -связанной диеновой структурой, имеющей до 30 неводородных атомов, которая образует π -комплекс с M;

Y является -O-, -S-, -NR*, -PR*₂;

M является титаном или цирконием в формальной степени окисления +2;

Z представляет собой SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*₂ или GeR*₂; где:

R* в каждом случае независимо представляет собой водород или фрагмент, выбранный из гидрокарбила, силила, галогенированного алкила, галогенированного арила и их комбинаций, указанный R* имеет до 10 неводородных атомов, и, в необязательном порядке, две R* группы из Z* (если R* не является водородом) или R* группа из Z* и R* группа из Y образуют циклическую систему.

Предпочтительно, R' в каждом случае независимо выбран из водорода, гидрокарбила, силила, галогена и их

комбинаций, указанный R' имеет до 10 неводородных атомов, или две R' группы (если R' не является водородом или галогеном) вместе образуют их дивалентное производное; наиболее предпочтительно R' является водородом, метилом, этилом, пропилом, бутилом, пентилом, гексилом (где соответственно включены все изомеры), циклопентилом, циклогексилом, норборнилом, бензилом или фенилом, или две R' группы (исключая водород) связаны вместе, в результате чего вся C₅R'₄ группа представляет собой, например, инденильную, тетрагидроинденильную, флуоренильную, тетрагидрофлуоренильную или октагидрофлуоренильную группу.

Кроме того, предпочтительно, если по меньшей мере один из R' или R* является электронодонорным фрагментом. Под термином "электронодонорный" подразумевается, что фрагмент является более сильным донором электронов, чем водород. Таким образом, очень предпочтительно, если Y является азот- или фосфорсодержащей группой, соответствующей формуле -N(R'')- или -P(R'')-, где R'' является C₁₋₁₀ гидрокарбилем.

Примеры подходящих X* групп включают:

s-транс- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен;

s-транс- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен;

s-транс- η^4 -1,4-дибензил-1,3-бутадиен;

s-транс- η^4 -2,4-гексадиен;

s-транс- η^4 -1,3-пентадиен;

s-транс- η^4 -1,4-дилолил-1,3-бутадиен;

s-транс- η^4

-1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиен;

s-цис- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен;

s-цис- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен;

s-цис- η^4 -1,4-дибензил-1,3-бутадиен;

s-цис- η^4 -2,4-гексадиен;

s-цис- η^4 -1,3-пентадиен;

s-цис- η^4 -1,4-дилолил-1,3-бутадиен и

s-цис- η^4 -бис(триметилсилил)-1,3-бутадиен,

как указано в данном документе, упомянутая s-цис диеновая группа образует с металлом π -комплекс.

Наиболее предпочтительными соединениями переходного металла +2 являются амидосилановые или амидоалкандиольные соединения формулы (XI), в которой:

-Z*-Y- представляет собой

-(ER''')^mN(R'')-, и R' в каждом случае независимо выбран из водорода, силила, гидрокарбила и их комбинаций, указанный R' имеет до 10 атомов углерода или кремния, или две такие R' группы на замещенной циклопентадиенильной группе (если R' не является водородом) вместе образуют их дивалентное производное, связанное с соседними позициями циклопентадиенильного кольца;

R'' представляет собой C₁₋₁₀ гидрокарбил;

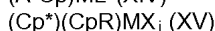
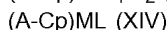
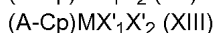
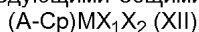
R''' в каждом случае независимо представляет собой водород или C₁₋₁₀ гидрокарбил;

E в каждом случае независимо представляет собой кремний или углерод; и m равно 1 или 2.

Примеры комплексов металлов в

соответствии с настоящим изобретением включают соединения, в которых Rⁿ является метилом, этилом, пропилом, бутилом, пентилом, гексиллом (включая все изомеры вышеперечисленных соединений, если они могут иметь применение), циклододецилом, норборнилом, бензилом или фенилом; (ER^m)_m представляет собой диметилсилан или этандиол; и циклическая группа с делокализованной π-связью представляет собой циклопентадиенил, тетраметилциклопентадиенил, инденил, тетрагидроинденил, флуоренил, тетрагидрофлуоренил или октагидрофлуоренил.

Подходящие бис(циклопентадиенильные) производные переходных металлов включают производные соединений титана, циркония и гафния и могут быть представлены следующими общими формулами (XII)-(XV):



в которых M является металлом 4 группы, а именно титаном (Ti), цирконием (Zr) и гафнием (Hf); (A-Cp) представляет собой или (Cp) (Cp*), или Cp-A'-Cp*, и Cp и Cp* являются одинаковыми или различными циклопентадиенильными радикалами, а также замещенными производными циклопентадиенильных радикалов, и A' является группой, осуществляющей ковалентную мостиковую связь, содержащей элемент 14 группы; L является олефиновым, диолефиновым или ариновым лигандом; по меньшей мере один из X₁ и X₂ представляет собой гидридный радикал, гидрокарбильный радикал, замещенный гидрокарбильный радикал или органометаллоидный радикал, другой из X₁ и X₂ представляет собой гидридный радикал, гидрокарбильный радикал, замещенный гидрокарбильный радикал, органометаллоидный радикал или гидрокарбилоксирадикал; предпочтительно один или оба из X₁ и X₂ являются гидрокарбильным радикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода, замещенным гидрокарбильным радикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода, где один или несколько атомов водорода замещены атомом галогена, органометаллоидным радикалом, включающим элемент 14 группы, где каждый из гидрокарбильных заместителей, содержащихся в органическом фрагменте упомянутого органометаллоида, независимо содержит от 1 до 20 атомов углерода; X'₁ и X'₂ соединены и связаны с атомом металла, с образованием металлцикла, в котором металл, X'₁ и X'₂ образуют гидрокарбодвухциклическое кольцо, содержащее от 3 до 20 атомов углерода; и R является заместителем, предпочтительно гидрокарбильным заместителем, имеющим от 1 до 20 атомов углерода на одном из циклопентадиенильных радикалов, которые также связаны с атомом металла.

Если ни X₁, ни X₂ не являются гидридным радикалом, гидрокарбильным радикалом, замещенным гидрокарбильным радикалом или органометаллоидным радикалом, то один из них может быть гидрокарбилоксирадикалом, имеющим от 1 до 20 атомов углерода.

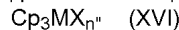
Подходящие примеры гидрокарбилоксирадикалов включают алкилокси, арилокси, аралкилокси и алкарилокси радикалы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно алкильные радикалы, имеющие от 1 до 6 атомов углерода, и арильные, аралкильные и алкарильные радикалы, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, еще более предпочтительно изопропилокси, н-бутилокси или т-бутилокси.

Примеры таких

бис(циклопентадиенильных) производных переходных металлов и способы их получения раскрыты в патенте США 5384299 (соответствующий EP-A-277004) и в заявке США сер. 459921, поданной 2 января 1990 г. (соответствующей WO-91/09882), которые включены в данный документ в качестве ссылки.

Подходящие три-циклопентадиенильные или замещенные циклопентадиенильные соединения переходных металлов включают соединения, содержащие мостиковую группу, связывающую две циклопентадиенильные группы, и соединения, не имеющие таких мостиковых групп.

Подходящие, не имеющие мостиковых групп, три-циклопентадиенильные производные переходных металлов представлены следующей формулой (XVI):



где Cp, M и X такие как определены для формулы (VI), а n на три меньше, чем формальная степень окисления M, и равно 0 или 1, предпочтительно 1. Предпочтительные лигандные группы X представляют собой гидрокарбил, гидрокарбилокси, гидрид, галоген, силлил, гермил, амид и силокси.

Соответственно одному

предпочтительному воплощению, твердый (нанесенный) катализатор включает:

нанесенный каталитический компонент, включающий (a) носитель и органометаллическое соединение, в которой металл выбран из 2-13 групп Периодической таблицы элементов, германий, свинец и олово, и (b) активаторное соединение, включающее (b-1) катион, который способен взаимодействовать с соединением переходного металла с образованием каталитически активного комплекса переходного металла, и (b-2) совместимый анион, имеющий до 100 неводородных атомов и содержащий по крайней мере один заместитель, включающий активный водородный фрагмент; и

соединение переходного металла.

Носитель обычно обрабатывают металлоорганическим соединением.

Подходящие металлоорганические соединения включают металлы 2-13 групп, германий, свинец, олово и по крайней мере два заместителя, выбранные их гидридов, гидрокарбильных радикалов, тригидрокарбилсилильных радикалов и тригидрокарбилгермилных радикалов.

Дополнительные заместители предпочтительно включают один или несколько заместителей, выбранных из гидридных, гидрокарбильных радикалов, тригидрокарбилзамещенных силлильных радикалов, тригидрокарбилзамещенных гермилных радикалов, и гидрокарбил-, тригидрокарбилсиллил- или тригидрокарбилгермилзамещенных

металлоидных радикалов.

Термин "металлоид", используемый в данном документе, включает неметаллы, такие как бор, фосфор, которые проявляют полуметаллические свойства.

5 Примеры металлоорганических соединений включают магнийорганические, цинкорганические, борорганические, алюминийорганические, германийорганические соединения и органические соединения свинца и олова и их смеси. Кроме того, подходящими металлоорганическими соединениями являются алюмоксаны. Предпочтительными примерами являются алюмоксаны и соединения, представленные следующими формулами: MgR_2^1 , ZnR_2^1 , $BR_x^1R_y^2$, $AlR_x^1R_y^2$, где R^1 в каждом случае независимо представляет собой гидридные, гидрокарбильные радикалы, тригидрокарбильные радикалы, тригидрокарбилгермилльные радикалы или тригидрокарбил-, тригидрокарбилсиллил- или тригидрокарбилгермилзамещенные металлоидные радикалы, R^2 независимо является таким же, как R^1 , x равен 2 или 3, y равен 0 или 1, а сумма x и y равна 3, и их смеси. Примерами подходящих гидрокарбильных фрагментов являются фрагменты, имеющие от 1 до 20 атомов углерода в их гидрокарбильной области, такие как алкил, арил, алкарил или аралкил. Предпочтительные радикалы включают метил, этил, n - или изо-пропил, n -, втор- или трет-бутил, фенил и бензил. Предпочтительно алюминиевый компонент выбран из группы, состоящей из алюмоксановых и алюминиевых соединений формулы AlR_x^1 , в которой R^1 в каждом случае независимо представляет собой гидридный или гидрокарбильный радикал, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, а x равен 3. Подходящими тригидрокарбильными соединениями алюминия являются триалкильные или триарильные соединения алюминия, в которых каждая алкильная или арильная группа имеет от 1 до 10 атомов углерода, или их смеси, и предпочтительны такие триалкильные соединения алюминия, как триметил-, триэтил-, три-изобутилалюминий.

Алюмоксаны (известные также как алюминооксаны) являются олигомерными или полимерными окислосоединениями алюминия, содержащими цепи альтернативных атомов алюминия и кислорода, алюминий несет заместитель, предпочтительно алкильную группу. Считается, что структура алюмоксана представлена следующей общей формулой $(Al(R)-O)_m$ для циклического алюмоксана и $R^2Al-O-(Al(R)-O)_m-AlR_2$ для линейного алюмоксана, где R в каждом случае независимо представляет собой $C_{1-C_{10}}$ гидрокарбил, предпочтительно алкил или галогенид, и m равно целому числу в интервале от 1 до 50, предпочтительно по меньшей мере 4. Алюмоксаны обычно являются продуктами реакции воды и алкила алюминия, который кроме алкильной группы может содержать галогенидную или алкоксидную группы. Реагирующие с водой несколько другим образом алкильные соединения алюминия, такие как, например, триметилалюминий и триизобутилалюминий,

дают так называемые модифицированные или смешанные алюмоксаны. Предпочтительными алюмоксанами являются метилалюмоксан и метилалюмоксан, модифицированный минорными количествами других низших алкильных групп, таких как изобутил. Алюмоксаны обычно содержат от минорных до существенных количеств исходного алкильного соединения алюминия.

10 Способ, которым получают алюмоксаны, не является критическим. При получении в результате реакции между водой и алкилом алюминия, вода может быть соединена с алкилом алюминия в различных формах, таких как жидкость, пар или в твердой, например в виде кристаллизационной воды. Отдельные методики получения соединений алюмоксанового типа посредством контактирования алкильных соединений алюминия с неорганическими солями, содержащими кристаллизационную воду, раскрыты в патенте США 4542199. В особенно предпочтительном воплощении алкильные соединения алюминия контактируют со способным к регенерации содержащим воду веществом, таким как гидратированные оксиды алюминия, кремния или другие. Это раскрыто в Европейской патентной заявке 338044.

25 Нанесенный катализатор в соответствии с этим воплощением обычно включает носитель в сочетании с или обработанный металлоорганическим соединением и содержащий по меньшей мере 0,1 микромоля металлоорганического соединения на грамм носителя, обычно по меньшей мере 5 микромолей на грамм носителя, преимущественно по меньшей мере 0,5 вес.% металла, предпочтительно алюминия, выраженных в граммах атомов металла, приходящихся на грамм носителя. Предпочтительно, количество металла составляет по меньшей мере 2 вес.%, обычно не более чем 40 вес.% и более предпочтительно не более чем 30 вес.%. При слишком высоких количествах металла нанесенный катализатор становится дорогим. При слишком низких количествах эффективность катализатора снижается ниже приемлемого уровня.

30 Нанесенные катализаторы предпочтительно содержат обработанный носитель (а), включающий вещество носителя и алюмоксан, в котором не более чем 10 процентов алюминия, находящегося в обработанном носителе, могут быть экстрагированы при экстракции толуолом при $90^\circ C$ в течение не более чем 1 часа, с использованием около 10 мл толуола на грамм предварительно обработанного носителя. Более предпочтительно, если не более чем 9% алюминия, находящегося в обработанном носителе, могут быть экстрагированы, и наиболее предпочтительно не более чем 8%. Это является особенно выгодным, когда катализатор на носителе применяется в способе полимеризации, при котором используемый разбавитель или растворитель может экстрагировать нефиксированный алюмоксан из носителя. Было обнаружено, что если количество экстрагируемой компоненты ниже уровней, приведенных выше, то количество алюмоксана, которое может диффундировать в растворитель или разбавитель, если

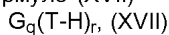
таковые используются при полимеризации, является таким низким, что в разбавителе не образуется сколь-либо значимого количества полимера по сравнению с количеством полимера, образующегося на носителе. Если слишком много полимера образуется в разбавителе, то объемная плотность полимера уменьшается ниже приемлемых уровней и могут возникнуть проблемы повреждения реактора.

Тест на экстракцию толуолом проводят следующим образом: около 1 г нанесенного каталитического компонента или катализатора на носителе с известным содержанием алюминия добавляют к 10 мл толуола, смесь нагревают до 90°C в инертной атмосфере. Суспензию хорошо перемешивают при этой температуре в течение 1 часа. Затем суспензию фильтруют при пониженном давлении для облегчения стадии фильтрации. Твердое вещество дважды промывают толуолом, имеющим температуру 90°C, порциями приблизительно от 3 до 5 мл на г твердого вещества. Затем твердое вещество сушат при 120°C в течение 1 часа, после чего измеряют количество алюминия в твердом веществе. Разность между начальным содержанием алюминия и содержанием алюминия после экстракции, деленная на начальное содержание алюминия и умноженная на 100%, дает количество экстрагируемого алюминия.

Содержание алюминия может быть определено путем суспендирования около 0,5 г нанесенного каталитического компонента или катализатора на носителе в 10 мл гексана. Суспензию обрабатывают от 10 до 15 мл 6N серной кислоты, затем добавляют известный избыток EDTA. Избыточное количество EDTA затем подвергают обратному титрованию хлоридом цинка.

Не ограничиваясь какой-либо теорией, полагают, что активаторное соединение в соответствии с данным воплощением взаимодействует с металлоорганическим соединением посредством заместителя, содержащего активный водород. Считается, что группа R¹ металлоорганического соединения соединяется с активным водородным фрагментом активаторного соединения с высвобождением нейтрального органического соединения, например алкана или газообразного водорода, в результате чего атом металла химически соединяется с остатком активаторного соединения. Таким образом, считается, что активатор химически присоединяется к носителю в результате обработки металлоорганическим соединением или аддуктом металлоорганического соединения и активатора. При добавлении соединения переходного металла образуется нанесенный катализатор, имеющий улучшенные свойства.

Активаторное соединение, используемое в настоящем изобретении, содержит совместимый анион, имеющий до 100 и предпочтительно до 50 неводородных атомов, и имеющий по меньшей мере один заместитель, включающий активный водородный фрагмент. Предпочтительные заместители, включающие активный водородный фрагмент, соответствуют формуле (XVII)



где G является поливалентным

углеводородным радикалом, T представляет собой O, S, NR или PR, где R является гидрокарбильным радикалом, тригидрокарбильным радикалом, тригидрокарбилгермильным радикалом или водородом, q равно 0 или 1, предпочтительно 1, и r равно целому числу от 1 до 3, предпочтительно 1. Поливалентный углеводородный радикал G имеет r+1 валентных связей, одна из которых соединяет его с металлом или металлоидом 5-15 групп Периодической таблицы элементов в совместимом анионе, другая валентная связь или связи G соединены с r группами T-H. Предпочтительные примеры G включают дивалентные углеводородные радикалы, такие как: алкиленовые, ариленовые, аралкиленовые или алкариленовые радикалы, содержащие от 1 до 20 углеродных атомов, более предпочтительно от 2 до 12 атомов углерода. Подходящие примеры G включают фенилен, бифенилен, нафтилен, метилен, этилен, 1,3 пропилен, 1,4-бутилен, фенилметилен (-C₆H₄-CH₂-). Поливалентный гидрокарбильный фрагмент G может быть дополнительно замещен радикалами, которые не препятствуют присоединению функции активного водородного фрагмента. Предпочтительными примерами таких не препятствующих заместителей являются алкильные, арильные, алкил- или арилзамещенные силильные и гермильные радикалы и фторсодержащие заместители.

Таким образом, группа T-H может быть -OH, -SH, -NRH или -PRH группой, где R предпочтительно является C¹⁻¹⁸, предпочтительно C₁₋₁₀ гидрокарбильным радикалом или водородом, и H является водородом. Предпочтительные R группы представляют собой алкилы, циклоалкилы, арилы, арилалкилы или алкиларилы, содержащие от 1 до 18 атомов углерода, более предпочтительны те, которые содержат от 1 до 12 атомов углерода. -OH, -SH, -NRH или -PRH группы могут быть частью более большой функциональной группы, такой как, например, C(O)-OH, C(S)-SH, C(O)-NRH и C(O)-PRH. Наиболее предпочтительно группа T-H является гидроксильной группой -OH или аминогруппой -NRH.

Очень предпочтительны заместители G_q(T-H)_r, включающие активный водородный фрагмент, включающий гидрокси- и аминозамещенные арильные, аралкильные, алкарильные или алкильные группы, и наиболее предпочтительны гидроксифенилы, особенно 3- и 4-гидроксифенильные группы, гидрокситолилы, гидроксифенилы (гидроксиметилфенил), гидроксифенилы, гидроксинафтилы, гидроксифенилы, гидроксиметилы и гидроксипропилы, и соответствующие аминозамещенные группы, особенно группы, замещенные -NRH, где R является алкильным или арильным радикалом, имеющим от 1 до 10 атомов углерода, таким как, например, метил, этил, пропил, изо-пропил, n-, изо- или t-бутил, пентил, гексил, гептил, актил, нонил и децил, фенил, бензил, толил, ксиллил, нафтил и бифенил.

