

Згідно з винаходом запропоновано активаційну композицію металоценових комплексів в каталізі (спів)полімеризації α -олефінів.

Конкретніше, згідно з винаходом запропоновано металоорганічні композиції без бору та з низьким вмістом інших металів, зокрема, Алюмінію, які здатні утворювати високоактивний каталізатор полімеризації α -олефінів, сполучений з металоценовими комплексами 4-ої групи періодичної таблиці елементів. Також згідно з винаходом запропоновано вказаний каталізатор, а також спосіб полімеризації α -олефінів з його використанням.

Загально відомо, що етилен, або взагалі α -олефіни, можна полімеризувати чи співполімеризувати з використанням низького, середнього та високого тиску з каталізаторами на основі перехідних металів. Окрему групу активних при полімеризації олефінів каталізаторів складає комбінація органічних оксипохідних Алюмінію (зокрема, полімерний метилалюміноксан чи MAO) з η^5 -циклопентадієніл-похідними (металоцен) перехідних металів 4-ої групи періодичної таблиці елементів (у формі, затвердженій IUPAC та опублікованій в «CRC Press Inc.» в 1989). Посиланнями на способи виготовлення цих сполук є H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem., vol.18 (1980), p.99 та патент США 4542199.

Незважаючи на ряд переваг у порівнянні з відомим рівнем техніки, представлений відомими гетерогенними каталізаторами, так званого типу Циглера-Натта, що мають багатоцентрову природу, каталізатори на основі металоценів також продемонстрували різні свої недоліки, що обмежують їх промислове впровадження. Серед цього можна згадати виробництво полімерів з невідповідною середньою молекулярною масою, особливо при високотемпературній полімеризації, незадовільна швидкість активації каталітичної системи в процесі, що характеризується зменшенням часом перебування в реакторі, використання значної кількості активатора MAO та труднощі виготовлення та зберігання останніх в умовах виробництва.

Нещодавно зроблено спробу подолати проблеми, що відносяться, зокрема, до використання MAO, каталізаторів металоценового типу, здатних полімеризувати олефіни також без сполук Алюмінію або в присутності більш обмеженої кількості цього металу. Ці системи, однак засновані на створенні типів каталізаторів катіонної природи, отриманих контактуванням придатних металоценів з активаторами, що містять сильну кислоту Л'юїса або, переважно, металоорганічну сіль, чий аніон має делокалізований заряд і є слабо координуваним, звичайно, флуорований тетраарилборан. Різні катіонні системи цього типу описані, наприклад, в публікаціях R.RJordan, Advances in Organometallic Chemistry, vol.32 (1990), p.325-387 та X. Yang et al., Journal of the American Chemical Society, vol.116 (1994), p.10015, в яких надано на додаток до широкого опису рівня техніки ряд посилань на патенти в цій області.

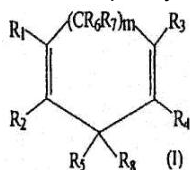
Активність катіонних металоценових каталітичних систем, однак, взагалі нижче значної для системи, що використовує метилалюмоксан. Крім того, відомі способи виготовлення вищезначених іонних активаторів на основі флуорарилборанів ускладнені незадовільним виходом, що подалі обмежує промислове використання катіонних каталізаторів. Інший недолік полягає у чутливості таких іонних активаторів до повітря та вологи, що робить їх переміщення та зберігання важкими.

Інший аспект вищезначених каталізаторів, як іонного типу, так і на основі MAO, що є не повністю задовільними, відноситься до їх поведінки при співполімеризації поліетилену з α -олефінами та/або дієнами з утворенням лінійного поліетилену чи олефінового еластомеру низької густини, знов внаслідок труднощі отримання співполімерів з достатньо високою молекулярною масою, придатних для широкого використання в промисловості. Фактично відома необхідність оперування з великою кількістю співмономеру для введення потрібної кількості у співполімер, а в результаті збільшення швидкості реакції переносу ланцюгів, що є конкуруючою з полімеризацією, та утворенням незадовільних молекулярних мас. Ці недоліки стають навіть більш критичними, ніж полімеризація при підвищених температурах, при яких реакція переносу ланцюгів є вже значною без співмономеру. Інші катіонні системи на основі металоценів та флуорарилалюмінатів описані в міжнародній патентній заявці WO 98/0715, в якій заявлено вищу каталітичну активність. Ці каталізатори, однак, є відносно складними для виготовлення та, зокрема, нестабільні відносно повітря та вологи, подібно тим, що містять боро-аніони, і які не можна легко пристосувати до неалкілованих металоценових комплексів.