Совместимый анион, включающий заместитель, содержащий активный водородный фрагмент, может дополнительно включать один элемент из 5-15 группы или

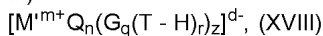
несколько элементов из 5-15 группы, но предпочтительно один координационный комплекс, включающий несущее заряд металлическое или металлоидное ядро, причем этот анион является объемным. К совместимому аниону особенно относится анион, который, функционируя в качестве заряд-балансирующего аниона в каталитической системе данного изобретения, не переносит анионный заместитель или фрагмент на катион переходного металла с образованием в результате нейтрального соединения переходного металла и нейтрального металлического побочного продукта.

"Совместимыми анионами" являются анионы, которые не деградируют до нейтральных соединений, если образующийся в начале комплекс разлагается, и не препятствуют дальнейшей желательной полимеризации.

Предпочтительные анионы содержат единственный координационный комплекс, включающий несущее заряд металлическое или металлоидное ядро, несущее заместитель, содержащий активный водородный фрагмент, эти анионы относительно большие (объемные), способны стабилизировать активные каталитические фрагменты (катионы переходного металла), которые образуются при соединении активатора и соединения переходного металла, и упомянутые анионы являются достаточно лабильными, чтобы замещаться олефиновыми, диолефиновыми и ацетиленовыми ненасыщенными соединениями или другими нейтральными основаниями Льюиса, такими как эфиры, нитрилы. Подходящие металлы для анионов активаторных соединений включают, не ограничиваясь ими, алюминий, золото, платину. Подходящие металлоиды включают, не ограничиваясь ими, бор, фосфор, кремний.

Предпочтительны активаторы, содержащие анионы, включающие координационный комплекс, содержащий единственный атом бора и заместитель, включающий активный водородный фрагмент.

Предпочтительно, совместимые анионы, содержащие заместитель и включающие активный водородный фрагмент, могут быть представлены следующей общей формулой (XVIII):



в которой M' является металлом или металлоидом, выбранным из 5-15 групп Периодической таблицы элементов;

Q независимо в каждом случае выбрано из группы, состоящей из гидридных, дигидрокарбиламидных, предпочтительно диалкиламидных, галогенидных, гидрокарбилоксидных, предпочтительно алкоксидных и арилоксидных, гидрокарбильных и замещенных гидрокарбильных радикалов, включая галогензамещенные гидрокарбильные радикалы и гидрокарбил- и галогенгидрокарбилзамещенные органометаллоидные радикалы, причем гидрокарбильный фрагмент имеет от 1 до 20 атомов углерода, при условии что Q является галогенидом не более чем в одном случае;

G является поливалентным, имеющим г+1 валентную связь, предпочтительно дивалентным углеводородным радикалом,

связанным с M' и T;

T является O, S, NR или PR, где R является углеводородным радикалом, тригидрокарбилсилильным радикалом, тригидрокарбилгермильным радикалом или водородом;

m равно целому числу от 1 до 7, предпочтительно 3;

n равно целому числу от 0 до 7, предпочтительно 3;

q равно целому числу 0 или 1, предпочтительно 1;

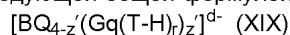
r равно целому числу от 1 до 3, предпочтительно 1;

z равно целому числу от 1 до 8, предпочтительно 1;

d равно целому числу от 1 до 7, предпочтительно 1, и

$$n + z - m = d.$$

Предпочтительные борсодержащие анионы, особенно используемые в данном изобретении, могут быть представлены следующей общей формулой (XIX):



в которой B является бором с валентностью 3;

z' равно целому числу от 1 до 4, предпочтительно 1;

$$d \text{ равно } 1; \text{ и}$$

Q, G, T, H, q и r такие, как определено для формулы (XVIII). Предпочтительно, z' равно 1, q равно 1 и r равно 1.

Иллюстративные, но не ограничивающие, примеры анионов активаторных соединений, используемых в настоящем изобретении, являются борсодержащими анионами, такими как трифенил-(гидроксифенил)борат, дифенил-ди(гидроксифенил)борат, трифенил(2,4-гидроксифенил)борат, три(п-толил)(гидроксифенил)борат, трис-(пентафторфенил)(гидроксифенил)борат, трис-(2,4-ди-метилфенил)(гидроксифенил)борат,

ат, трис-(3,5-диметилфенил)(гидроксифенил)бора

т, трис-(3,5-трифторметилфенил)(гидроксифенил)борат,

трис(пентафторфенил)(2-гидроксиэтил)борат, трис-(пентафторфенил)(4-гидроксибутил)бора

т, трис-(пентафторфенил) (4-гидроксициклогексил)борат,

трис(пентафторфенил)(4-(4'-гидроксифенил)фенил)борат,

трис(пентафторфенил)(6-гидрокси-2-нафтил)борат. Очень предпочтительным активаторным комплексом является

трис(пентафторфенил)(4-гидроксифенил)борат. Другими предпочтительными анионами активатора являются те вышеупомянутые бораты, в которых функциональная

гидроксигруппа замещена функциональной аминогруппой NHR, где R предпочтительно

представляет собой метил, этил или т-бутил.

Катионный фрагмент (b-1) активатора, используемый в сочетании с совместимым анионом (b-2), может быть любым катионом, который способен взаимодействовать с соединением переходного металла с образованием каталитически активного

комплекса переходного металла, особенно катионного комплекса переходного металла. Катионы (b-1) и анионы (b-2) используются в таких соотношениях, которые дают нейтральные активаторные соединения. Предпочтительно, катион выбран из группы,

состоящей из кислых катионов Бронстеда, катионов карбония, катионов силилия и катионных окисляющих агентов.

Кислые катионы Бронстеда могут быть представлены следующей общей формулой:



в которой L является нейтральным основанием Льюиса, предпочтительно азот-, фосфор- или серосодержащим основанием Льюиса; и $(L-H)^+$ является кислотой Бронстеда. Считается, что кислые катионы Бронстеда взаимодействуют с соединением переходного металла путем переноса протона упомянутого катиона, который соединяется с одним из лигандов соединения переходного металла с высвобождением нейтрального соединения.

Иллюстративными, но не лимитирующими примерами кислых катионов Бронстеда активаторного соединения, использующегося в настоящем изобретении, являются триалкилзамещенные катионы аммония, такие как триэтиламмоний, трипропиламмоний, три(н-бутил)аммоний, триметиламмоний, трибутил аммоний и три(н-октил)аммоний. Подходящими также являются катионы N,N-диалкиланилина, такие как N,N-диметиланилиний, N,N-диэтиланилиний, N,N-2,4,6-пентаметиланилиний, N,N-диметилбензиламмоний; катионы диалкиламмония, такие как ди-(изо-пропил)аммоний, дициклогексиламмоний; и катионы триарилфосфония, такие как трифенилфосфоний, три(метилфенил)фосфоний, три(диметилфенил)фосфоний, диметилсульфоний, диэтилсульфоний и дифенилсульфоний.

Второй тип подходящего катиона соответствует формуле:



где $\textcircled{+}$ является стабильным ионом карбония или силилия, содержащим до 30 неводородных атомов, этот катион способен взаимодействовать с заместителем соединения переходного металла и превращать это соединение в каталитически активный комплекс. Подходящие примеры катионов включают тропилий, три-фенилметиллий, бензол(диазоний). Соли силилия были ранее раскрыты в общих чертах в J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, а также в Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Предпочтительными катионами силилия являются триэтилсилилий и триметилсилилий и эфиры их замещенных аддуктов.

Другой подходящий тип катиона включает катионный окисляющий агент, представленный формулой:



в которой Ox^{e+} является катионным окисляющим агентом, имеющим заряд $e+$, а e равно целому числу от 1 до 3.

Примеры катионных окисляющих агентов включают: ферроценый, гидрокарбилзамещенный ферроценый, Ag^+ и Pb^{2+} .

Количество активаторного соединения в нанесенном каталитическом компоненте и в катализаторе на носителе не является критическим, но обычно находится в интервале от 0,1, предпочтительно от 1 до 2000 микромолей активаторного соединения

на грамм обработанного носителя. Предпочтительно нанесенный каталитический компонент содержит от 10 до 1000 микромолей активаторного соединения на грамм обработанного носителя.

Обычно соотношение молей активаторного соединения (b) к количеству грамм-атомов переходного металла в соединении (c) в катализаторе на носителе составляет от 0,05:1 до 100:1, предпочтительно от 0,05:1 до 20:1 и наиболее предпочтительно от 1:1 до 5:1 молей активаторного соединения на грамм-атом переходного металла в соединении переходного металла. При слишком низких соотношениях не будет очень активным, тогда как при слишком высоких соотношениях катализатор становится менее экономичным и из-за относительно высокой стоимости, связанной с использованием больших количеств активаторного соединения.

Нанесенный катализатор в соответствии с данным воплощением может быть получен путем соединения носителя с металлоорганическим соединением и с активатором. Порядок добавления не является критическим. Металлоорганическое соединение может быть вначале объединено или с носителем, или с активатором, а затем может быть добавлен активатор или носитель. Одно предпочтительное воплощение включает обработку носителя вначале металлоорганическим соединением путем соединения металлоорганического соединения с носителем в подходящем растворителе, таком как углеводородный растворитель. Температура, давление и время контакта для этой обработки не являются критическими, но обычно варьируют от -20°C до 150°C , от атмосферного давления до 10 бар, более предпочтительно атмосферное давление, в течение от 5 минут до 48 часов. Обычно суспензию перемешивают. После этой обработки твердое вещество обычно отделяют от растворителя. Любой избыток металлоорганического соединения может быть удален с помощью известных методик. Этот метод является особенно подходящим для получения носителя с относительно низким содержанием металла.

В соответствии с предпочтительным воплощением носитель вначале подвергают термической обработке при температуре от 100°C до 1000°C , предпочтительно от 200°C до 850°C . Обычно такую обработку проводят в течение от 10 минут до 72 часов, предпочтительно от 0,5 часа до 24 часов. Затем термически обработанный носитель соединяют с металлоорганическим соединением, предпочтительно AIR'_3 , где R' имеет значение, определенное ранее в данном документе, в подходящем разбавителе или растворителе, предпочтительно в таком, в котором растворяется металлоорганическое соединение. Обычными растворителями являются углеводородные растворители, имеющие от 5 до 12 атомов углерода, предпочтительно ароматические растворители, такие как толуол и ксилол, или алифатические растворители, имеющие от 6 до 10 атомов углерода, такие как гексан, гептан, октан, nonан, декан и их изомеры, и циклоалифатические растворители, имеющие от 6 до 12 атомов углерода, такие как циклогексан, или смеси любых этих

растворителей.

Носитель соединения с металлоорганическим соединением при температуре от -20°C до 150°C, предпочтительно от 20°C до 100°C. Время контакта не является критическим и может варьировать от 5 минут до 72 часов, и предпочтительно от 0,5 часа до 36 часов. Предпочтительно применяют перемешивание. Обработанный таким образом носитель затем предпочтительно вступает в контакт с активатором.

Альтернативная обработка носителя, подходящая для получения алюмоксана, нанесенного на носитель, включает одну или обе из следующих стадий А и В:

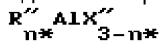
А) нагревание носителя, содержащего алюмоксан, в инертной атмосфере в течение периода времени и при температуре, достаточных для фиксации алюмоксана на носителе;

В) носитель, содержащий алюмоксан, подвергают одной или нескольким стадиям промывания для удаления алюмоксана, не зафиксированного на носителе;

таким образом, выбирают условия нагревания на стадии А и промывания на стадии В так, чтобы получить обработанный носитель, в котором не более чем 10 процентов алюминия, присутствующего в обработанном носителе, может быть экстрагировано толуолом при 90°C в течение одного часа, при использовании 10 мл толуола на грамм нанесенного каталитического компонента. Высокие количества алюмоксана, фиксированного на носителе, получают, используя вначале нагревание на стадии А, в необязательном порядке сопровождающееся промыванием на стадии В.

В этом способе носитель, обработанный алюмоксаном, может быть получен путем соединения в разбавителе алюмоксана с носителем, содержащим от 0 до не более чем 20 весовых процентов воды, предпочтительно от 0 до не более чем 6 весовых процентов воды, основываясь на общем весе носителя и воды. Алюмоксан желателен использовать в растворенном виде.

Альтернативно, предварительно обработанный алюмоксаном носитель может быть получен путем соединения в разбавителе носителя, содержащего от 0,5 до 50 весовых процентов воды, предпочтительно от 1 до 20 весовых процентов воды, основываясь на общем весе носителя и воды, с соединением формулы



где R'' независимо в каждом случае является гидрокарбильным радикалом, X'' представляет собой галоген или гидрокарбилокси, а n* равно целому числу от 1 до 3. Предпочтительно, n* равно 3. R'' независимо в каждом случае предпочтительно является алкильным радикалом, преимущественно содержащим от 1 до 12 атомов углерода. Предпочтительными алкильными радикалами являются метил, этил, пропил, изопропил, n-бутил, изобутил, трет-бутил, пентил, изопентил, гексил, изогексил, гептил, октил и циклогексил. Очень предпочтительными соединениями формулы $R'' \text{ AlX}''_{3-n^*}$ являются

триметилалюминий, триэтилалюминий и

три-изобутилалюминий. Если алюмоксан получают in situ путем взаимодействия соединения формулы $R'' \text{ AlX}''_{3-n^*}$ с водой,

мольное отношение $R'' \text{ AlX}''_{3-n^*}$ к воде обычно составляет от 10:1 до 1:1, предпочтительно от 5:1 до 1:1.

Носитель добавляют к алюмоксану или соединению

формулы $R'' \text{ AlX}''_{3-n^*}$ предпочтительно растворенному в растворителе, наиболее предпочтительно в углеводородном растворителе, или раствор алюмоксана или соединения

формулы $R'' \text{ AlX}''_{3-n^*}$ добавляют к носителю. Носитель может быть использован как таковой в сухом виде или в виде суспензии в углеводородном разбавителе. Могут использоваться как алифатические, так и ароматические углеводороды. Подходящие алифатические углеводороды включают, например, пентан, изопентан, гексан, гептан, октан, изооктан, нонан, изононан, декан, циклогексан, метилциклогексан и комбинации из двух или более таких разбавителей. Подходящими примерами ароматических разбавителей являются бензол, толуол, ксилол и другие алкил- или галогензамещенные ароматические соединения. Наиболее предпочтительно разбавитель является ароматическим углеводородом, особенно толуолом. Подходящие концентрации твердого носителя в углеводородной среде составляют от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 7 весовых процентов. Время контакта и температура не являются критическими. Предпочтительно температура варьирует от 0°C до 60°C, более предпочтительно от 10°C до 40°C. Время контакта составляет от 15 минут до 40 часов, предпочтительно от 1 до 20 часов.

Перед тем как обработанный алюмоксаном носитель подвергают нагреванию или промыванию, разбавитель или растворитель предпочтительно удаляют для получения свободно-сыпучего порошка. Это предпочтительно осуществляют посредством применения методики, которая позволяет только удалить жидкость и оставить соединения алюминия на твердом веществе, такой как применение нагревания, пониженного давления, упаривания или их комбинации. По желанию удаление разбавителя может быть объединено со стадией нагревания, хотя необходимо соблюдать осторожность, чтобы разбавитель удалялся постепенно.

Стадию нагревания и/или стадию промывания проводят таким образом, чтобы фиксировалась очень большая порция (больше, чем 90 весовых процентов) алюмоксана, который остается на носителе. Предпочтительно используют стадию нагревания, более предпочтительно, используемая стадия нагревания сопровождается стадией промывания. При использовании в предпочтительном сочетании обе стадии кооперируют так, что на стадии нагревания алюмоксан фиксируется на носителе, тогда как на стадии промывания незафиксированный алюмоксан в

значительной степени удаляется. Верхний предел температуры при тепловой обработке предпочтительно ниже температуры, при которой носитель начинает агломерировать и образовывать комки, которые затрудняют дисперсию, и ниже температуры разложения алюмоксана. Если соединение переходного металла с) добавляют до тепловой обработки, температура нагревания должна быть ниже температуры разложения соединения переходного металла. Предпочтительно обработку теплом проводят при температуре от 90°C до 250°C в течение периода времени от 15 минут до 24 часов. Более предпочтительно, если тепловую обработку проводят при температуре от 160 °C до 200°C в течение периода времени от 30 минут до 4 часов. Хорошие результаты получают при нагревании в течение 8 часов при 100°C, а также при нагревании в течение 2 часов при 175°C. С помощью предварительных экспериментов опытный специалист может определить такие условия тепловой обработки, чтобы получить желаемый результат. Замечено также, что чем дольше проводят тепловую обработку, тем большее количество алюмоксана фиксируется на носителе. Тепловую обработку проводят при пониженном давлении или в инертной атмосфере, такой как газообразный азот, или используя оба эти условия, но предпочтительно при пониженном давлении. В зависимости от условий стадии нагревания алюмоксан может фиксироваться на носителе в такой высокой степени, что стадия промывания опускается.

На стадии промывания количество промываний и растворитель подбираются так, чтобы удалялось значительное количество незафиксированного алюмоксана. Условия промывания должны быть такими, чтобы незафиксированный алюмоксан растворялся в промывающем растворителе. Носитель, содержащий алюмоксан, предпочтительно уже подвергавшийся тепловой обработке, предпочтительно подвергают 1-5 стадиям промывания, используя ароматический углеводородный растворитель, при температуре от 0°C до 110°C. Более предпочтительно при температуре от 20°C до 100°C. Предпочтительные примеры ароматических растворителей включают толуол, бензол и ксилол. Более предпочтительно, если ароматическим углеводородным растворителем является толуол. В конце промывания растворитель удаляют с помощью методики, которая также позволяет удалять алюмоксан, растворенный в растворителе, такой как фильтрация или декантация. Предпочтительно промывающий растворитель удаляют с получением свободно-сыпучего порошка.

Носитель, обработанный металлоорганическим соединением, затем обычно ресуспендируют в подходящем разбавителе и объединяют с активаторным соединением. Активатор предпочтительно используют в разбавителе. Подходящие разбавители включают углеводородные и галогенированные углеводородные разбавители. Может быть использован любой тип разбавителя или растворителя, который не взаимодействует с каталитическими компонентами, оказывая отрицательное

влияние на каталитические свойства. Предпочтительными разбавителями являются ароматические углеводороды, такие как толуол, бензол и ксилолы, и алифатические углеводороды, такие как гексан, гептан и циклогексан. Предпочтительные галогенированные углеводороды включают метилхлорид и четыреххлористый углерод. Температура не является критическим параметром, но обычно варьирует от -20°C до температуры разложения активатора. Время контакта обычно варьирует от нескольких минут до нескольких дней. Предпочтительно проводить перемешивание реакционной смеси. Преимущественно активаторное соединение растворяют с применением нагревания для облегчения растворения, если это необходимо. Может быть желательным проведение контакта между носителем, обработанным металлоорганическим соединением и активатором при повышенных температурах. Предпочтительно такие повышенные температуры составляют от 45°C до 120°C.

Вместо первичной обработки носителя металлоорганическим соединением, предпочтительно алюминиевым компонентом, и последующего добавления активатора металлоорганическое соединение, предпочтительно алюминиевый компонент, и активатор могут быть соединены в подходящем разбавителе до добавления реакционной смеси к носителю или до объединения реакционной смеси с носителем.

Не ограничиваясь какой-либо теорией, считается, что органическая группа металлоорганического соединения взаимодействует с активным водородным фрагментом, содержащемся в анионе активатора (b-2), с образованием продукта взаимодействия или контакта (здесь и ниже упоминающегося как "аддукт"). Например, если металлоорганическое соединение является триалкилалюминием AlR_3 и фрагмент, содержащий активный водород, представлен G-OH, полагают, что продукт реакции включает G-O- AlR_2 , а также дополнительно образуется алкановый побочный продукт RH. Этот аддукт G-O- AlR_2 при соединении с носителем, содержащим гидроксильные группы, Si-OH в случае носителя из оксида кремния, предположительно образует Si-O-Al(R)-O-G вместе с алканом RH в качестве побочного продукта. Было обнаружено, что этот способ получения нанесенного каталитического компонента протекает очень мягко с получением катализатора и каталитических предшественников или компонентов, имеющих желательные свойства. Обычные соотношения, используемые в данной реакции, составляют от 1:1 до 20:1 моль металлоорганического соединения к мольным эквивалентам активных водородных фрагментов, содержащихся в активаторном анионе (b-2).

Количество аддукта, образовавшегося в результате соединения металлоорганического соединения с активатором, предназначенное для соединения с носителем, не является критическим. Предпочтительно это количество не выше, чем то, которое может быть фиксировано на носителе. Обычно оно определяется количеством гидроксильных

групп на носителе. Количество используемого аддукта предпочтительно не выше, чем количество эквивалентов таких гидроксильных групп. Предпочтительно используют меньшее количество эквивалентов, более предпочтительно, если отношение количества молей аддукта к количеству молей поверхностно-активных групп, таких как гидроксильные, составляет от 0,01 до 1, более предпочтительно от 0,02 до 0,8. Перед добавлением соединения переходного металла предпочтительно, особенно, если добавляют меньше, чем эквивалентное количество аддукта, по отношению к поверхностным реакционным группам, добавлять дополнительное количество металлоорганического соединения к продукту реакции носителя и аддукта для удаления каких-либо оставшихся реакционных групп, которые в противном случае могут взаимодействовать с переходным металлом, что увеличивает потребность в его количестве для достижения равной каталитической активности. Перед объединением его с соединением переходного металла нанесенный каталитический компонент может быть промыт, если желательно, для удаления какого-либо избытка аддукта или металлоорганического соединения.

Нанесенный каталитический компонент, включающий носитель, металлоорганическое соединение и активатор, может быть выделен для получения свободно-сыпучего порошка путем удаления жидкой среды предпочтительно с помощью методов фильтрации или упаривания.

Хотя если соединение переходного металла соединяется с активатором или аддуктом металлоорганического соединения и активатора, перед соединением активатора или его аддукта с носителем, это может привести к уменьшению каталитической эффективности. Предпочтительно переходный металл вначале соединяется с носителем, обработанным металлоорганическим компонентом, и перед добавлением активатора, или переходный металл добавляют после соединения обработанного носителя или активатора, или после соединения аддукта активатора и носителя. Наиболее предпочтительно соединение переходного металла (с) добавляют к продукту реакции носителя, обработанного металлоорганическим соединением, и активатора или после соединения аддукта активатора и носителя.

Соединения переходного металла предпочтительно используют растворенным в подходящем растворителе, таком как углеводородный растворитель, преимущественно C₅₋₁₀ алифатический или циклоалифатический углеводород или C₆₋₁₀ ароматический углеводород. Контактная температура не является критической при условии, что она ниже температуры разложения переходного металла и активатора. Хорошие результаты получены при использовании температуры в интервале от 0°C до 100°C. Все стадии настоящего способа должны проводиться в отсутствие кислорода и влаги.

При соединении соединения переходного металла с нанесенным каталитическим компонентом жидкий супернатант обычно является бесцветным, что говорит о том, что

соединение переходного металла, раствор которого обычно окрашен, в существенной степени осталось в твердой фракции нанесенного катализатора.

5 В соответствии с альтернативным предпочтительным воплощением твердый (или нанесенный) катализатор включает:

нанесенный каталитический компонент, включающий носитель и алюмоксан, в котором не более 10 процентов алюминия, присутствующего в нанесенной каталитической компоненте, может быть экстрагировано в течение одного часа толуолом при 90°C, с использованием 10 мл толуола на грамм нанесенного каталитического компонента;

15 и соединение переходного металла.

Этот твердый катализатор в соответствии с данным воплощением может быть использован в отсутствие активаторного соединения (b), включающего (b-1) катион, который способен взаимодействовать с соединением переходного металла с образованием каталитически активного комплекса переходного металла, и (b-2) совместимый анион, имеющий до 100 неводородных атомов и содержащий по меньшей мере один заместитель, включающий активный водородный фрагмент.

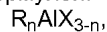
В соответствии с этим альтернативным воплощением, мольное отношение атомов алюминия (из алюмоксанового соединения) к атомам переходного металла в нанесенном катализаторе обычно составляет от 1 до 5000, предпочтительно от 25 до 1000 и наиболее предпочтительно от 50 до 500.

Количество соединений переходного металла в нанесенном катализаторе настоящего изобретения не является критическим, но обычно варьирует от 0,1 до 1000 микромолей соединения переходного металла на грамм носителя. Предпочтительно нанесенный катализатор содержит от 1 до 250 микромолей соединения переходного металла на грамм носителя.

40 Катализатор на носителе в соответствии с данным воплощением можно получать путем нагревания и/или промывания носителя, содержащего алюмоксан в инертной атмосфере в течение периода времени и при температуре, достаточных для фиксации алюмоксана на носителе, как обсуждалось выше.

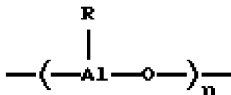
45 Может иметь преимущество использование в настоящем способе твердого катализатора вместе с уловителями примесей, которые служат для защиты твердого катализатора от каталитических ядов, таких как вода, кислород и полярные соединения.

Предпочтительные соединения для этих целей включают алюминийорганическое соединение, представленное следующей формулой:



в которой R является

55 C₁-C₂₀ гидрокарбильной группой; X является атомом галогена или C₁-C₂₀ гидрокарбилоксигруппой; и n равно 60 положительному целому числу, выбранному от 1 до 3, или алюминийоксиорганическое соединение, представленное следующей формулой:



5 в которой R является C₁-C₂₀ гидрокарбильной группой; и n равно положительному целому числу, выбранному от 5 до 50.

10 В результате обработки алюминийорганическим соединением или алюминийоксиорганическим соединением устойчивость твердой каталитической системы к примесям, таким как вода, кислород, которые присутствуют в твердой каталитической системе, может быть улучшена, и твердая каталитическая система может храниться в течение более длинного периода времени.

15 В процессе вышеуказанной обработки алюминийорганическое соединение или алюминийоксиорганическое соединение используют предпочтительно в количестве от 0,1 до 100 молей по алюминию, более предпочтительно в количестве от 1 до 30 молей в расчете на один моль соединения переходного металла, содержащегося в твердой каталитической системе. Следует отметить, что алюминийоксиорганическое соединение предпочтительно не следует использовать в количестве, которое может вызвать десорбцию соединения переходного металла из твердого катализатора.

20 Твердую каталитическую систему, используемую в способе настоящего изобретения, можно хранить в виде ее суспензии в инертном углеводородном растворителе или в высушенном виде в виде твердого вещества.

25 В том случае, когда реакцию сополимеризации для получения сополимера этилена настоящего изобретения проводят с использованием твердой каталитической системы, является важным, чтобы реакцию сополимеризации проводили при таких условиях, чтобы скорость реакции лимитировалась независимой диффузией каждого из компонентов полимеризации (таких как водород, этилен и по меньшей мере один сомономер) в образующийся сополимер этилена. Для этой цели реакцию сополимеризации нужно проводить при таких условиях, чтобы образующийся вокруг твердой каталитической системы сополимер этилена не расплавлялся или растворялся в реакционной системе.

30 Для осуществления вышеупомянутых условий реакции полимеризации реакцию сополимеризации проводят посредством суспензионной полимеризации.

35 При проведении суспензионной полимеризации в вышеупомянутых условиях, пока условия реакции соответственно контролируют, сополимер этилена, образующийся вокруг твердой каталитической системы, не расплавляется или не растворяется в процессе реакции полимеризации, но образует порошковую форму (такая порошковая форма достигается путем использования вышеупомянутой специфической каталитической системой) в процессе реакции так, что может быть удовлетворено одно из вышеперечисленных требований для обеспечения протекания реакции полимеризации со скоростью, лимитируемой диффузией, при котором

полученный сополимер не должен расплавляться в реакционной смеси, но поддерживать твердое состояние.

40 Когда реакцию сополимеризации проводят путем суспензионной полимеризации, давление полимеризации в общем случае составляет от 1 до 100 атм, предпочтительно от 3 до 30 атм, а температура полимеризации в общем случае составляет от 2 до 115 °C, предпочтительно от 50 до 105 °C. Однако верхним пределом температуры полимеризации является температура, которая является наибольшей среди температур, при которых полученный сополимер этилена может находиться по существу в порошкообразном состоянии. Такая наивысшая температура варьирует в зависимости от плотности полученного сополимера этилена и вида используемого растворителя.

45 В качестве растворителя, используемого для суспензионной полимеризации, подходят инертные растворители, упомянутые выше в связи с получением твердой каталитической системы. Конкретно, изобутан, изопентан, гептан, гексан и октан являются предпочтительными.

50 Как было упомянуто выше, в настоящем изобретении является важным, что полученный сополимер этилена должен поддерживаться в порошкообразном состоянии в процессе реакции полимеризации. Поэтому верхний предел температуры полимеризации является крайне важным.

55 В способе настоящего изобретения, как упомянуто выше, проводят сополимеризацию этилена с по меньшей мере одним сомономером. Типовые реакторы для полимеризации могут включать реакторы с суспензионным контуром (петлей) или автоклавы.

60 Как было упомянуто выше, по меньшей мере один сомономер, используемый в способе настоящего изобретения, выбирают из группы, включающей соединение, представленное формулой H₂C=CHR, в которой R представляет собой C₁-C₂₀ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C₆-C₂₀ арильную группу и C₄-C₂₀ линейный, разветвленный или циклический диен. Иллюстративные примеры соединений, представленных формулой H₂C=CHR, включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, винилциклогексен и стирол. Иллюстративные примеры C₄-C₂₀ линейных, разветвленных и циклических диенов включают 1,3-бутадиен, 1,4-пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,4-гексадиен и циклогексадиен. Из этих соединений пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен являются особенно предпочтительными.

При получении сополимера этилена молекулярный вес полученного сополимера этилена можно контролировать путем изменения содержания водорода в реакционной системе или путем изменения температуры полимеризации, как описано в DE 3127133.2.

В настоящем изобретении твердая каталитическая система может содержать в дополнение к вышеупомянутым компонентам различные добавки, которые известны в качестве употребляемых для сополимеризации этилена.

Настоящее изобретение также относится к смесевым композициям, включающим указанный новый сополимер этилена и:

а) второй сополимер этилена настоящего изобретения с отличающимся молекулярным весом или плотностью; или

б) гомогенный этилен/ α -олефиновый интерполимер с узким распределением состава;

с) гетерогенный этилен/ α -олефиновый интерполимер с широким распределением; или

д) гомополимер (полученный при использовании компонента катализатора, отличного от используемого для получения сополимера этилена настоящего изобретения); или

е) комбинацию любых двух или более из а), б), с), d).

При использовании в качестве первого компонента (Компонент I) во всех рассматриваемых композициях настоящего изобретения со вторым компонентом (Компонент II) сополимер этилена имеет следующие свойства:

Количество первого сополимера этилена, вводимого в композицию настоящего изобретения, составляет от 1 до 99, предпочтительно от 10 до 90, более предпочтительно от 25 до 75, и наиболее предпочтительно от 35 до 65 процентов по весу в расчете на объединенные веса компонентов I и II.

Плотность первого сополимера этилена, вводимого в композицию настоящего изобретения составляет в общем случае от 0,870 до 0,980, предпочтительно от 0,890 до 0,965, более предпочтительно от 0,915 до 0,955 г/см³.

Индекс расплава (I_2) для первого сополимера этилена, вводимого в композицию настоящего изобретения, составляет в общем случае от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000 г/10 мин.

Отношение $I_{21,6}/I_2$ для первого сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 15 до 65, предпочтительно от 18 до 55, более предпочтительно от 20 до 50, или соотношение I_{10}/I_2 составляет от 5 до 30, предпочтительно от 5 до 28, более предпочтительно от 5,5 до 25.

Отношение M_w/M_n первого сополимера этилена, вводимого в композицию настоящего изобретения, составляет от 2,5 до 10, предпочтительно от 2,8 до 8 и более предпочтительно от 3 до 7.

Композиции, включающие сополимер этилена с другим сополимером этилена настоящего изобретения с разным молекулярным весом или плотностью, представляют собой другой аспект настоящего изобретения. С тех пор как способ настоящего изобретения по существу применяется для получения сополимера этилена, любой из способов, в которых один или несколько различных сополимеров этилена данного

изобретения и каждый из них, имеющий замечательные ESCR свойства и различное содержание сомономеров, производится отдельно с помощью этого способа и смешиваются с помощью месильной машины (далее в данном документе упоминающийся как способ "смешения с замешиванием"), и способ, в котором сополимер этилена, включающий смесь двух или нескольких компонентов сополимера этилена, имеющих разное содержание сомономера, заключается в многостадийной полимеризации или использовании множества различных типов катализаторов, применяющихся в настоящем изобретении, может быть использован со значительным преимуществом. Кроме того, сополимер этилена, состоящий из смеси двух или нескольких различных компонентов сополимера этилена, имеющих различное содержание сомономера, может быть получен при использовании множества различных типов катализаторов, использующихся в настоящем изобретении, при этом не только далее улучшается сопротивление к удару и ESCR свойства, но также может быть достигнуто значительное улучшение баланса различных свойств, таких как сопротивление к удару, жесткость, характеристики текучести расплава.

Количество второго сополимера этилена настоящего изобретения, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 1 до 99, предпочтительно от 10 до 90, более предпочтительно от 25 до 75 и наиболее предпочтительно от 35 до 65 процентов по весу, по отношению к объединенному весу компонентов I и II.

Плотность второго сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,915 до 0,985, предпочтительно от 0,935 до 0,983, более предпочтительно от 0,955 до 0,980 и наиболее предпочтительно от 0,960 до 0,978 г/см³.

Индекс расплава (I_2) для второго сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000, наиболее предпочтительно от 10 до 1000 г/10 мин.

Отношение I_{10}/I_2 второго сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 5 до 30, предпочтительно от 5,3 до 28, более предпочтительно от 5,5 до 25, или отношение $I_{21,6}/I_2$ второго сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 15 до 55, предпочтительно от 18 до 55, более предпочтительно от 20 до 50, наиболее предпочтительно от 22 до 35.

Отношение M_w/M_n второго сополимера этилена, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 2,5 до 10, предпочтительно от 2,8 до 8 и наиболее предпочтительно от 3 до 7.

Композиции, включающие сополимер этилена с интерполимерами с гомогенно узким составом, наиболее предпочтительны в основном линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры, представляют собой другой аспект настоящего изобретения. Гомогенные компоненты интерполимеров композиции в

данном документе определяются, как в патенте США 3645992 (Elston), раскрытие которого включено здесь в качестве ссылки. В соответствии с чем гомогенными интерполимерами являются такие, в которых сомономер распределен статистически в данной молекуле интерполимера, и в которых практически все молекулы интерполимера имеют одинаковое соотношение этилен/сомономер в этом интерполимере. Такие интерполимеры отличаются от обычных полимеров, получаемых с помощью катализатора Циглера, которые известны как гетерогенные интерполимеры, и такие, в которых молекулы интерполимера имеют неодинаковое отношение этилен/сомономер. Гомогенные полимеры также отличаются от LDPE, получаемых путем катализируемой свободными радикалами полимеризации этилена высокого давления, которая приводит к получению высокоразветвленного полиэтилена, который, как известно специалистам в данной области, имеет большое число длинных разветвленных цепей.

Термин "узкое распределение состава", используемый в данном документе, описывает распределение сомономера для гомогенных интерполимеров и обозначает, что гомогенные интерполимеры имеют только единственный пик плавления, определяемый с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и, в основном, отсутствия "линейной" полимерной фракции.

Гомогенные интерполимеры с узким распределением состава могут быть также охарактеризованы с помощью SCBDI (индекс распределения коротких разветвленных цепей) или CDBI (индекс составного распределения разветвления), который определяют как весовой процент молекул полимера, имеющих содержание СО-мономера в пределах 50 процентов от среднего общего молярного содержания сомономера. CDBI полимера легко рассчитывается по данным, полученным с помощью методик, известных в данной области, таких как, например, элюционное фракционирование с повышением температуры (здесь используется аббревиатура "TREF"), как описано, например, в Wild et al, Journal of Polymer Science. Poly. Phys. Ed. , Vol. 20. p.441 (1982), в патенте США 4798081 (Hazlitt et al.), или как описано в патенте США 5008204 (Stehling), раскрытие которых включено в данном документе в качестве ссылки. Метод вычисления CDBI описан в патенте США 5322728 (Davey et al.) и в патенте США 5246783 (Spenadel et al.) или в патенте США 5089321 (Chum et al.), раскрытие которых включено в данном документе в качестве ссылки. SCBDI или CDBI для этилен/ α -олефиновых интерполимеров гомогенного узкого состава, использующихся в настоящем изобретении, предпочтительно больше, чем 50 процентов, особенно больше, чем 70 процентов, наиболее предпочтительно выше, чем 90 процентов.

Смесевые компоненты гомогенного интерполимера узкого составного распределения данного изобретения существенно утрачивают измеряемую фракцию "высокой плотности" (или гомополимера), что определяется с помощью

TREF методики. Гомогенные интерполимеры и полимеры имеют степень разветвления меньшую или равную 2 метила/1000 атомов углерода в 15 процентов (по весу) или менее, предпочтительно менее чем 10 процентов (по весу) и особенно менее чем 5 процентов (по весу).

Предпочтительные компоненты смесей настоящего изобретения представляют собой в основном линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры. В основном линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры определяются здесь как в патентах США 5272236 и 5278272, Lai et al. (US 5272236 и 5278272), методы, которые содержатся в этих патентах, включены в данном документе во всей полноте в качестве ссылки.

Существенно линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры являются также гомогенными интерполимерами, так как сомономер статистически распределен в молекуле данного интерполимера и в основном все молекулы интерполимера имеют одинаковое соотношение этилен/сомономер в этом интерполимере.