Заявником було знайдено нову групу активаторів металоценових комплексів, придатних для створення високоактивних каталізаторів (спів)полімеризації α -олефінів, без вищевказаних недоліків. Це активатори на основі деяких екстенсивно флуорованих диненасичених циклічних сполук, вони дозволяють виготовити високоактивні каталізатори з низьким вмістом Алюмінію. Зокрема, їх можна виготовити в момент використання, починаючи з отриманих аналогічних відомим та відносно простими способами попередників, які стабільні на повітрі та до вологи, отже, вирішують проблему оперування, переміщення та зберігання.

Перший об'єкт винаходу тому відноситься до металоорганічної композиції, яку можна використовувати як активатор металоценового комплексу металу 4-ої групи для утворення каталізатору (спів)полімеризації α -олефінів, яка відрізняється тим, що включає продукт реакції між:

(A) флуорованою органічною сполукою, яка містить щонайменше один диненасичений цикл з 5 чи 6 атомів Карбону, що має формулу (I):



де: кожний R_i ($i=1-7$) є замісником диненасиченого циклу, який незалежно вибрано з групи, яка складається з Гідрогену, Флуору та флуорованої чи нефлуорованої, ароматичної чи аліфатичної вуглеводневої групи, що включає 1-20 атомів Карбону, і як варіант, об'єднана з іншою R_i з утворенням додаткового циклу, за умови, що щонайменше дві, а переважно, щонайменше три з замісників R_1 , R_2 , R_3 , R_4 або R_5 незалежно вибрані з групи, яка складається з: Флуору, або

флуорованого алкілу формули $-CF(R_9R_{10})$, де кожний з R_9 або R_{10} можуть бути будь-яким з

вищеозначених R_i , а щонайменше один з них є Флуором чи флуорованим алкілом щонайменше у позиції 1, чи флуорованим арилом Ar_F , який визначено нижче, чи флуорованим вінілом V_F , який визначено нижче, або флуорованого арилу Ar_F , заміщеного по ароматичному циклу щонайменше двома замісниками, вибраними з Флуору, визначеного вище $-CF(R_9R_{10})$, чи іншого Ar_F , або флуорованого вінілу V_F , заміщеного щонайменше в двох положеннях при подвійному зв'язку замісниками, вибраними з Флуору, визначеного вище $-CF(R_9R_{10})$, чи Ar_F , що визначені вище;
 R_8 - Гідроген, -OH, -SH, або разом з вказаним R_5 він утворює карбонільний оксиген;
 $m=0-1$;

(B) металоорганічною сполукою формули (II):



де M' - метал груп 2 чи 13 періодичної таблиці елементів, переважно Mg чи Al, краще Al, кожний R, незалежно, є вуглеводневим радикалом, переважно, алкілом з 1-10 атомами Карбону, кожний X - атом галогену, переважно, Хлор чи Бром,

p - валентність металу, 2 для 2-ої груп и та 3 - для 13-ої,

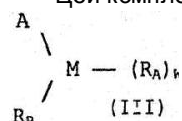
n - число в межах 1- p , переважно - p .

Другий об'єкт винаходу відноситься до композиції каталізатору, який активний при (спів)полімеризації α -олефінів, що включає такі компоненти у контакті один з одним:

вищевказану металоорганічну композицію,

металоценовий комплекс металу 4-ої групи періодичної таблиці елементів, який включає щонайменше один циклопентадієнільний аніон, що заміщений, як варіант, пентаапто(η^5)координований з вказаним металом.