Однако термин "существенно линейный" этилен/ α -олефиновый интерполимер обозначает, что полимер также содержит длинноцепочечные боковые ветви. В результате применения катализатора с напряженной геометрией существенно линейные этиленовые интерполимеры могут содержать длинноцепочечные боковые ветви, которые, как в LDPE, могут сильно улучшать способность к обработке (определяемую технологическим индексом (PI), или началом разрушения экструзионного потока, или способностью к утоньшению при сдвиге) по сравнению с другими полимерами, имеющими такие же I_2 и M_w/M_n . Разветвленные длинные цепи определены в данном документе как цепи, длина которых по меньшей мере на один атом углерода больше, чем уменьшенное на 2 общее число атомов углерода в сомономере, например длинноцепочечная ветвь этилен/октенового существенно линейного этиленового интерполимера имеет длину по меньшей мере в семь (7) атомов углерода (то есть 8, уменьшенное на 2, равно 6 атомам углерода, прибавить один получается длина цепи боковой ветви в 7 атомов углерода). Длина цепей боковых ветвей может быть равна длине полимерного скелета. Длинноцепочечные ветви определяют с помощью спектроскопии ^{13}C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и количественно рассчитываются по методу Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys. , C29 (2&3), p. 285-297), раскрытие которого заключено в данном документе в качестве ссылки. Длинноцепочечное ветвление, конечно, отличается от короткоцепочечных ветвей, которые получают только в результате введения сомономера, так, например, короткие цепи боковых ветвей этилен/октенового существенно линейного полимера имеют длину в шесть атомов углерода, тогда как длинные цепи боковых ветвей такого же полимера имеют длину по меньшей мере в семь атомов углерода.

Конкретнее, полимерный скелет существенно линейного этилен/ α -олефинового интерполимера имеет замещение от 0,01

длинноцепочечной ветви на 1000 атомов углерода до 3 длинноцепочечных ветвей на 1000 атомов углерода, более предпочтительно от 0,01 длинноцепочечной ветви на 1000 атомов углерода до 1 длинноцепочечной ветви на 1000 атомов углерода и особенно от 0,05 длинноцепочечной ветви на 1000 атомов углерода до 1 длинноцепочечной ветви на 1000 атомов углерода.

Неожиданно, существенно линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры, использующиеся в данном изобретении, обладают превосходной технологичностью, даже если они имеют относительно узкое молекулярно-массовое распределение. Существенно линейные этилен/ α -олефиновые интерполимеры имеют молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , определяемое уравнением

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63.$$

Еще более неожиданно отношение текучести расплава (I_{10}/I_2) существенно линейных этилен/ α -олефиновых интерполимеров может существенно варьировать независимо от индекса полидисперсности (то есть молекулярно-массового распределения (M_w/M_n)). В этом смысле они отличаются от обычных гетерогенных разветвленных линейных полиэтиленовых смол, имеющих такие реологические свойства, при которых увеличивается индекс полидисперсности, а также значение I_{10}/I_2 .

Для существенно линейных этилен/ α -олефиновых полимеров, используемых в составах данного изобретения, отношение I_{10}/I_2 определяет степень длинноцепочечного ветвления, то есть, чем выше отношение I_{10}/I_2 , тем больше длинноцепочечное ветвление в полимере.

"Реологический технологический индекс" (PI) является кажущейся вязкостью (в кпуазах (0,01 кП = 1 кПа·с)) полимера, определяемой с помощью газэкструзионного реометра (GER). Газэкструзионный реометр описан M. Shida, R.N. Shroff и L. V. Cancio Polymer Engineering Science. Vol. 17, no. 11, p. 770 (1977), и в "Rheometers for Molten Plastics" by John Dealy, опубликованном Van Nostrand Reinhold Co. (1982) на страницах 97-99, обе публикации полностью включены в данном документе в качестве ссылки. Все GER эксперименты проводят при температуре 190 °С под давлением азота от 5250 до 500 psig (фунтов на кв. дюйм), используя фильеру с диаметром 0,0296 дюйма и с отношением длины к диаметру 20:1 с углом входа 180°. Для существенно линейных этилен/ α -олефиновых полимеров, описанных в данном документе, PI является кажущейся вязкостью (в килопуазах) материала, измеренной с помощью GER при кажущемся усилии сдвига $2,15 \cdot 10^6$ дин/см². Существенно линейные этилен/ α -олефиновые полимеры, описанные в данном документе, имеют PI в интервале от 0,01 до 50 кП, предпочтительно 15 кП или меньше. Существенно линейные этилен/ α -олефиновые полимеры, описанные в данном документе, имеют PI меньшее или равное 70 процентам от PI сравниваемого линейного этилен/ α -олефинового полимера, который не содержит длинноцепочечного

ветвления, но имеет такие же M_w/M_n .

График зависимости значений кажущегося усилия сдвига от кажущейся скорости сдвига используется для идентификации явления разрушения экструзионного потока. В соответствии с Ramamurthy in Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986, выше некоторой критической скорости течения, наблюдаемая экструдатная неравномерность может быть грубо разделена на два основных типа: поверхностное разрушение экструзионного потока и полное разрушение экструзионного потока.

Поверхностное разрушение экструзионного потока встречается при кажущихся устойчивых условиях течения и изменяется в деталях от потери зеркального блеска до более жесткой формы "акульей кожи". В данном описании начало поверхностного разрушения экструзионного потока (OSMF) характеризуется вначале утратой блеска экструдата, при котором шероховатость экструдата может быть обнаружена только при 40-кратном увеличении. Критическая скорость сдвига в начале поверхностного разрушения экструзионного потока для существенно линейных этилен/ α -олефиновых интерполимеров по меньшей мере на 50% больше, чем критическая скорость сдвига в начале поверхностного разрушения экструзионного потока для существенно линейных этилен/ α -олефиновых полимеров, не содержащих длинноцепочечных ответвлений, но имеющих приблизительно такие же значения I_2 и M_w/M_n , где используемое в данном документе выражение "приблизительно такие же" означает, что каждое значение находится в пределах 10% отклонения соответствующего значения сравнительного линейного полимера этилена.

Полное разрушение экструзионного потока происходит при нестабильных условиях потока экструдата и варьируется в деталях от регулярных (альтернативно, шероховатых и гладких, спиральных и т. д.) до хаотичных деформаций. Для коммерческого применения (например, продуктов из пленок, полученных выдуванием) поверхностные дефекты должны или отсутствовать, или быть минимальными. Критическая скорость сдвига в начале поверхностного разрушения экструзионного потока (OSMF) и в начале полного разрушения экструзионного потока (OGMF) будет использоваться в данном документе, основываясь на изменениях шероховатости поверхности и конфигурации экструдатов, полученных с помощью GER.

Гомогенный интерполимерный компонент смеси является предпочтительно интерполимером этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранном из группы, включающей соединения, представленные формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой C₁-C₁₈ линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C₆-C₂₀ арильную группу и C₄-C₂₀ линейный, разветвленный или циклический диен. Иллюстративные примеры соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен,

винилциклогексен и стирол. Иллюстративные примеры C₄-C₂₀ линейных, разветвленных и циклических диенов включают 1,3-бутадиен, 1,4-пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,4-гексадиен и циклогексадиен. Из этих соединений пропилен, 1-бутен, 1-пен-тен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен являются особенно предпочтительными.

Количество гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 1 до 99, предпочтительно от 10 до 90, более предпочтительно от 25 до 75 и наиболее предпочтительно от 35 до 65 процентов по весу от объединенного веса I и II компонентов.

Плотность гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,915 до 0,985, предпочтительно от 0,935 до 0,983, более предпочтительно от 0,955 до 0,980 г/см³.

Индекс расплава (I₂) гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000 г/10 мин.

Отношение I₁₀/I₂ гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 5 до 25, предпочтительно от 5,3 до 25, более предпочтительно от 5,5 до 20, или отношение I_{21,6}/I₂ гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 10 до 50, предпочтительно от 12 до 45, более предпочтительно от 15 до 40.

Отношение M_w/M_n гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава, введенного в композицию настоящего изобретения (включая существенно линейный этилен/ α -олефиновый интерполимер), меньше 3.

Компонент гомогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с узким распределением состава может быть получен с использованием ранее описанных катализаторов на основе переходных металлов. Получение гомогенных существенно линейных этилен/ α -олефиновых полимеров с узким распределением состава требует применения ранее описанных соединений переходного металла и катализаторов с напряженной геометрией и единственным центром. Активирующие сокатализаторы и активирующие методики ранее изучались в отношении комплексов различных металлов в следующих работах: в европейском патенте EP-A-277003, US-A-5153157, US-A-5064802, в европейском патенте EP-A-468651 и EP-A-520732 (эквивалентном патенту США, Serial N 07/876268, поданному 1 мая 1992 г.), и US-A-5350723, эти работы включены в данном

документе в качестве ссылки.

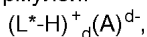
Подходящие активирующие сокатализаторы, использующиеся в сочетании с каталитическим компонентом с единственным активным центром, представляют собой соединения, способные отщеплять свои X заместители с образованием инертного, неинтерферирующего противоиона или которые образуют цвиттерионные производные каталитического компонента. Подходящие для использования здесь сокатализаторы включают перфорированные три(арил)борные соединения, и наиболее предпочтительно трис-(пентафторфенил)боран; неполимерные, совместимые, некоординационные, образующие ионы соединения (включая использование таких соединений в окисляющих условиях), особенно применяются аммониевые, фосфониевые, оксониевые, карбониевые, соли силилия и сульфониевые соли совместимых, некоординационных анионов и соли ферроценов совместимых, некоординационных анионов. Подходящие активирующие методики включают применение объемного электролиза. Сочетание ранее упомянутых активирующих сокатализаторов и методик может успешно применяться.

Конкретнее, подходящие ион-образующие соединения, использующиеся в качестве сокатализаторов, включают катион, который является кислотой Бронстеда, являющийся донором протона, и совместимый, некоординирующий анион, A⁻. Используемый в данном документе термин "некоординирующий" обозначает анион или вещество, которое или не координирует металл 4 группы с комплексом-предшественником и их каталитическое производное, или которое только слабо координировано с такими комплексами и в результате остается достаточно лабильным, чтобы замещаться нейтральным основанием Льюиса. "Совместимые анионы" являются анионами, которые не деградируют до нейтральных при разложении образовавшегося в начале комплекса и не препятствуют дальнейшей желательной полимеризации или применению комплекса в других целях.

Предпочтительными анионами являются анионы, содержащие единственный координационный комплекс, включающий несущее заряд металлическое или металлоидное ядро, этот анион способен уравновешивать заряд образцов активного катализатора (катион металла), который может быть образован при соединении двух компонентов. Кроме того, упомянутый анион должен быть достаточно лабилен, чтобы замещаться олефиновыми, диолефиновыми и ацетиленовыми ненасыщенными соединениями или другими нейтральными основаниям Льюиса, такими как эфиры или нитрилы. Подходящие металлы включают, не ограничиваясь ими, алюминий, золото и платину. Подходящие металлоиды включают, не ограничиваясь ими, бор, фосфор и кремний. Соединения, содержащие анионы, которые включают координационные комплексы, содержащие единственный атом металла или металлоида, конечно, хорошо

известны, и многие такие соединения, особенно содержащие единственный атом бора в анионном фрагменте, являются коммерчески доступными.

Предпочтительно такие катализаторы могут быть представлены следующей общей формулой:



в которой L^* является нейтральным основанием Льюиса;

$(L^*-H)^+$ является кислотой Бронстеда;

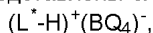
A^{d-} является некоординационным, совместимым анионом, имеющим заряд $d-$, и d является целым числом от 1 до 3.

Более предпочтительно A^{d-} соответствует формуле: $[M^*Q_d]^-$, в которой:

M^* является бором или алюминием в формальной степени окисления +3; и

Q независимо в каждом случае выбран из гидридных, диалкиламидных, галогенидных, гидрокарбильных, гидрокарбилоксидных, галогензамещенных гидрокарбильных, галогензамещенных гидрокарбилокси и галогензамещенных силлилгидрокарбильных радикалов (включая пергалогенированные гидрокарбильные, пергалогенированные гидрокарбилокси и пергалогенированные силлилгидрокарбильные радикалы), упомянутый Q имеет до 20 атомов углерода с условием, что не более чем один из Q является галогенидом. Примеры подходящих гидрокарбилоксидных Q групп раскрыты в патенте США 5296433, разработки которого включены в данном документе в качестве ссылки.

В более предпочтительном примере d равно единице, то есть противоположный ион имеет единичный отрицательный заряд, и является A^- . Активирующие сокатализаторы, содержащие бор, которые особенно используются при получении катализаторов данного изобретения, могут быть представлены следующей общей формулой:



в которой L^* такой, как определен ранее;

B является бором в формальной степени окисления 3; и

Q представляет собой гидрокарбильную, гидрокарбилокси, фторированную гидрокарбильную, фторированную гидрокарбилокси или фторированную силлилгидрокарбильную группу, имеющую до 20 неводородных атомов, при условии, что Q является гидрокарбиллом не более чем в одном случае.

Наиболее предпочтительно, если Q в каждом случае является фторированной арильной группой, особенно пентафторфенильной группой.

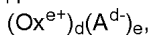
Иллюстративные, но не ограничивающие, примеры соединения бора, которые могут применяться в качестве активирующих сокатализаторов настоящего изобретения, представляют собой соли трехзамещенного аммония, такие как:

- триметиламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- триэтиламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- трипропиламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- три(н-бутил)аммоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- три(втор-бутил)аммоний

- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N,N-диметил-N-додециламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N,N-диметил-N-октадециламмоний
- 5 тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N-метил-N,N-дидодециламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N-метил-N,N-диоктадециламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N,N-диметиланилиний
- 10 тетраakis(пентафторфенил)борат,
- N,N-диметиланилиний
- н-бутилтрис(пентафторфенил)борат,
- N,N-диметиланилиний
- бензилтрис(пентафторфенил)борат,
- N, N-диметиланилиний
- 15 тетраakis(4-(т-бутилдиметилсилил)-2,3,5,6-тетр
- афторфенил)борат,
- N, N-диметиланилиний
- тетраakis(4-(триизопропилсилил)-2,3,5,6-тетра
- фторфенил)борат,
- N-диметиланилиний
- 20 пентафторфенокситрис(пентафторфенил)бор
- ат,
- N,N-диметиланилинийтетраakis(пентафтор
- фенил)борат,
- N,N-диметил-2,4,6-триметиланилиний
- 25 тетраakis(пентафторфенил) борат,
- триметиламмоний
- тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
- триэтиламмонийтетраakis(2,3,4,6-тетрафто
- рфенил)борат,
- трипропиламмоний
- 30 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
- три(н-бутил)аммоний
- тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
- диметил(т-бутил)аммоний
- тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
- N,N-диметиланилиний
- 35 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
- N,N-диэтиланилиний
- тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат и
- N, N-диметил-2,4,6-триметиланилиний
- тетраakis (2,3,4,6-тетрафторфенил)борат;
- дизамещенные соли аммония, такие как:
- 40 ди(изо-пропил)аммоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат, и
- дициклогексиламмоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат;
- трехзамещенные соли фосфония, такие
- как:
- 45 трифенилфосфоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- три(о-толил)фосфоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат и
- три(2,6-диметилфенил)фосфоний
- 50 тетраakis(пентафторфенил)борат;
- дизамещенные соли оксония, такие как:
- дифенилоксоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- ди(о-толил)оксоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат и
- 55 ди(2,6-диметилфенил)оксонийтетраakis(пен
- тафторфенил)борат;
- дизамещенные соли сульфония, такие как:
- дифенилсульфоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- ди(о-толил)сульфоний
- 60 тетраakis(пентафторфенил)борат и
- бис(2,6-диметилфенил)сульфоний
- тетраakis(пентафторфенил)борат,
- Предпочтительные $(L^*-H)^+$ катионы
- представляют собой N,N-диметиланилиний,
- трибутиламмоний, N-метил-N,
- N-дидодециламмоний,

N-метил-N,N-диоктадециламмоний и их смеси.

Другой подходящий ион, образующий активирующий сокатализатор, включает соль катионного окисляющего агента и некоординационный совместимый анион, представленный формулой



в которой Ox^{e-} , A^{d-} и d такие, как определены ранее.

Примеры катионных окисляющих агентов включают: ферроцений, гидрокарбилзамещенный ферроцений, Ag^+ или Pb^{+2} . Предпочтительными воплощениями A^{d-} являются анионы, определенные ранее для кислот Бронстеда, содержащих активирующие сокатализаторы, особенно тетракис(пентафторфенил)борат.

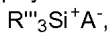
Другой подходящий ион, образующий активирующий сокатализатор, включает соединение, которое представляет собой соль иона карбения и некоординационного совместимого аниона, представленного формулой



в которой C^+ и A^- такие, как определены ранее.

Предпочтительный ион карбения является трифенилметилием, то есть трифенилметилием.

Дополнительный подходящий ион, образующий активирующий сокатализатор, включает соединение, которое является солью иона силилия и некоординационного совместимого аниона, представленного формулой



в которой R''' представляет собой C_{1-10} гидрокарбил и A^- такой, как определен ранее.

Предпочтительными солями силилия активирующего сокатализатора являются тетракиспентафторфенилборат, триметилсилилия, тетракиспентафторфенилборат, триэтилсилилия и замещенные эфиры их аддуктов. Применение вышеупомянутых солей силилия в качестве активирующих сокатализаторов дополнительных катализаторов полимеризации заявляется в USSN 08/304314, поданном 12 сентября 1994 г.

Некоторые комплексы спиртов, меркаптанов, силанолов и оксимов с трис(пентафторфенил)бораном также являются эффективными активаторами катализатора и могут быть использованы в настоящем изобретении. Такие сокатализаторы раскрыты в USP 5296433, разработки которого включены в данном документе в качестве ссылки. Наиболее предпочтительными активирующими сокатализаторами являются триспентафторфенилборан и тетракиспентафторфенилборат N,N-диоктадецил-N-метиламмония. Причем последнее соединение является основным компонентом смеси боратных солей, полученных из бис(гидрогенированный жир)метил-аммониевых соединений, смесь которых может быть использована здесь в качестве активирующего сокатализатора.

Молярное отношение комплекс металла: активирующий сокатализатор применяется предпочтительно в интервале от 1:10 до 2:1,

более предпочтительно от 1:5 до 1,5:1, наиболее предпочтительно от 1:5 до 1:1.

Другие активаторы включают ранее описанные алюмоксаны. Предпочтительные алюмоксаны включают метилалюмоксан, пропилалюмоксан, изобутилалюмоксан и их сочетания. Так называемый модифицированный метилалюмоксан (ММАО) тоже подходит для применения в качестве сокатализатора. Способ получения такого модифицированного алюмоксана раскрыт в патенте США 4960878 (Crapo et al.), раскрытие которого включено в данном документе в качестве ссылки. Алюмоксаны также могут быть получены по способу, раскрытому в патентах США 4544762 (Kaminsky et al.); 5015749 (Schmidt et al.); 5041583 (Sangokoya); 5041584 (Crapo et al.); и 5041585 (Deavenport et al.), раскрытие которых включено в данном документе в качестве ссылки. Если алюмоксаны используются как активирующие сокатализаторы, то молярное отношение комплекс переходного металла: алюминий предпочтительно варьирует от 1:2000 до 2:1, более предпочтительно от 1:1000 до 1,5:1, наиболее предпочтительно от 1:500 до 1:1.

В основном, полимеризация может быть проведена при хорошо известных условиях, применяющихся для реакций полимеризации типов Циглера-Натта или Kaminsky-Sinn, то есть при температурах от 0 до 250°C, предпочтительно от 30 до 200°C и при давлении от атмосферного до 30000 атмосфер или выше. При желании полимеризацию можно проводить в суспензии, растворе, во взвеси, в газовой фазе, твердом порошкообразном состоянии и в других условиях. В качестве твердого компонента (отличающегося от используемого для получения катализаторов, применяющихся для получения этиленового гомополимера настоящего изобретения) особенно могут применяться оксид кремния, оксид алюминия или полимер (особенно поли(тетрафторэтилен) или полиолефин), и желательно применяются, если катализаторы используются в процессе полимеризации, которую проводят в газовой фазе. Носитель предпочтительно применяют в таком количестве, чтобы весовое отношение катализатор (по металлу) : носитель составляло от 1: 10000 до 1:10, более предпочтительно от 1:50000 до 1:20, и наиболее предпочтительно от 1:10000 до 1:30.

В большинстве реакции полимеризации применяется молярное отношение катализатор : полимеризуемые соединения от $10^{-12}:1$ до $10^{-1}:1$, более предпочтительно от 10^{-9} до $10^{-5}:1$.

Подходящими растворителями для полимеризации являются инертные жидкости. Их примеры включают прямые и разветвленные углеводороды, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси; перфорированные углеводороды, такие как перфорированные C_{4-10} алканы, и ароматические и алкилозамещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилол, этилбензол. Подходящие

растворители также включают жидкие олефины, которые могут являться мономерами или сомономерами, включая этилен, пропилен, бутadiен, циклопентен, 1-гексен, 1-гексан, 4-винилциклогексен, винилциклогексан, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1,4-гексадиен, 1-октен, 1-децен, стирол, дивинилбензол, аллилбензол, винилтолуол (включая все изомеры сами по себе или в смеси). Также подходят для применения смеси вышеперечисленных соединений.

Композиции, включающие сополимер этилена с гетерогенными интерполимерами с широким распределением состава являются другим аспектом настоящего изобретения. В используемое в данном документе определение "гетерогенных интерполимеров" включают полимеры, полученные с использованием катализаторов Циглера, а также полученные с помощью основанных на хrome, нанесенных на оксид кремния систем, известных обычно как катализаторы типа Phillips.

Термин "гетерогенный" описывает интерполимеры, в которых молекулы интерполимеров имеют неодинаковое отношение этилен/сомономер. Используемый здесь термин "широкое составное распределение" описывает распределение сомономера для гетерогенных интерполимеров и означает, что гетерогенные интерполимеры имеют линейную фракцию и множественные пики плавления (то есть имеют по меньшей мере два разных пика плавления) по DSC. Гетерогенные интерполимеры и полимеры имеют степень ветвления, меньшую чем или равную 2 метила/1000 атомов углерода в 10 процентах (по весу) или более, предпочтительно более чем в 15 процентах (по весу) и особенно более чем в 20 процентах (по весу). Гетерогенные интерполимеры также имеют степень ветвления, равную или большую, чем 25 метилов/1000 атомов углерода в 25 процентах или менее (по весу), предпочтительно менее чем в 15 процентах (по весу) и особенно меньше, чем в 10 процентах (по весу).

Гетерогенный интерполимерный компонент смеси может также быть этиленовым гомополимером или интерполимером этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранном из группы, состоящей из соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, в которой R представляет собой C_{1-18} линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C_6-C_{20} арильную группу и C_{4-20} линейный, разветвленный или циклический диен. Иллюстративные примеры соединений, представленных формулой $H_2C=CHR$, включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен, винилциклогексен и стирол. Иллюстративные примеры C_{4-20} линейных, разветвленных и циклических диенов включают 1,3-бутadiен, 1,4-пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,4-гексадиен и циклогексадиен. Из этих соединений пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен,

1-окта-децен, 1-эйкозен являются особенно предпочтительными. Наиболее предпочтительны гетерогенные интерполимеры этилена и 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена и 1-октена.

5 Количество гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава, включенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 1 до 99, 10 предпочтительно от 10 до 90, более предпочтительно от 25 до 75 и наиболее предпочтительно от 35 до 65 процентов по весу по отношению к объединенному весу I и II компонентов.

15 Плотность гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава, включенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,915 до 0,985, предпочтительно от 0,935 до 0,983, 20 более предпочтительно от 0,955 до 0,980 г/см³.

Индекс расплава (I_2) гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава, включенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, 25 более предпочтительно от 0,011 до 3000 г/10 мин.

30 Отношение I_{10}/I_2 гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава или гомополимера, полученного с помощью таких же катализатора и условий способа, как и упомянутый интерполимер, включенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 5 до 40, предпочтительно от 5,3 до 35, более предпочтительно от 5,5 до 30 или отношение $I_{21,6}/I_2$ гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава, включенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 15 до 80, 35 предпочтительно от 20 до 70, более предпочтительно от 25 до 60.

40 Отношение M_w/M_n гетерогенного этилен/ α -олефинового интерполимера с широким распределением состава, включенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 3 до 12, предпочтительно от 3,5 до 10, более предпочтительно от 4 до 9.

50 Катализаторы Циглера-Натта могут использоваться для получения гетерогенного компонента полимерной смеси. Предпочтительные катализаторы Циглера-Натта включают катализаторы на оксиде магния, такие как описаны в USP 4526943, USP 4426316, 4661465, USP 4783512 и USP 4544647, раскрытие которых включено в настоящем документе в качестве ссылки. Такие катализаторы особенно используют, если гетерогенный полимерный компонент получают при проведении процесса во взвеси.

60 Дополнительные примеры катализаторов Циглера, которые особенно используют для получения гетерогенного полимерного смесового компонента, получаемого при высоких температурах полимеризации, протекающей в растворе, включает катализаторы, полученные из магнийорганических соединений,

алкилгалогенидов или алюминийгалогенидов, или хлористого водорода и соединений переходного металла. Примеры таких катализаторов описаны в патенте США 4314912 (Lowery, Jr. et al.), 4547475 (Glass et al.) и 4612300 (Coleman, III), разработки которых включены в данном документе в качестве ссылки.

Особенно подходящие магнийорганические соединения включают, например, растворимые в углеводороде дигидрокарбилы магния, такие как диалкилы магния и диарилы магния. Примеры подходящих диалкилов магния включают особенно *n*-бутил-втор-бутилмагний, диизопропилмагний, ди-*n*-гексилмагний, изопропил-*n*-бутилмагний, этил-*n*-гексилмагний, этил-*n*-бутилмагний, ди-*n*-октилмагний и другие, в которых алкилы имеют от 1 до 20 атомов углерода. Примеры подходящих диариллов магния включают дифенилмагний, дибензилмагний и дитолилмагний. Подходящие магнийорганические соединения включают алкилы и арилы алкоксидов и арилоксидов магния, а также арилгалогениды и алкилгалогениды магния, причем более желательны магнийорганические соединения, не содержащие галогена.

К источникам галогенидов, которые могут применяться в данном изобретении, относятся активные неметаллические галогениды, металлические галогениды и хлористый водород.

Подходящие неметаллические галогениды представлены формулой R'X, в которой R' является водородом или активным моновалентным органическим радикалом, а X является галогеном. Особенно подходящие неметаллические галогениды включают, например, галогениды водорода и активные органические галогениды, такие как *t*-алкилгалогениды, алилгалогениды, бензилгалогениды и другие активные гидрокарбильные галогениды, где гидрокарбил такой, как определен ранее. Под активными органическими галогенидами подразумеваются углеводородные галогениды, которые содержат лабильный галоген по меньшей мере как активный, то есть легко передающийся другому соединению, как галоген втор-бутилхлорида, предпочтительно такой активный, как галоген *t*-бутилхлорида. Понятно, что кроме органических моногалогенидов подходящими для применения также являются органические дигалогениды, тригалогениды и другие полигалогениды с такой активностью, как определено ранее. Примеры предпочтительных активных неметаллических галогенидов включают хлористый водород, бромистый водород, *t*-бутилхлорид, *t*-амилбромид, аллилхлорид, бензилхлорид, кротилхлорид, метилвинилкарбинил-хлорид, *o*-фенилэтилбромид, дифенилметилхлорид. Наиболее предпочтительными являются хлористый водород, *t*-бутилхлорид, аллилхлорид и бензилхлорид.

Подходящие металлические галогениды, которые могут применяться в данном изобретении, включают соединения, представленные формулой MR_{Y-a}X_a, в которой:

M является металлом IIB, IIIA или IVA группы Периодической таблицы элементов

Менделеева,

R является моновалентным органическим радикалом,

X является галогеном,

Y имеет значение, соответствующее валентности M, и имеет значение от 1 до Y.

Предпочтительными металлическими галогенидами являются галогениды формулы AlR_{3-a}X_a,

в которой каждый R независимо является гидрокарбиллом, определенном в данном документе ранее, таким как алкил,

X является галогеном; и

a является числом от 1 до 3.

Наиболее предпочтительными являются галогениды алкилалюминия, такие как сесквихлорид этилалюминия, хлорид диэтилалюминия, дихлорид этилалюминия и бромид диэтилалюминия. Причем наиболее предпочтителен дихлорид этилалюминия. Альтернативно подходит для применения галогенид металла, такой как трихлорид алюминия, или сочетание трихлорида алюминия с галогенидом алкилалюминия или с соединением триалкилалюминия.

Понятно, что органические фрагменты вышеупомянутых магнийорганических соединений, например R", и органические фрагменты источника галогена, например R и R', могут быть любым другим подходящим органическим радикалом при условии, что они не содержат функциональных групп, которые отравляют традиционный катализатор Циглера.

Галогенид магния может быть предварительно получен из магнийорганического соединения и источника галогена или может быть образован в месте, в котором данный катализатор предпочтительно получают путем смешивания в подходящем растворителе или в реакционной среде (1) магнийорганического компонента и (2) источника галогена, и затем с другими компонентами катализатора.

Любое из традиционных соединений переходного металла Циглера-Натта может быть успешно применено в качестве

переходно-металлического компонента при получении нанесенного каталитического компонента. Обычно

переходно-металлический компонент является соединением металла IVB, VB или VIB группы. Переходно-металлический компонент обычно представлен формулами: TrX_{4-q}(OR¹)_q, TrX^{4-q}R²_q, VOX₃ и VO(OR¹)₃.

Tr является металлом IVB, VB или VIB групп, предпочтительно металлом IVB или VB группы, предпочтительно титаном, ванадием или цирконием,

q равно 0 или числу, равному или меньшему, чем 4,

X' является галогеном, и

R¹ является алкильной группой, арильной группой или циклоалкильной группой, имеющей от 1 до 20 атомов углерода, и

R² является алкильной группой, арильной группой, аралкильной группой, замещенными аралкилами. Арил, аралкил и замещенный аралкил содержат от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода. Если соединение переходного металла содержит гидрокарбильную группу, R², являющийся алкильной, циклоалкильной, арильной или аралкильной группой, то

гидрокарбильная группа предпочтительно не содержит Н атом в бета-положении по отношению к связи металл-углерод. Иллюстративные, но не лимитирующие примеры аралкильных групп, представляют собой метил, нео-пентил, 2,2-диметилбутил, 2,2-диметилгексил; арильные группы, такие как бензил; циклоалкильные группы, такие как 1-норборнил. Если желательно, могут быть использованы смеси этих соединений переходных металлов.

Иллюстративные примеры соединений переходных металлов включают $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$,

$Ti(OC_6H_{13})_2Cl_2$, $Ti(OC_8H_{17})_2Br_2$ и $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ и $Ti(O-n-C_4H_9)_4$.

Иллюстративные примеры ванадиевых соединений включают VCl_4 , $VOCl_3$, $VO(OC_2H_5)_3$ и $VO(OC_4H_9)_3$.

Иллюстративные примеры циркониевых соединений включают $ZrCl_4$, $ZrCl_3(OC_2H_5)$, $ZrCl_2(OC_2H_5)_2$, $ZrCl(OC_2H_5)_3$, $Zr(OC_2H_5)_4$, $ZrCl_3(OC_4H_9)$, $ZrCl_2(OC_4H_9)_2$ и $ZrCl(OC_4H_9)_3$.

Как определено выше, могут успешно применяться смеси соединений переходного металла, причем без наложения ограничений на число соединений переходного металла, которые могут сочетаться с носителем. Могут успешно применяться любые галогенидные и алкоксидные соединения переходного металла. В качестве вышеупомянутых соединений переходного металла особенно предпочтительны тетрахлорид ванадия, оксихлорид ванадия, тетраизопропоксид титана, тетрабутоксид титана, и наиболее предпочтителен тетрахлорид титана.

Подходящий катализатор Циглера может быть также получен из инертных оксидных носителей и соединений переходного металла. Примеры таких составов, подходящих для использования при проведении полимеризации в растворе, раскрыты в патенте США 5420090 (Spencer et al.), разработки которого включены в данном документе в качестве ссылки. Количество гомополимера, полученного с помощью катализатора, отличающегося от того, который используется для получения сополимера этилена настоящего изобретения, включенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 1 до 99, предпочтительно от 10 до 90, более предпочтительно от 25 до 75 и наиболее предпочтительно от 35 до 65 процентов по весу от суммы весов компонентов I и II.

Индекс расплава (I_2) гомополимера, полученного с помощью катализатора и способа, отличающихся от тех, которые используются для получения этиленового сополимера настоящего изобретения, включенного в композицию настоящего изобретения, обычно составляет от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000 г/10 мин.

Отношение $I_{21,6}/I_2$ гомополимера, полученного с помощью катализатора и способа, отличающихся от тех, которые используются для получения этиленового сополимера настоящего изобретения, включенного в композицию настоящего изобретения, составляет от 15 до 80,

предпочтительно от 18 до 70, более предпочтительно от 20 до 60 или отношение I_{10}/I_2 составляет от 5 до 40, предпочтительно от 5,3 до 35, более предпочтительно от 5,5 до 30.

5 Отношение M_w/M_n включенного в композицию настоящего изобретения гомополимера, полученного с помощью катализатора и способа, отличающихся от тех, которые используются для получения этиленового сополимера настоящего изобретения, обычно составляет от 2,5 до 12, предпочтительно от 2,8 до 10, более предпочтительно от 3 до 9.

10 Если требуются смеси сополимера этилена настоящего изобретения, описанного выше, с дополнительными интерполимерами этилена, каждый компонент может быть приготовлен отдельно в разных реакторах, и затем они могут быть смешаны.

15 Композиции могут быть также получены с помощью одновременного (в противоположность серийным или полусерийным операциям) контролируемого способа полимеризации, с использованием по меньшей мере одного реактора. Предпочтительно все же, чтобы сополимер этилена настоящего изобретения и

20 дополнительные этиленовые интерполимерные компоненты композиций получались по схеме с множеством реакторов, работающих параллельно или последовательно, как раскрыто в патенте США 3914342 (Mitchell) и в WO 94/00500, разработки которых включены в данном документе в качестве ссылки. Например, могут быть применены по меньшей мере два реактора, работающие последовательно, то есть один после другого. Альтернативно 25 реакторы могут работать параллельно, то есть стадии полимеризации А и В проводят в отдельных реакторах и затем объединяют расплавленные потоки, получая продукт в виде композиции. В схеме с применением множества реакторов по меньшей мере в одном из реакторов готовят полимеры этилена настоящего изобретения, используя 30 нанесенный металлоценовый катализатор, описанный в данном документе, проводя процесс во взвеси, и по меньшей мере в одном из реакторов получают дополнительные компоненты в смеси, используя один или несколько необходимых катализаторов при температурах, давлении и концентрациях загрузок, применяющихся при 35 проведении полимеризации, требующихся для получения полимера с желательными свойствами.

40 Таким образом, в одном воплощении сополимер этилена настоящего изобретения получают в первом реакторе на стадии А в условиях суспензионного способа, используя нанесенный металлоценовый катализатор, описанный в данном документе, и содержимое первого реактора передают во второй реактор, в котором концентрации загрузок и температура установлены так, чтобы на 45 стадии В в условиях суспензионного способа получать второй сополимер этилена настоящего изобретения, имеющий отличающийся молекулярный вес или плотность.

60 В другом воплощении сополимер этилена настоящего изобретения получают в первом реакторе на стадии А в условиях

суспензионного способа, используя нанесенный металлоценовый катализатор, описанный в данном документе, и содержимое первого реактора переносят во второй реактор, в котором установлены такие концентрации загрузки и температура, и добавлен один из металлоценовых катализаторов, описанных в данном документе, чтобы получить на стадии В, при проведении процесса в растворе, гомогенный интерполимер этилена или гомополимерный компонент полимерной смеси с желательными свойствами.

В следующем воплощении сополимер этилена настоящего изобретения получают в первом реакторе на стадии А в условиях суспензионного способа, используя нанесенный металлоценовый катализатор, описанный в данном документе, и содержимое первого реактора переносят во второй реактор, в котором установлены такие концентрации загрузки и температура, и добавлен один или несколько из катализаторов Циглера, описанных в данном документе, чтобы получить на стадии В, при проведении процесса в растворе, гомогенный интерполимер этилена или гомополимерный компонент полимерной смеси с желательными свойствами.

В составы могут быть также включены такие добавки, как антиоксиданты (например, пространственно-затрудненные фенолы (например, IrganoxTM 1010), фосфиты (например, IrgafosTM 168)), сцепляющие добавки (например, PIB), антиблокирующие добавки, пигменты, наполнители, в такой степени, чтобы они не препятствовали улучшению свойств состава, раскрытых заявителями. Как IrganoxTM, так и IrgafosTM получены от Ciba Geigy Corporation. IrgafosTM 168 является фосфитным стабилизатором, а IrganoxTM 1010 является пространственно-затрудненным полифенольным стабилизатором (например, тетраakis[метилден 3-(3,5-ди т-бутил-4-гидроксифенилпропионат)]-метан).

Плотность конечной композиции настоящего изобретения обычно составляет от 0,870 до 0,980, предпочтительно от 0,915 до 0,975, более предпочтительно от 0,935 до 0,970 и наиболее предпочтительно от 0,945 до 0,968 г/см³.

Индекс расплава (I_2) конечных композиций настоящего изобретения обычно составляет от 0,0001 до 10000, предпочтительно от 0,001 до 5000, более предпочтительно от 0,01 до 3000 г/10 мин.

Отношение I_{10}/I_2 конечных композиции настоящего изобретения составляет от 5 до 100, предпочтительно от 5 до 90, более предпочтительно от 5 до 80 или отношение $I_{21,6}/I_2$ конечной композиции настоящего изобретения составляет от 20 до 200, предпочтительно от 30 до 180, более предпочтительно от 40 до 150 и наиболее предпочтительно от 50 до 130.

Отношение M_w/M_n конечной композиции настоящего изобретения обычно составляет от 2,5 до 50, предпочтительно от 3 до 45, более предпочтительно от 5 до 40.