Цей комплекс, переважно, має таку формулу (III):



де M - метал 4-ої групи, конкретно, Ti, Zr чи Hf;

кожний R_A - незалежно, відмінна від циклопентадієнільної чи заміщеної циклопентадієнільної зв'язана з металом аніонна група;

$w=1-2$, в залежності від валентності M 3 або 4;

A - аніонний ліганд, що має 5-30 атомів карбону і включає координоване з металом M η^5 -циклопентадієнільний цикл;

R_B незалежно від природи інших замісників може бути будь-яким з вищеозначеного для ліганду A та групи R_A , а також може бути об'єднаним з вказаною групою A через двовалентну органічну групу, що має 1-15 атомів карбону, з утворенням так званого місткового металоценового комплексу, інші можливі об'єкти винаходу стануть зрозумілими з нижченаведеного опису та прикладів.

Використаний термін «(спів)полімеризація α -олефінів» відноситься до гомополімеризації та співполімеризації α -олефінів з кожною такою чи іншою здатною до полімеризації ненасиченою сполукою етиленового ряду.

Металоорганічна композиція. Згідно з винаходом вищенаведена флуорована органічна сполука формули (I) характеризується наявністю в молекулі диненасиченого циклу, що має 5 чи 6 атомів Карбону, тобто, циклопентадієнільного або 1,2,4,6-циклогексадієнільного циклу, в залежності від величини m у формулі (I) 0 чи 1, відповідно. Сполуки формули (I) з $m=0$, однак, кращі з огляду на їх вищі активаційні можливості при полімеризації α -олефінів.

Кожний з R_1-R_7 , які є замісниками в цьому диненасиченому циклі може, коли взятий поодиноці, бути Гідрогеном, Флуором та ароматичною чи аліфатичною одновалентною вуглеводневою групою, як варіант, флуорованою. Типовими, але не обмежувальними прикладами груп R_1-R_7 є: Гідроген, Флуор, метил, трифлуоретил, етил, пентафлуоретил, 2,2,2-трифлуоретил, 1,1-дифлуоретил, гептафлуорізопропіл, 1,1-дифлуоргексил, перфлуорциклогексил, пентафлуорфеніл, о-, м- чи п-нонафлуордифеніл, 2,4,6-трифлуорфеніл, 2,4,5-трифлуорфеніл, 1,1-дифлуорбензил, гептафлуорбензил, пентафлуорпентилметил, 2,6-біс(трифлуорметил)феніл, 2,6-дифлуор-4-трифлуорметилфеніл тощо. Флуор, трифлуорметил, пентафлуорфеніл, о-, м- чи п-нонафлуордифеніл, є кращими флуорованими групами з огляду на їх високу активаційну здатність та комерційну доступність попередників сполук формули (I), заміщених цими групами.

Коли два чи більше R_1-R_7 об'єднані одна з одною з утворенням циклічної структури, що включає два атоми диненасиченого циклу формули (I), ці R_i ($i=1-7$) є формально двовалентними і можуть бути насиченими та ненасиченими або ароматичними циклами, сконденсованими з першим диненасиченим циклом, і мати, переважно, 5-8 атомів Карбону, а краще - бути ароматичним Циклом з 6 атомами. В цьому випадку сполуки формули (I) утворюють конденсовані ди- чи поліциклічні структури.

Згідно з кращим аспектом винаходу дві групи R_1 та R_2 , а як варіант, також дві групи R_3 та R_4 сполуки формули (I) з $m=1$ складаються з вищеописаних флуорованих вінільних груп, які поєднані одна з одною по другому ненасиченому Карбону, утворюючи один, або як варіант, два ароматичних цикли, що конденсовані з вказаним диненасиченим циклом. При цьому у згоді з необхідним для сполуки формули (I) утворюються, відповідно, індени чи флуорени (або відповідні гідроксі- чи тіоподібні з R_8 , яким є -OH чи -SH, відповідно), що заміщені по кожному ароматичному циклу щонайменше двома групами, вибраними з Флуору, флуорованих алкілу чи арилу.

Серед цих поліциклічних сполук особливо кращими, зокрема, є флуорени, особливо такі, що мають 6-8 атомів Флуору, розташованих, однак, на двох ароматичних циклах, а також відповідні гідроксі- чи тіоподібні.

Згідно з окремим втіленням компонент (A) металоорганічної композиції згідно з винаходом складається зі сполуки формули (I), в якій дві групи R_5 та R_8 разом представляють карбонільний атом Оксигену. Циклопентадієнони та циклогексадієнони з заміщеним Флуором чи визначеними вище флуорованими групами циклом включені тому в рамки формули (I).

Сполука формули (I) переважно включає 5-50 атомів Карбону та 5-25 атомів Флуору. Краще, коли

сполука є циклопентадієною сполукою ($m=0$), що має 9-40 атомів Карбону та 9-25 атомів Флуору.

Наприклад, сполуками формули (I) з $m=1$ є перфлуор-3-гідроксициклогекса-1,4-дієн, перфлуор-3-гідроксициклогекса-1,4-дієн, 1,2,3,4,5,6,6-гептафлуорциклогекса-1,4-дієн, 1,2,4,5-тетракіс(пентафлуорфеніл)циклогекса-1,4-дієн, 1,2,4,5-тетракіс(трифлуорметил)циклогекса-1,4-дієн, 1,2,4,5-тетракіс(пентафлуорфеніл)-3-гідроксициклогекса-1,4-дієн, 9,10-дгідроперфлуорантрацен, 9-гідрокси-9,10-дгідроперфлуорантрацен, 10,10-Н,Н-перфлуор-9-феніл-9,10-дгідроантрацен, 10,10-Н,Н-9-гідрокси-9-феніл-9,10-дгідроантрацен.

Типовими прикладами флуорованих сполук формули (I) з $m=0$ є флуоровані циклопентадієни з щонайменше трьома атомами Флуору на циклі, або циклопентадієни, заміщені трифлуорметилами. Включеними в рамки формули (I) є також похідні циклопентадієну, що конденсовані з одним чи більше екстенсивно флуорованими ароматичними циклами, як-то гексафлуорінден чи октафлуорфлуорен. Іншими прикладами сполук формули (I) є такі індени та флуорени з гідрогенованими ароматичними циклами, як 4,4,7,7-тетрафлуор-4,5,6,7-тетрагідроіндени з циклопентадієновим циклом, заміщеним щонайменше двома атомами Флуору чи двома пентафлуорфенілами, та 1,1,4,4,5,5,8,8-октафлуор-1,2,3,4,5,6,7,8-оіаагідрофлуорени та відповідні сполуки, заміщені в позиції 9 пентафлуорфенілом. На додаток до цих флуорованих вуглеводнів типовими прикладами сполук формули (I) є відповідні гідроксі- чи тіопохідні, з циклопентадієновим циклом, заміщеним групами -ОН чи -SH в насиченій позиції.

Згідно з кращим втіленням винаходу у сполуках формули (I) $m=0$, а R_5 вибирають з групи, яку складають Флуор, пентафлуорфеніл, нонафлуордифеніл, біс(трифлуорметил)феніл та трис(трифлуорметил)феніл.

Згідно з іншим втіленням винаходу 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорени, в яких R_6 - Гідроген чи гідроксил, а R_5 - Флуор, трифлуорметил, пентафлуорфеніл або біс(трифлуорметил)феніл є кращими як сполуки формули (I).

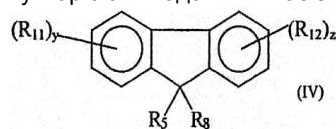
Наступні конкретні та необмежуючі приклади вказаних сполук формули (I) включають:

1,2,4-трифентафлуорфеніл)циклопентадієн,
1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієн,
1,2,4,5-тетракіс(пентафлуорфеніл)циклопентадієн,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(3,5-бістрифлуорметилфеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(пентафлуорфеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(нонафлуордифеніл)флуорен,
1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорен-9-он.

Суміші цих циклічних сполук формули (I) також придатні як компонент (A) металоорганічної композиції згідно з винаходом.