Сополимер этилена настоящего изобретения имеет специфическую характеристику распределения содержания

сомономера, где, с одной стороны, чем ниже молекулярная масса фракции сополимера в молекулярно-массовом распределении этиленового сополимера, тем ниже содержание сомономера в этой сополимерной фракции; и, с другой стороны, чем выше молекулярная масса фракции сополимера, тем выше содержание сомономера в этой фракции сополимера. В результате действительности этой характеристики распределения содержания сомономера, сополимер этилена настоящего изобретения имеет превосходные свойства, такие как высокое сопротивление механическим воздействиям и неблагоприятным воздействиям окружающей среды (ESCR). Кроме того, сополимер этилена настоящего изобретения не обладает широкой хвостовой частью как со стороны низкомолекулярной фракции, так и со стороны высокомолекулярной фракции, так как сополимер этилена не содержит существенных количеств примеси, таких как воск, гель. Далее, при условии, что способ настоящего изобретения применяется по существу для получения сополимера этилена, любой способ, в котором два или более различных сополимера этилена, имеющих различное содержание сомономера, производят отдельно и смешивают с помощью смесителя, и способ, в котором сополимер этилена, включающий смесь двух или более различных этиленовых сополимерных компонентов, имеющих разное содержание сомономера, получают путем многостадийной полимеризации или путем использования множества различных типов катализаторов, применяющихся в настоящем изобретении, могут быть преимущественно использованы в предпочтительном варианте способа настоящего изобретения. Смесь сополимеров этилена, полученная с помощью вышеуказанного предпочтительного способа настоящего изобретения, может иметь распределение содержания сомономера, в котором содержание сомономера непрерывно варьирует в соответствии с увеличением молекулярного веса сополимера, в противоположность распределению содержания сомономера в смеси обычных сополимеров этилена. Таким образом, в соответствии с вышеуказанным способом настоящего изобретения, проводящемся суспензионно, могут быть получены превосходные характеристики, касающиеся распределения содержания сомономера в смеси этиленовых сополимеров, которые не были достигнуты с помощью ранее представленных методик.

Благодаря вышеупомянутым замечательным свойствам и характеристикам, сополимер этилена и композиции настоящего изобретения могут быть с преимуществом использованы для производства пленок выдуванием, отливкой, тонких пленок, изделий, формованных выдуванием, формованных нагнетанием изделий, труб, покрывающих материалов для электропроводящих кабелей.

Примеры

Настоящее изобретение далее будет иллюстрировано более подробно со ссылкой на следующие примеры и сравнительные примеры, которые не должны рассматриваться как ограничивающие сферу

настоящего изобретения.

Пример 1

20 г оксида кремния SP-9-10046 (произведено и предоставлено Grace GmbH, Германия), обработанного при 250 °С в течение 2 часов в вакууме, суспендируют в 250 мл толуола. К полученной взвеси добавляют раствор 20 мл (0,11 моля) триэтилалюминия в 100 мл толуола. Полученную смесь перемешивают в течение 2 часов, фильтруют, промывают двумя порциями по 100 мл свежего толуола и высушивают в вакууме. Полученные 22 г высушенной смеси суспендируют в 300 мл толуола и нагревают до 70 °С получая таким образом взвесь. К этой взвеси добавляют раствор 1,25 г (1,77 ммоль) трис(пентафторфенил) (4-гидроксифенил) борат триэтиламмония в 200 мл толуола, который нагревают до 70 °С и поддерживают при этой температуре в течение 30 минут. После добавления нагревание прекращают и полученную смесь перемешивают в течение 3 часов. После этого к смеси добавляют 12,3 мл аликвоты 0,0714 М темно-фиолетового раствора

(N-1,1-диметилэтил)диметил[1-(1,2,3,4,5, -эта)-2,3,4,5-тетраметил-2,4-циклопентадиен-1-ил] силанаминато[(2-) η^4 -1,3-пентадиен]титана в ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США) и полученную смесь перемешивают в течение 2 часов до получения твердой каталитической системы зеленого цвета.

Изопентан, этилен, 1-бутен, водород и твердую каталитическую систему непрерывно подают в 10-литровый реактор с рубашкой при непрерывном перемешивании. Скорости потоков изопентана, этилена, 1-бутена и водорода составляют соответственно 2500 г/ч, 700 г/ч, 20 г/ч и 0,3 л/ч. Образующуюся взвесь продукта непрерывно удаляют из реактора. Общее давление в реакторе составляет 15 атм и внутреннюю температуру реактора поддерживают при 70 °С. Удаленную взвесь помещают в флаш-танк для удаления разбавителя и получают сухой, сыпучий порошок сополимера этилена. Полученный таким образом сополимер этилена имеет следующие свойства: плотность по ASTM D-792 составляет 0,929 г/см³; индекс расплава составляет 0,50 г/10 минут, как определено по ASTM D-1238 при 190 °С и при загрузке в 2,16 кг; M_w составляет 152000 и M_w/M_n составляет 4,5, оба определялись с помощью GPC; M_t (значение молекулярного веса на профиле молекулярно-массового распределения, определенное с помощью GPC, которому соответствует максимальная интенсивность пика на профиле молекулярно-массового распределения) составляет 69000; аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера, имеет градиент 0,0013 в интервале значений молекулярной массы M_s от 22000 до 220000, которая удовлетворяет формуле $\log(69000) - \log(M_s) \leq 0,5$; температура (при которой наблюдается максимальная экстракция) составляет 86 °С, как определено с помощью CFC; в CFC аппроксимационную прямую, имеющую градиент -0,053, получают из зависимости между произвольной

температурой в интервале от 86 °С до 96 °С и значением на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре, соответствующим максимальной интенсивности пика; и общее количество фракций сополимера, экстрагируемых при температуре 76 °С или менее в CFC составляет 3,1 вес. %.

Примеры 2 и 3

25 г оксида кремния SP-9-10046 (произведено и предоставлено Grace GmbH, Германия), имеющего содержание воды 3,5% по весу, добавляют к 508 г 10% раствора метилалюмоксана в толуоле (произведено и предоставлено Witco GmbH, Германия) при непрерывном перемешивании. Смесь далее перемешивают в течение двух часов и затем растворитель удаляют при пониженном давлении при 20 °С, получая сыпучий порошок. Полученный сыпучий порошок затем нагревают при 175 °С в течение двух часов в вакууме. Полученный порошок ресуспендируют в 700 мл толуола и смесь промывают двумя порциями свежего толуола при 100 °С. Затем носитель высушивают в вакууме при 120 °С в течение 1 часа. Получают 63,9 г носителя, имеющего содержание алюминия 26,4% по весу.

К 60 граммам носителя добавляют 33,6 мл аликвоты 0,0714 М темно-фиолетового раствора

(N-1,1-диметилэтил)диметил[1-(1,2,3,4,5-эта)-2,3,4,5-тетраметил-2,4-циклопентадиен-1-ил] силанаминато[(2-) η^4 -1,3-пентадиен] титана в ISOPAR™ E (произведено и предоставлено EXXON Chemical Co., США) и смесь перемешивают в течение нескольких часов, получая нанесенный катализатор зеленого цвета.

Повторяют по существу те же процедуры полимеризации, что и в примере 1, за исключением того, что скорости потоков изопентана, этилена, 1-бутена и водорода были изменены, как показано в табл. 1. Результаты реакций представлены в табл. 1.

Примеры 4-6

Для получения нанесенного катализатора используют по существу те же процедуры, что и в примерах 2 и 3, за исключением того, что используют разные обработанные MAO оксиды кремния, где MAO тоже иммобилизовано на оксиде кремния, но с использованием отличающегося способа.

Используют по существу такие же процедуры полимеризации, как в примере 1, за исключением того, что температуры полимеризации и скорости потоков изопентана, 1-бутена и водорода были изменены, как указано в табл. 1. Градиент CFC 1 и CFC 2 данных для примеров 4-6 экстраполировали, основываясь на плотности, из результатов примеров 1-3.

Результаты реакций представлены в табл. 1.

Пример 7

6,2 г (8,8 ммоль) трис(пентафторфенил)(4-гидроксифенил)борат триэтиламмония растворяют в 4 литрах толуола, который нагревают до 90 °С и поддерживают эту температуру в течение 30 минут. К этому растворителю добавляют 40 мл аликвоты 1 М раствора тригексилалюминия в толуоле. Полученную смесь перемешивают в

течение 1 мин при 90°C. Во втором сосуде 100 г оксида кремния P-10 (произведено и предоставлено Fuji silysia, Япония), обработанного при 500°C в течение 3 часов в токе азота, суспендируют в 1,7 литре толуола. Эту взвесь оксида кремния нагревают до 90°C. К этой взвеси оксида кремния добавляют указанную смесь трис(пентафторфенил)(4-гидроксифенил)борат триэтиламмония и триэтилалюминий при 90°C и полученную взвесь перемешивают в течение 3 часов при 90°C. Добавляют 206 мл аликвоты 1 М раствора тригексилалюминия в толуоле. Полученную смесь приблизительно в 5,9 литрах толуола перемешивают при 90°C в течение 1 часа. Затем супернатант полученной смеси удаляют путем декантации, используя 90°C толуол для удаления избытка тригексилалюминия. Декантацию повторяют 5 раз. После этого 20 мл аликвоты 0,218 М темно-фиолетового раствора (N-1,1-диметилэтил)диметил[1-(1,2,3,4,5,-эта)-2,3,4,5-тетраметил-2,4-циклопентадиен-1-ил]силаминато[(2-)N]-(η⁴-1,3-пентадиен) титана в ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США) добавляют к смеси и полученную смесь перемешивают в течение 3 часов, получая в результате твердую каталитическую систему зеленого цвета.

Гексан, этилен, 1-бутен, водород и твердую каталитическую систему непрерывно подают в реактор при непрерывном перемешивании. Скорости потоков гексана, этилена и водорода составляют соответственно 46,2 кг/ч, 0,15 кг/ч, 0,15 кг/ч. Скорость потока 1-бутена составляет 0,11 кг/ч (пример 7). Взвесь образовавшегося продукта непрерывно удаляют из реактора. Общее давление в реакторе составляет 10 атм и внутреннюю температуру реактора поддерживают при 80°C. Удаленную взвесь подают во флэш-танк для удаления разбавителя и получают сухой, сыпучий порошок сополимера этилена. Свойства полученного таким образом сополимера этилена представлены в табл. 2.

Пример 8

200 г оксида кремния P-10 (произведено и предоставлено Fuji silysia, Япония), обработанного при 500°C в течение 3 часов в токе азота, суспендируют в 5 литрах гексана. К полученной взвеси добавляют 400 мл аликвоты 1 М раствора триэтилалюминия в гексане. Полученную смесь перемешивают в течение 0,5 часа при комнатной температуре. К этой взвеси добавляют раствор 20,1 г (17,6 ммоль) трис(пентафторфенил)(4-гидроксифенил)борат, бис(гидрированного жирного алкила)метиламмония в 296 мл толуола. Полученную смесь перемешивают в течение 0,5 часа при комнатной температуре. После этого к смеси добавляют 60 мл аликвоты 0,218 М темно-фиолетового раствора (N-1,1-диметилэтил)диметил[1-(1,2,3,4,5,-эта)-2,3,4,5-тетра-метил-2,4-циклопентадиен-1-ил] силанаминато[(2-)N]-(η⁴-1,3-пентадиен)титана в ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co. США) и полученную смесь перемешивают в течение 3 часов при комнатной температуре,

получая в результате твердую каталитическую систему, имеющую зеленое окрашивание.

Повторяют процедуры полимеризации по существу так же, как в примере 7, за исключением того, что поток 1-бутена изменен так, как указано в табл. 1.

Результаты реакций представлены в табл.

2.

Сравнительный пример 1

В колбу объемом 1000 мл загружают 508 г 10% раствора метилалюмоксана в толуоле (произведено и предоставлено Witco GmbH, Германия) и затем в колбу добавляют 25 г оксида кремния SD 3216,30 (произведено и предоставлено Grace GmbH, Германия), содержащего около 3,5% воды по весу, при непрерывном перемешивании. Полученную смесь перемешивают в течение еще 2 часов и затем растворитель удаляют при пониженном давлении при 20°C, получая в результате сыпучий порошок. Полученный порошок затем нагревают при 175°C в течение 2 часов в вакууме. Этот порошок ресуспендируют в 700 мл толуола. Полученную смесь нагревают и кипятят с обратным холодильником в течение 1 часа. Смесь фильтруют, промывают двумя порциями свежего толуола при 100 °C и высушивают в вакууме при 120°C в течение 1 часа. В результате получают 63,9 г высушенной смеси, имеющей содержание алюминия 23,8% по весу. Твердую каталитическую систему получают путем суспендирования 0,5 г полученной ранее высушенной смеси в 20 мл ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США) и после перемешивания в течение нескольких минут для диспергирования высушенной смеси добавляют 0,142 мл аликвоты раствора[(трет-бутиламино)(диметил)(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)силан диметилтитана, имеющего темное оранжево-коричневое окрашивание. Полученную смесь перемешивают в течение нескольких минут, получая в результате твердую каталитическую систему желто-оранжевого цвета.

В 3-литровый реактор загружают при перемешивании 1191 мл ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США), 309 мл 1-октана и 0,3 литра водорода. Содержимое реактора нагревают до 80°C и в реактор добавляют этилен в количестве, достаточном для доведения общего давления реактора до приблизительно 31 атм. В реактор добавляют твердую каталитическую систему, содержащую 1,5 мкмоль титана для инициирования реакции полимеризации. При необходимости в реактор непрерывно вводят этилен. Через 21 минуту линию этилена перекрывают и содержимое реактора выгружают в контейнер для образца. Полученный сополимер высушивают в течение ночи. В результате получают 41 г сополимера этилена. Полученный таким образом сополимер этилена имеет следующие свойства: плотность 0,883 г/см³; MFR составляет 0,35 г/10 минут, как измерено при 190°C при загрузке 2,16 кг; an Mw составляет 130000 и M_w/M_n составляет 3,5, обе эти величины определяют с помощью GPC; Mt (значение молекулярного веса на профиле молекулярно-массового распределения, определенное с помощью

GPC, при котором наблюдается максимальная интенсивность пика на профиле) составляет 96000; аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера, имеет градиент 0,0030 в интервале значений молекулярной массы M_c от 30000 до 304000, который удовлетворяет формуле $\log(96000) - \log(M_c) \leq 0,5$; температура (при которой наблюдается максимальная экстракция) составляет 37 °С, как определено с помощью CFC; аппроксимационную прямую в CFC, имеющую градиент -0,010, получают из зависимости между произвольной температурой в интервале между 37 °С и 47 °С и значением на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре, которое соответствует максимальной интенсивности пика; и общее количество фракций сополимера, экстрагируемых при температуре 27 °С или менее, полученных в CFC составляет 18,5 вес. %.

Сравнительный пример 2

В стеклянную колбу емкостью 200 мл, полностью продутую газообразным азотом, загружают 4,0 г оксида кремния (произведено и предоставлено Fuji Silysia Chemical Ltd., Япония) и 40 мл толуола. Полученную смесь перемешивают до получения суспензии. Полученную суспензию охлаждают до -10 °С. К охлажденной суспензии по каплям добавляют 30 мл раствора метилалюмоксана (произведено и предоставлено Albemarle Corporation, США) в толуоле (Al концентрация: 1 моль/литр) в течение 1 часа в атмосфере азота, поддерживая при этом температуру суспензии -10 °С. Полученную смесь поддерживают при 0 °С в течение 1 часа и затем при комнатной температуре в течение 1 часа в атмосфере азота. После этого температуру смеси дополнительно нагревают до 110 °С и смесь нагревают с обратным холодильником в течение 3 часов в атмосфере азота. В течение ряда вышеперечисленных операций наблюдается выделение из смеси газообразного метана. Затем смесь охлаждают до 20 °С, при этом получают суспензию оксида кремния с нанесенным метилалюмоксаном.

В 1,6-литровый стальной автоклав, полностью продутый газообразным азотом, загружают 0,8 литра гексана и затем 0,2 ммоль триизобутилалюминия добавляют к гексану в автоклаве. К полученной смеси добавляют ранее полученную суспензию оксида кремния в количестве 0,3 ммоль в расчете на алюминий метилалюмоксана, нанесенного на оксид кремния. Этилен добавляют в автоклав в количестве, достаточном для доведения общего давления в автоклаве до 7 кг/см²-G. Внутреннюю температуру автоклава устанавливают при 65 °С. Раствор дихлорида бис(н-бутилциклопентадиенил)циркония (который известен как металлоцен) в толуоле добавляют в автоклав в количестве 1,0 мкмоль в расчете на цирконий и внутреннюю температуру автоклава повышают до 70 °С, инициируя таким образом реакцию полимеризации этилена. Этилен подают в автоклав непрерывно по необходимости.

При этом давление в автоклаве поддерживают при 7 кг/см²-G и внутреннюю температуру автоклава - при 70 °С, реакцию полимеризации проводят так, что общее поглощение этилена становится 1,5 кг/см²-G. После завершения реакции полимеризации, содержимое автоклава выгружают в стальной контейнер, содержащий метанол. Полученную смесь фильтруют, получая полимер. Полученный полимер высушивают при 50 °С в течение ночи. В результате получают сополимер этилена. Автоклав открывают и исследуют его изнутри. Полимера, прилипшего к внутренней стенке автоклава, не наблюдается. Полученный таким образом сополимер этилена имеет следующие свойства: плотность 0,926 г/см³; MFR 2,1 г/10 минут, что измерено при 190 °С при загрузке 2,16 кг; M_w 88000 и M_w/M_n составляет 2,6, оба эти значения определены с помощью GPC; M_t (значение молекулярного веса на профиле молекулярно-массового распределения, определенное с помощью GPC, при котором наблюдается максимальная интенсивность пика) составляет 63000; аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера, имеет градиент -0,00005 в интервале значений молекулярной массы M_c от 20000 до 199000, который удовлетворяет формуле $\log(63000) - \log(M_c) \leq 0,5$; температура (при которой наблюдается максимальная экстракция) составляет 85 °С, как определено с помощью CFC; аппроксимационную прямую в CFC, имеющую градиент -0,006, получают из зависимости между произвольной температурой в интервале между 85 °С и 95 °С и значением на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре, которое соответствует максимальной интенсивности пика; и общее количество фракций сополимера, экстрагируемых при температуре 75 °С или менее при CFC составляет 10,8 вес. %.

Сравнительный пример 3

В 3-литровый реактор загружают 1388 мл ISOPAR™ E (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США), 128 мл 1-октена и 0,3 литра водорода. Содержимое реактора нагревают до 130 °С и в реактор добавляют этилен в количестве, достаточном для доведения общего давления в реакторе приблизительно до 31 атм.

В реактор добавляют твердую каталитическую систему, содержащую 0,625 мкмоль титана, который получают по существу тем же способом, что и в примере 1, инициируя таким образом реакцию полимеризации. Этилен подается в автоклав непрерывно по необходимости. Через 10 минут линию этилена блокируют и содержимое реактора выгружают в контейнер для образцов. Полученный полимер высушивают в течение ночи, получая в результате 30 г сополимера этилена.

Полученный таким образом сополимер этилена имеет следующие свойства: плотность 0,912 г/см³; MFR 4,5 г/10 минут, как измерено при 190 °С при загрузке 2,16 кг; M_w составляет 130000 и M_w/M_n равно 2,5, оба значения определены с помощью GPC; M_t

(значение молекулярного веса на профиле молекулярно-массового распределения, определенное с помощью GPC, при котором наблюдается максимальная интенсивность пика) составляет 50000; аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера, имеет градиент 0,00003 в интервале значений молекулярной массы M_c от 16000 до 158000, который удовлетворяет формуле $\log(50000) - \log(M_c) \leq 0,5$; температура (при которой наблюдается максимальная экстракция) составляет 74 °С, что определено с помощью CFC; аппроксимационную прямую в CFC, имеющую градиент -0,033, получают из зависимости между произвольной температурой в интервале между 74 °С и 84 °С и значением на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагируемой при произвольной температуре, которое соответствует максимальной интенсивности пика; и общее количество фракций сополимера, экстрагируемых при температуре 64 °С или менее в CFC, составляет 13,4 вес. %.

Сравнительный пример 4

Анализировали коммерчески доступный сополимер этилена, EXACT™ 3029 (произведено и предоставлено Exxon Chemical Co., США). Результаты анализов представлены в табл. 2.

Сравнительный пример 5

Анализировали коммерчески доступный сополимер этилена, SP 2040 (произведено и предоставлено Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Япония). Результаты анализов представлены в табл. 2.

Сравнительный пример 6

Анализировали коммерчески доступный сополимер этилена, PL 1880 (произведено и предоставлено The Dow Chemical Co., США). Результаты анализов представлены в табл. 2.

В табл. 2 указаны свойства сополимера этилена настоящего изобретения, полученного в примере 1, а также свойства сополимеров этилена, индивидуально полученных в сравнительных примерах 1-3, и коммерчески доступных сополимеров этилена из сравнительных примеров 4-6. Очевидно, что любой из сополимеров этилена из сравнительных примеров 1-6 не обладает свойствами, соответствующими сополимеру этилена настоящего изобретения.

Сравнительный пример 7

Для полимеризации использовали катализаторы Циглера-Натта с нанесенным хлоридом магния, имеющие на поверхности носителя около 2 вес. % титана. Гексан, этилен, 1-бутен, водород и твердую каталитическую систему непрерывно загружают в реактор при постоянном перемешивании по существу так, как описано в примере 1 для получения порошка сополимера, свойства которого представлены в табл. 2.

Примеры 9-12

Используют по существу такие же процедуры полимеризации, как в примере 1, за исключением того, что комплекс переходного металла, используемый для получения компонентов 1 и 2, представляет собой

[(трет-бутиламидо)(диметил)(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)силан диметилтитана и

скорости потоков изо-пентана, 1-бутена и водорода изменяют для получения свойств полимера Компонентов I и II, приведенных в табл. 3. Смеси приготавливают в лопадном смесителе типа Winkworth 2Z. Этот внутренний смеситель оборудован двумя смешивающими лопастями, работающими при различных значениях об/мин: передний шнек вращается при 52 об/мин, задний шнек - при 30 об/мин. Рабочая емкость равна 1,2 литров.

Вначале проводят сухое смешивание порошков с 2000 м.д. Irganox® B225, полученного от Ciba Geigy. Затем загружают 350 г смеси желательной композиции и смешивают в течение 10 минут при 190 °С. После смешивания полимер удаляют и размалывают в размельчителе Heinrich Dreher S20. После этого размолотый полимер готов к формованию под давлением. Результаты тестирования различных смешанных композиций представлены в табл. 4.

Примеры 13-16

Для получения сополимеров этилена, использующихся в качестве Компонента II, повторяют по существу такие же процедуры полимеризации, как в примерах 7 и 8, за исключением того, что скорости потоков гексана, этилена, 1-бутена и водорода устанавливают вместе с температурой полимеризации. Сополимеры этилена, полученные в примерах 7 и 8, используют в качестве Компонента I. Полимерные свойства для Компонента I и Компонента II и композиций сведены в табл. 5. Смеси получают, используя двухшнековый экструдер (PCM-45, произведено IKEGAI, Co., Ltd., Япония). Шнеки вращаются при 100-200 об/мин. Температура шнекового ствола равна 220 °С.

Вначале проводят сухое смешивание порошков с 2000 м.д. Irganox® 1076 полученного от Ciba Geigy, 600 м.д. стеарата кальция и 1000 м.д. P-EPQ®, полученного от Sando. Результаты тестирования различных смешанных композиций представлены в табл. 6.

Сравнительные примеры 8-10

Для получения сополимеров этилена, использующихся в качестве Компонента II, проводят по существу такие же процедуры полимеризации, как в сравнительном примере 7. А также сополимер этилена, полученный в сравнительном примере 7, используют в качестве Компонента I. Полимерные свойства для Компонента I и Компонента II и для композиций приведены в табл. 5. Смеси приготавливают, используя те же процедуры, что и в примерах 13-16. Результаты тестирования различных смешанных композиций представлены в табл. 6.

Примеры 9-16 демонстрируют превосходный баланс свойств, таких как устойчивость к механическим воздействиям при низких температурах (что определяется G_c при 0 и -20 °С и силой удара по Charpy при -20 °С), способность подвергаться обработке (что определяется V при 100 л/с и $I_{21,6}$) и ESCR (что определяется по PENT и по Bending ESCR тестам), для различных композиций, и что такой баланс достигается наилучшим образом, если сомономер присутствует в высокомолекулярном компоненте. Далее, ясно, что примеры 13-16 демонстрируют превосходящие свойства по

сравнению со свойствами примеров 8-10.

Формула изобретения:

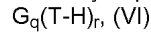
1. Способ получения этиленового сополимера, содержащего сополимер этилена с по меньшей мере одним сомономером, выбранным из группы, состоящей из соединения, представленного формулой $H_2C=CHR$, где R обозначает C_1-C_{20} линейную, разветвленную или циклическую алкильную группу или C_6-C_{20} -арильную группу, и C_4-C_{20} линейного, разветвленного или циклического диена, включающий сополимеризацию указанного этилена с указанным сомономером в присутствии системы твердого катализатора, содержащей носитель, имеющий гидроксильные группы, соединение металла переходного ряда и активатор, способный превращать соединение металла переходного ряда в каталитически активный комплекс металла переходного ряда; и где (i) реакцию полимеризации проводят суспензионной полимеризацией, так что полученный полимер не расплавляется, а остается в твердом состоянии во время реакции; (ii) активные образцы катализатора являются сильно связанными с носителем, так что он не высвобождается из носителя и не улетучиваются из получаемого полимера; и (iii) металл переходного ряда указанного соединения металла переходного ряда выбран из групп 3-5 Периодической таблицы.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что твердая каталитическая система включает: А) упомянутое соединение переходного металла; и В) нанесенный каталитический компонент включает: (а) металлоорганическое соединение, в качестве носителя, в котором металл выбран из 2-13 групп Периодической таблицы элементов, германия, олова и свинца; и (б) активатор, включающий (b-1) катион, который способен взаимодействовать с упомянутым соединением переходного металла с образованием каталитически активного комплекса переходного металла, и (с) совместимый анион (b-2), имеющий до 100 неводородных атомов и содержащий по меньшей мере один заместитель, включающий фрагмент с активным водородом.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что твердая каталитическая система включает: А) упомянутое соединение переходного металла; и В) нанесенный каталитический компонент, который получают в результате смешивания: (а) носителя и алюмоксана, который содержит 15-40 вес. % алюминия от общего веса носителя и алюмоксана, который получают в результате: (i) нагревания упомянутого носителя и алюмоксана в инертной атмосфере в течение периода времени и при температуре, достаточных для фиксации алюмоксана на носителе, с получением нанесенного каталитического компонента, в котором не более 10% алюминия, присутствующего в нанесенном каталитическом компоненте, экстрагируется в течение 1 ч при экстракции толуолом при 90 °С, с использованием 10 мл толуола на 1 г нанесенного каталитического компонента; и (ii) необязательно одно- или многостадийного промывания продукта, полученного на стадии (а), для удаления незафиксированного на носителе алюмоксана.

4. Способ по п. 2, отличающийся тем, что катион (b-1) выбран из группы, состоящей из

катионов кислоты Бронстеда, катионов карбония и силилия и катионных окисляющих агентов, а заместители аниона (b-2) включают фрагмент с активным водородом, соответствующий формуле VI



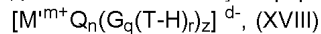
в которой G является поливалентным углеводородным радикалом;

T представляет собой O, S, NR или PR, где R является гидрокарбильным радикалом, тригидрокарбисилильным радикалом, тригидрокарбилгермилльным радикалом или водородом;

$$q = 0 \text{ или } 1;$$

$$r = 1 - 3.$$

5. Способ по п. 2, отличающийся тем, что фрагмент совместимого аниона активаторного соединения соответствует формуле XVIII



в которой M' является металлом или металлоидом, выбранным из 5-15 групп Периодической таблицы элементов;

Q независимо в каждом случае выбрано из группы, состоящей из гидридных, дигидрокарбиламидных, галогенидных, гидрокарбилоксидных, гидрокарбильных и замещенных гидрокарбильных радикалов, включая галогензамещенные гидрокарбильные радикалы и гидрокарбил- и галогенгидрокарбил-замещенные

органометаллоидные радикалы, причем гидрокарбильный фрагмент имеет от 1 до 20 атомов углерода, при условии, что Q является галогенидом не более чем в одном случае;

G является поливалентным углеводородным радикалом, имеющим r+1 валентную связь, связанным с M' и T;

T является O, S, NR или PR, где R является гидрокарбильным радикалом, тригидрокарбисилильным радикалом, тригидрокарбилгермилльным радикалом или водородом;

$$m = 1 - 7;$$

$$n = 0 - 7;$$

$$q = 0 \text{ или } 1;$$

$$r = 1 - 3;$$

$$z = 1 - 8;$$

$$d = 1 - 7, \text{ и}$$

$$n + z - m = d.$$

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что твердую каталитическую систему получают путем объединения: (1) нанесенного каталитического компонента, полученного путем (А) термической обработки носителя при 100-1000 °С; объединения термически

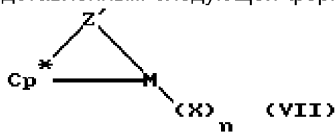
обработанного носителя с металлоорганическим соединением в подходящем разбавителе или растворителе; и последующего объединения полученного продукта с активаторным соединением; или (В) объединения активаторного соединения с металлоорганическим соединением с образованием аддукта; и соединения аддукта с носителем; или (С) объединения носителя, содержащего воду, с металлоорганическим соединением; и объединения полученного

продукта с (D) активаторным соединением; и (2) соединения переходного металла.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что соединение переходного металла содержит по меньшей мере одну циклическую или нециклическую π -связанную анионную

лигандную группу.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что упомянутое соединение переходного металла является мостиковым моноциклопентадиенильным или моно(замещенным циклопентадиенильным) соединением переходного металла, представленным следующей формулой VII



в которой М представляет собой металл 3-5 групп, особенно металл 4 группы, в частности титан;

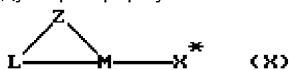
Ср* представляет собой замещенную циклопентадиенильную группу, связанную с Z' и посредством η⁵-связи с М, или такую группу, дополнительно замещенную 1-4 заместителями, выбранными из группы, состоящей из гидрокарбила, силила, гермила, галогена, гидрокарбилокси, амина и их смеси, упомянутый заместитель имеет до 20 неводородных атомов, или необязательно двумя такими дополнительными заместителями, которые вместе с Ср* образуют конденсированную циклическую структуру;

Z' является дивалентным фрагментом, отличающимся от циклического или нециклического π-связанного анионного лиганда, упомянутый Z' включает бор или член 14 группы Периодической таблицы элементов, и необязательно азот, фосфор, серу или кислород, указанный фрагмент имеет до 20 неводородных атомов, и в необязательном порядке Ср* и Z' вместе образуют конденсированную циклическую систему;

X независимо в каждом случае представляет собой анионную лигандную группу (отличающуюся от циклической, ароматической π-связанной анионной лигандной группы), выбранную из группы, состоящей из гидрокарбильного, гидрокарбиленового (включая гидрокарбиаденил), гидрокарбилокси, гидридного, галогенного, силильного, гермильного, амидного и силокси радикалов, имеющих до 50 неводородных атомов; и

n = 1 или 2, в зависимости от валентности М;

или соединением, представленным следующей формулой X:



в которой М является титаном или цирконием в формальной степени окисления +2;

L является группой, содержащей циклическую делокализованную анионную π-систему, посредством которой группа связана с М, и эта группа также связана с Z;

Z является фрагментом, связанным с М посредством σ-связи, включающим бор или член 14 группы Периодической таблицы элементов, а также включающим азот, фосфор, серу или кислород, упомянутый фрагмент имеет до 60 неводородных атомов;

X* является нейтральным конъюгированным или неконъюгированным диеном, необязательно замещенным одной

или несколькими гидрокарбильными группами, упомянутый X имеет до 40 атомов углерода и образует π-комплекс с М.

9. Способ по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что носитель выбран из группы, состоящей из оксидов кремния, алюминия, смешанных оксидов кремния и одного или нескольких оксидов металлов 2 или 13 групп, алюминия, магния и титана.

10. Сополимер этилена, полученный по способу любого из пп. 1-9, где упомянутый сополимер обладает следующими свойствами от (1) до (4): (1) плотность d (г/см³) от 0,870 до 0,980; (2) M_w/M_n от 2,5 до 10, где M_w и M_n представляют собой соответственно

средневесовую молекулярную массу и среднечисловую молекулярную массу, которые определяют с помощью

гель-проникающей хроматографии (GPC); (3) если при перекрестно фракционной хроматографии (CFC) сополимер этилена экстрагируют при произвольной температуре T (°C), попадающей в интервал между первой температурой, при которой наблюдается максимальная экстракция, и второй температурой, которая является более низкой температурой, чем температура, превышающая указанную первую на 10 °C, или более низкой, чем 96°C, то зависимость

между произвольной температурой T (°C) и значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения

экстрагируемой фракции сополимера при произвольной температуре T(°C), при которой значение молекулярной массы на профиле молекулярно-массового

распределения фракции сополимера соответствует максимальной интенсивности пика, обрабатывают методом наименьших квадратов для получения аппроксимационной

прямой линии в интервале между указанными первой и второй температурами; если существует фракция сополимера, количество которой составляет менее, чем 1% по весу от

общего количества, исключая продувку, фракций сополимера, экстрагируемых при температурах на протяжении всего интервала экстракционных температур в CFC, то эта фракция сополимера может не приниматься

во внимание при расчете аппроксимационной прямой; аппроксимационная прямая линия имеет градиент внутри интервала,

определенного формулой I

$$-1 \leq \left\{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \right\} / (T^1 - T^2) \leq -0,005, (I)$$

в которой T¹ и T² являются двумя разными произвольными температурами экстракции T(°C) в интервале между указанными первой и второй температурами;

M_p(T¹) и M_p(T²) представляют собой соответственно молекулярные массы, соответствующие T¹ и T² на аппроксимационной прямой; и

(4) определение упомянутого сополимера этилена с помощью CFC демонстрирует такие характеристики, что сумма соответствующих количеств фракций сополимера, экстрагируемых при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем первая температура, как определено выше, составляет 8% по весу или менее от общего количества, исключая продувку, фракций

сополимера, экстрагируемых при температурах во всем интервале экстракционных температур в CFC.

11. Сополимер этилена по п. 10, отличающийся тем, что отношение M_w/M_n удовлетворяет следующему неравенству:

$$1,25 \log M_w - 2,5 \leq M_w/M_n \leq 3,5 \log M_w - 11,0.$$

12. Сополимер этилена по п. 10, отличающийся тем, что упомянутый сополимер этилена вместе со свойствами (1), (2), (3) и (4) и обладает следующим свойством (5): (5) в интервале молекулярной массы упомянутого сополимера этилена, который определен формулой II

$$\log(Mt) - \log(Mc) \leq 0,5, \text{ (II)}$$

в которой Mt является значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения, который соответствует максимальной интенсивности пика;

Mc является произвольным значением молекулярной массы на профиле молекулярно-массового распределения;

и где указанный профиль молекулярно-массового распределения получают вместе с профилем распределения содержания сомономера, подвергая упомянутый сополимер этилена гелепроникающей

хроматографии/инфракрасной спектроскопии Фурье-преобразованием (GPC/FT-IR);

аппроксимационная прямая, полученная из профиля распределения содержания сомономера с помощью метода наименьших квадратов, имеет градиент в интервале, определенном формулой III

$$0,0005 \leq \{ C(Mc^1) - C(Mc^2) \} / (\log Mc^1 - \log Mc^2) \leq 0,05, \text{ (III)}$$

в которой Mc^1 и Mc^2 являются двумя разными произвольными молекулярными массами (Mc), которые удовлетворяют формуле II;

$C(Mc^1)$ и $C(Mc^2)$ являются соответственно содержанием сомономера, соответствующим Mc^1 и Mc^2 на аппроксимационной прямой.

13. Сополимер этилена по любому из пп. 10-12, отличающийся тем, что отношение M_w/M_n , составляет 3-7.

14. Сополимер этилена по любому из пп. 10-13, отличающийся тем, что в отношении свойства (3) упомянутая аппроксимационная прямая, полученная из упомянутого профиля молекулярно-массового распределения, полученного с помощью CFC упомянутой фракции полимера, имеет градиент в интервале, определенном следующей формулой IV

$$-0,1 \leq \{ \log M_p(T^1) - \log M_p(T^2) \} / (T^1 - T^2) \leq -0,01, \text{ (IV)}$$

где T^1 , T^2 , $M_p(T^1)$ и $M_p(T^2)$ такие, как определены выше для формулы (I).

15. Сополимер этилена по любому из пп. 12-14, отличающийся тем, что в отношении свойства (5) упомянутая аппроксимационная прямая, полученная из упомянутого профиля распределения содержания сомономера, полученного с помощью GPC/FT-IR упомянутого сополимера этилена, имеет градиент в интервале, определенном следующей формулой V

$$0,001 \leq \{ C(Mc^1) - C(Mc^2) \}$$

$$/ (\log Mc^1 - \log Mc^2) \leq 0,02, \text{ (V)}$$

в которой Mc^1 , Mc^2 , $C(Mc^1)$ и $C(Mc^2)$ такие, как определены выше для формулы III.

16. Сополимер этилена по любому из пп. 10-15, отличающийся тем, что в отношении свойства (4) упомянутая сумма относительных количеств фракций сополимера, экстрагируемых при температурах, которые по меньшей мере на 10°C ниже, чем упомянутая первая температура, составляет по весу 5% или менее от общего количества фракций сополимера, исключая продувку, экстрагируемых во всем температурном интервале CFC.

17. Полимерная смесевая композиция, включающая: (1) 1-99% по весу от объединенного веса компонентов (I) и (II) сополимера этилена, полученного в соответствии с любым из пунктов от 10 до 16; и (II) баланс, являющийся или (1) гомополимером этилена; или (2) этилен/ α -олефиновым сополимером, отличающимся от такого сополимера компонента (I); или (3) гомогенным этилен/ α -олефиновым интерполимером с узким распределением состава; или (4) гетерогенным этилен/ α -олефиновым интерполимером с широким распределением состава; или (5) этилен/ α -олефиновым сополимером, имеющим отличающиеся I_2 , или плотность, или M_w , или M_w/M_n ; или (6) комбинацией любых двух или нескольких из (II) (2), (II) (3) или (II) (4) или (II) (5).

18. Полимерная композиция по п. 17, имеющая 1) плотность 0,870-0,980 г/см³, 2) индекс расплава (I_2) 0,0001-10000 г/10 мин, 3) отношение I_{10}/I_2 5-100, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 20-200, и 4) M_w/M_n 5-50; и в которой (I) компонент (I) присутствует в количестве 10-90% по весу от объединенного веса компонентов (I) и (II); и i) имеет плотность 0,870-0,980 г/см³, ii) индекс расплава (I_2) 0,0001-10000 г/10 мин, iii) отношение I_{10}/I_2 5-30, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 15-65, iv) M_w/M_n 2,5-10; и (b) компонент (II), образующий баланс и имеющий: i) плотность 0,915-0,985 г/см³, ii) индекс расплава (I_2) 0,0001-10000 г/10 мин, (c) компонент (II) (2), если присутствует, имеет: i) I_{10}/I_2 5-40, или $I_{21,6}/I_2$ 15-80, и ii) M_w/M_n 2,5-12; и (d) компонент (II) (3), если присутствует, имеет I_{10}/I_2 5-25, или $I_{21,6}/I_2$ 10-50; и (e) компонент (II) (4), если присутствует, имеет: i) I_{10}/I_2 5-40, или $I_{21,6}/I_2$ 15-80, и ii) M_w/M_n 3-12; и (f) компонент (II) (5), если присутствует, имеет: i) I_{10}/I_2 5-30, или $I_{21,6}/I_2$ 15-55, и ii) M_w/M_n 2,5-10.

19. Полимерная композиция по п. 17, имеющая: 1) плотность 0,915-0,975 г/см³, 2) индекс расплава (I_2) 0,001-5000 г/10 мин, 3) отношение I_{10}/I_2 5-90, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 30-180, и 4) M_w/M_n 3-45; и в которой (a) компонент (I) присутствует в количестве 25-75% по весу от объединенного веса компонентов (I) и (II); и имеет: I) имеет плотность 0,890-0,965 г/см³, ii) индекс расплава (I_2) 0,001-5000 г/10 мин, iii) отношение I_{10}/I_2 5-28, или отношение

$I_{21,6}/I_2$ 18-55, iv) M_w/M_n 2,8-8; и (b) компонент (II), образующий баланс и имеющий плотность 0,935-0,983 г/см³ и индекс расплава (I_2) 0,001-5000 г/10 мин; и (c) компонент (II) (2), если присутствует, имеет: i) $I_{21,6}/I_2$ 18-70 или I_{10}/I_2 5,3-35; ii) M_w/M_n 2,8-10; и (d) компонент (II) (3), если присутствует, имеет отношение I_{10}/I_2 5,3-25, или $I_{21,6}/I_2$ 12-45; и (e) компонент (II) (4), если присутствует, имеет: i) I_{10}/I_2 5,3-35, или $I_{21,6}/I_2$ 20-70, и ii) M_w/M_n 3,5-10; и (f) компонент (II) (5), если присутствует, имеет: i) отношение I_{10}/I_2 составляет 5,3-28, или $I_{21,6}/I_2$ 18-45, и ii) M_w/M_n 2,8-8.

20. Полимерная композиция по п. 17, имеющая: 1) плотность 0,935-0,970 г/см³, 2) индекс расплава (I_2) 0,01-3000 г/10 мин, 3) отношение I_{10}/I_2 5-80, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 40-150, и 4) M_w/M_n 5-40; и в которой (a) компонент (I) присутствует в количестве 35-65% по весу от объединенного веса компонентов (I) и (II); и имеет: i) плотность 0,915-0,955 г/см³, ii) индекс расплава (I_2) 0,01-3000 г/10 мин, iii) отношение I_{10}/I_2 5,5-25, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 20-50, и iv) M_w/M_n 3-7; и (b) компонент (II), образующий баланс и имеющий плотность 0,955-0,980 г/см³ и индекс расплава (I_2) 0,01-3000 г/10 мин; и (c) компонент (II) (2), если присутствует, имеет: i) $I_{21,6}/I_2$ 20-60 или I_{10}/I_2 5,5-30, и ii) M_w/M_n 3-9; и (d) компонент (II) (3), если присутствует, имеет i) отношение I_{10}/I_2 5,5-20, или $I_{21,6}/I_2$ 15-40; и ii) M_w/M_n менее 3; и (e) компонент (II) (4), если присутствует, имеет: i) I_{10}/I_2 5,5-30, или $I_{21,6}/I_2$ 25-60, и ii) M_w/M_n 4-9; и (f) компонент (II) (5), если присутствует, имеет: i) отношение I_{10}/I_2 составляет 5-30, или $I_{21,6}/I_2$ 20-50, и ii) M_w/M_n 3-7.

21. Полимерная композиция по п. 17, отличающаяся тем, что компонент (II) (2) содержит длинноцепочечные боковые ветви.

22. Полимерная композиция по п. 17, отличающаяся тем, что компонент (II) (3) содержит длинноцепочечные боковые ветви в интервале от 0,01 до 3 на 1000 атомов углерода.

23. Полимерная композиция по п. 17, отличающаяся тем, что компонент (I) имеет более низкую плотность и более высокую молекулярную массу, чем компонент (II).

24. Полимерная композиция по п. 17, отличающаяся тем, что компонент (II) (3) содержит длинноцепочечные боковые ветви в интервале 0,1-3 на 1000 атомов углерода.

25. Способ получения полимерной смеси композиции, который включает стадии: (A) получение этилен/ α -олефинового сополимера (I) по способу любого из пп. 1-9; (B) контактирование в условиях полимеризации питающего потока, включающего этилен, необязательно по меньшей мере один α -олефиновый сомономер и катализатор полимеризации этилена, с образованием (II) гомополимера этилена, или

этилен/ α -олефинового сополимера, который был получен с помощью каталитического компонента, отличающегося от того, который использовали в способе по любому из пп. 1-9; и (C) объединение этилен/ α -олефинового сополимера (I) с гомополимером этилена или этилен/ α -олефинового интерполимером (II) с образованием (III) полимерной композиции.

26. Способ по п. 25, отличающийся тем, что стадии (A) и (B) проводят в разных реакторах.

27. Способ по п. 25, отличающийся тем, что реакторы работают последовательно, и стадию (A) проводят в первом (первых) реакторе (реакторах), а стадию (B) проводят во втором (вторых) реакторе (реакторах).

28. Способ по п. 25, отличающийся тем, что реакторы работают последовательно, и стадию (B) проводят в первом (первых) реакторе (реакторах), а стадию (A) проводят во втором (вторых) реакторе (реакторах).

29. Способ по п. 25, отличающийся тем, что: (i) стадию (B) проводят в условиях полимеризации суспензионной фазы или растворенной фазы, или газовой фазы; и (ii) катализатор полимеризации этилена, используемый на стадии (B), является катализатором, описанным в способах пп. 1-9, или катализатором Циглера, или нанесенным катализатором с единственным активным центром, или нанесенным катализатором с единственным активным центром, отличающимся от описанного в способах пп. 1-9, или смесью любых двух или более упомянутых катализаторов полимеризации этилена.

30. Способ по п. 29, отличающийся тем, что катализатор полимеризации этилена стадии (ii) является катализатором Циглера, включающим: (a) компонент твердого носителя, галогенид магния или оксид кремния, и (b) компонент, содержащий переходный металл, представленный формулами

$$\text{TrX}'_{4-q}(\text{OR}^1)_q, \text{TrX}'_{4-q}\text{R}^2_q, \text{VOX}'_3 \text{ и } \text{VO}(\text{OR}^1)_3,$$

в которых Tr является металлом IVB, VB или VIB групп;
q = 0 или числу, равному или меньшему, чем 4;

X' является галогеном;

R¹ является алкильной группой, арильной группой или циклоалкильной группой, имеющей от 1 до 20 атомов углерода, и

R² является алкильной группой, арильной группой, аралкильной группой, или замещенной аралкильной группой.

31. Способ по п. 25, отличающийся тем, что реакторы работают в параллельном режиме.

32. Способ по п. 25, отличающийся тем, что компонент I имеет более низкую плотность и более высокую молекулярную массу, чем компонент II.

33. Способ по п. 25, отличающийся тем, что сомономер стадии (B) является C₃-C₂₀ α -олефином.

34. Способ по п. 25, отличающийся тем, что сомономер стадий (A) и (B) представляет собой пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-октен или 1-гексен.

35. Способ по п. 25, отличающийся тем, что сомономер стадий (A) и (B) представляет собой 1-гексен или 1-октен.

36. Полимерная смесь композиция,

полученная по способу любого из пп. 25-35.

37. Спексающийся порошок, полученный из сополимера этилена по любому из пп. 10-16.

38. Промышленное изделие, полученное из полимерной смеси композиции по любому из пп. 17-24.

39. Промышленное изделие по п. 38, отличающееся тем, что представлено в виде пленки, волокна или листа, или является продуктом процессов термоформования, формования выдуванием, формования под давлением и формования вращением.

40. Промышленное изделие по п. 38, включающее трубы, трубопроводы, кабели или кожу для проводов, покрытия для труб, геомембраны, термоформованные изделия, штабелируемые пластиковые поддоны, формованные выдуванием бутылки или контейнеры, футеровка для очищающих

прудов.

41. Промышленное изделие по п. 38, которое является продуктом процесса формования выдуванием, где плотность полимерной композиции составляет 0,945-0,968 г/см³.

42. Промышленное изделие по п. 41, где (a) компонент (I) является упомянутым сополимером этилена по любому из пп. 10-16 и присутствует в количестве 35-65% по весу (от объединенных весов компонентов (I) и (II)) и имеет: (i) плотность 0,915-0,955 г/см³, (ii) индекс расплава (I_2) 0,01-3000 г/10 мин, (iii) отношение I_{10}/I_2 составляет 5,5-25, или отношение $I_{21,6}/I_2$ 20-50, и (iv) M_w/M_n 3-7; и (b) компонент (II), образующий баланс и имеющий плотность 0,955-0,980 г/см³ и индекс расплава (I_2) 0,01-3000 г/10 мин.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

	Ед. измерения	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Температура полимеризации	(°С)	70	55	70	30	60	40
Активатор катализатора		Борат	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
Поток изопентана	(г/час)	2500	2500	2500	2500	1800	3600
Поток этилена	(г/час)	700	850	650	850	600	600
Поток сомономера	(г/час)	20	110	30	200	30	176
Поток водорода	(г/час)	0,3	0,3	0,65	1	0,3	0,8
Плотность	(г/см ³)	0,929	0,910	0,935	0,887	0,934	0,890
MFR	(г/10 мин)	0,5	0,02	0,36	0,07	0,07	0,23
M _w /M _n		4,5	4,2	4,1	4,8	3,5	3,8
Градиент* ¹		0,0013	0,0044	0,0011	0,0098	0,0011	0,0086
CFC 1* ²		-0,053	-0,026	-0,061	-0,015	-0,061	-0,017
CFC 2* ³	(вес.%)	3,1	1,7	3,8	1,1	3,8	1,3

RU 2179558 C2

RU 2179558 C2

*¹ Градиент означает градиент аппроксимационной прямой, полученной из профиля распределения содержания сомомера.

*² СГС 1 означает полученный в СГС градиент аппроксимационной прямой, полученной из зависимости между произвольной температурой (попадающей в интервал между первой температурой, при которой происходит максимальная экстракция, и второй температурой, которая на 10°C выше первой) и точкой на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагированного при произвольной температуре, при которой пик на профиле молекулярно-массового распределения имеет максимальную интенсивность.

*³ СГС 2 означает процент суммы относительных количеств фракций сополимера, экстрагированных при температурах на 10°C ниже, чем вышеупомянутая первая температура, от общего количества фракций сополимера, как определено с помощью СГС.

RU 2 1 7 9 5 5 8 C 2

RU 2 1 7 9 5 5 8 C 2

Таблица 1 (Продолжение)

	Ед. измерения	Пример 7	Пример 8
Температура полимеризации	(°C)	80	80
Активатор катализатора		Борат	Борат
Поток гексана	(кг/час)	46,2	46,2
Поток этилена	(кг/час)	5,0	5,0
Поток сомономера	(кг/час)	0,1 1	0,05
Поток водорода	(г/час)	0,15	0,15
Плотность	(г/см ³)	0,9295	0,9378
MFR	(г/10 мин)	0,012	0,013
M _w /M _n		5,50	5,81
Градиент* ¹		0,0010	0,0007
CFC 1* ²		-0,008	-0,205
CFC 2* ³	(вес.%)	0,0	0,0

RU 2179558 C2

RU 2179558 C2

*¹ Градиент означает градиент аппроксимационной прямой, полученной из профиля распределения содержания сомомера.

*² CFC 1 означает полученный в CFC градиент аппроксимационной прямой, полученной из зависимости между произвольной температурой (попадающей в интервал между первой температурой, при которой происходит максимальная экстракция, и второй температурой, которая на 10°C выше первой) и точкой на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагированного при произвольной температуре, при которой пик на профиле молекулярно-массового распределения имеет максимальную интенсивность.

*³ CFC 2 означает процент суммы относительных количеств фракций сополимера, экстрагированных при температурах на 10°C ниже, чем вышеупомянутая первая температура, от общего количества фракций сополимера, как определено с помощью CFC.

Таблица 2

		Пример 1	Сравнительный Пример 1	Сравнительный Пример 2	Сравнительный Пример 3	Сравнительный Пример 4	Сравнительный Пример 5	Сравнительный Пример 6	Сравнительный Пример 7
Плотность	г/см ³	0,929	0,883	0,926	0,912	0,910	0,912	0,905	0,930
MFR	г/10 мин	0,50	0,35	2,1	4,5	2,9	3,9	1,3	0,015
M _w /M _n		4,5	3,5	2,6	2,5	2,1	4,5	2,4	7,8
Градиент* ¹		0,0013	0,0030	-0,00005	-0,00003	-0,0007	0,0037	-0,0013	0,0041
CFC 1* ²		-0,053	-0,010	-0,006	-0,033	0,000	-0,016	0,000	0,005
CFC 2* ³	вес. %	3,1	18,5	10,8	13,4	9,3	12,3	14,5	8,0

*¹ Градиент означает градиент аппроксимационной прямой, полученной из профиля распределения содержания сомомера.

*² CFC 1 означает полученный в CFC градиент аппроксимационной прямой, полученной из зависимости между произвольной температурой (попадающей в интервал между первой температурой, при которой происходит максимальная экстракция, и второй температурой, которая на 10°C выше первой) и точкой на профиле молекулярно-массового распределения фракции сополимера, экстрагированного при произвольной температуре, при которой пик на профиле молекулярно-массового распределения имеет максимальную интенсивность.

*³ CFC 2 означает процент суммы относительных количеств фракций сополимера, экстрагированных при температурах на 10°C ниже, чем вышеупомянутая первая температура, от общего количества фракций сополимера, как определено с помощью CFC.

Таблица 3

Пример	Компонент с низким Mw (Компонент II)				Компонент с высоким Mw (Компонент I)			
	#	I ₂ г/ 10 мин	мол. % бутена	плотность г/см ³	вес. % в смеси	I ₂ г/ 10 мин	мол. % бутена	плотность г/см ³
9	25,96	1,42	0,9380	48	0,00872	5,96	0,9033	52
10	34,9	2,56	0,9378	48	0,01085	2,91	0,9148	52
11	31,6	4,99	0,9219	48	0,00194	1,45	0,9203	52
12	19,1	6,21	0,9210	48	0,01085	0	0,9484	52

Таблица 4

		Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12
Текучесть расплава	Ед. измерения				
I_7	г/10 мин	0,08	0,10	0,03	0,09
I_5	г/10 мин	0,25	0,32	0,11	0,28
I_{10}	г/10 мин	0,89	1,04	0,45	0,86
$I_{21,6}$	г/10 мин	4,89	5,5	2,47	3,83
I_{10}/I_7		11,1	10,4	15	9,6
$I_{21,6}/I_5$		19,6	17,2	22,5	13,7
$I_{21,6}/I_2$		61,1	55	82,3	42,6
Плотность	г/см ³	0,9241	0,9273	0,9251	0,9376
Содержание бутена	Мольн. %	4	3,18	3,18	2,71
Анализы GPC					
M_n	г/моль	33700	32500	35500	37000
M_w	г/моль	203000	201000	279000	226000
M_w/M_n	-	6,02	6,18	7,86	6,11
Реология					
Вязкость при 0,1 л/с	Па·с	69102	50522	124986	70364
Вязкость при 100 л/с	Па·с	2656	2510	3273	3372
Механические свойства					
Деформационные свойства					
Сопротивление удару	МПа	10,83	12,47	11,71	15,46
Ultim. Stress	МПа	30,86	31,65	31,63	25,96
Удлинение	%	617	704	764	882
Прочность	МПа	102	124	133	148
Наклон SH	МПа	4,66	4,64	3,92	2,51
2% Sec. Mod.	МПа	216	309	244	446
Кэфф. Янга	МПа	308	354	282	553
Противоударные свойства					
Gc +0°C	кДж/м ²	76,4	18,6	35,1	21,5
Gc -20°C	кДж/м ²	14,9	4,2	4,3	3,8
PENT					
2,4 МПа	мин.	>10 ⁵	>10 ⁵	>10 ⁵	12
Внутреннее изнашивание	г/мил.	226	212	245	201
Мутность [0,5 мм]	%	85,8	70,9	56,6	97,1

RU 2179558 C2

RU 2179558 C2

Таблица 5

Пример	Компонент с низким Mw (Компонент II)				Компонент с высоким Mw (Компонент I)				
	#	I ₂ г/10 мин	мольн. % 1-бутена	плотность г/см ³	вес. % в смеси	I ₂ г/10 мин	мольн. % 1-бутена	плотность г/см ³	вес. % в смеси
Пример 13		67,3	0,01	0,9729	50	0,012	0,76	0,9295	50
Пример 14		380	0,01	0,9783	50	0,012	0,76	0,9295	50
Пример 15		380	0,01	0,9783	50	0,013	0,16	0,9378	50
Пример 16		380	0,01	0,9783	60	0,013	0,16	0,9378	40
Сравн.Пр. 8		113	0	0,9753	50	0,015	0,95	0,9306	50
Сравн.Пр. 9		280	0	0,9795	50	0,015	0,95	0,9306	50
Сравн.Пр. 10		280	0	0,9795	60	0,015	0,95	0,9306	40

Таблица 6

		Пример 13	Пример 14	Пример 15	Пример 16	Сравнит. Пр. 8	Сравнит. Пр. 9	Сравнит. Пр. 10
Текучесть расплава	Ед. измере ния							
I ₂	г/10 мин	0,12	0,12	0,13	0,30	0,13	0,18	0,40
I ₅	г/10 мин	0,51	0,49	0,45	1,29	0,54	0,74	1,84
I _{21,6}	г/10 мин	10,9	10,8	11,6	37,0	13,9	20,1	55,5
I _{21,6} /I ₂		90,8	89,8	92,0	125,5	109,5	111,4	139,1
Плотность	г/см ³	0,9550	0,9558	0,9611	0,9647	0,9551	0,9560	0,9603
Противоудар ные свойства								
Charpy +23°C	kgfcm/ см ²	23,1	18,9	29,5	11,0	17,6	13,5	6,6
Charpy -20°C	kgfcm/ см ²	17,0	11,4	19,1	7,4	12,5	5,2	2,7
ESCR								
Bending 80°C	час.	1100	>2 000	50	11	170	400	20
50°C	час.	>2 000	>2 000	330	140	1 000	>2 000	360

RU 2 1 7 9 5 5 8 C 2

RU 2 1 7 9 5 5 8 C 2