Деякі з цих сполук формули (I) відомі з літератури, а способи їх синтезу описані. Наприклад, пентафлуорциклопентадієн, октафлуорфлуорен, октафлуор-9-гідроксифлуорен, 9-пентафлуорфенілоктафлуорфлуорен, 2,3,4,5-тетракіс(трифлуорметил)циклопентадієн, 1,2,3,4,5-пентакіс(трифлуорметил)циклопентадієн, 1,4-біс(пентафлуорфеніл)циклопентадієн, 10,10-Н,Н-перфлуор-9-феніл-9,10-дгідроантрацен. За відомостями заявника використання цих та інших сполук формули (I), що невідомі, при створенні такої активаційної металоорганічної композиції, як об'єкт згідно з винаходом ніколи не було розкрито чи запропоновано.

Зокрема, флуоровані циклопентадієнові сполуки формули (I) та нижченаведеної формули (IV) є новими і утворюють подальший об'єкт винаходу:



де

R_5 та R_8 визначені для формули (I),

$y=1-4$,

$z=1-4$,

R_{11} та R_{12} є незалежними замісниками атомів Гідрогену відповідного ароматичного циклу в одній чи більше з 4-х придатних позицій, які вибрано з групи, що складається з Флуору та флуорованої чи нефлуорованої, ароматичної чи аліфатичної вуглеводневої групи, що включає 1-20 атомів Карбону, і вони, як варіант, об'єднані з іншим R_{11} чи R_{12} , відповідно, з утворенням іншого циклу,

за умови, що щонайменше 3, а переважно, щонайменше 4 з замісників R_5 , R_{11} або R_{12} незалежно вибрані з групи, яка складається з:

Флуору, або флуорованого алкілу формули $-CF(R_9R_{10})$, де кожний з R_9 або R_{10} можуть бути будь-яким з вищезначених R_i , щонайменше один з яких є Флуором чи флуорованим алкілом щонайменше у позиції 1, чи флуорованим арилом Ar_F , який визначено нижче, чи флуорованим вінілом V_F , який визначено нижче, або флуорованого арилу Ar_F , заміщеного по ароматичному циклу щонайменше двома замісниками, вибраними з Флуору, визначеного вище $-CF(R_9R_{10})$, чи іншого Ar_F , або

флуорованого вінілу V_F , заміщеного щонайменше в двох положеннях при подвійному зв'язку замісниками, вибраними з Флуору, $-CF(R_9R_{10})$, чи Ar_F , що визначені вище;

а на додаток, R_5 не є Н, а якщо R_8 - Н, то R_5 не є пентафлуорфенілом.

Згідно з кращим втіленням у сполуки формули (IV) всі вісім R_{11} та R_{12} є однаковими і є трифлуорметилами, а краще - Флуором.

Вищеописані сполуки формули (I), навіть нові, можна взагалі одержати пристосуванням для мети синтезу звичайних синтетичних способів органічної хімії, використовуючи конкретні попередники та відомі

реакції; які пересічний фахівець може визначити на основі будови потрібної сполуки. Приклади конкретних способів описані R. Filler et al., *Jornal of Organic Chemistry*, vol.45 (1980), p.1290, V.M. Vlasov et al., *Chemical Abstract*, реферативний огляд, vol.90 (1979) №90:86522q, J.B. Mark et al., *Jornal of the American Chemical Society*, vol.113 (1991), p.2709-2222, P.a.Deck et al., *Organometallics*, vol.15 (1996), p.5287-5291, V.M. Vlasov, *Jornal of Fluorine Chemistry*, vol.9 (1977), p.321-325.

За розробленим заявником способом октафлуор-9-гідроксифлуорени, заміщені в позиції 9 алкілом чи флуорованим арилом, можна отримати, починаючи з перфлуорфлуоренону, реакцією з еквівалентною кількістю (приблизно 1/1 за молями) похідного літію формули R_5Li (де R_5 - алкіл чи флуорований арил, що включає 1-20 атомів Карбону, переважно трифлуорметил, пентафлуоретил, пентафлуорфеніл та біс(трифлуорметил)феніл), у вуглеводневому розчиннику, переважно при температурі -50 – $+20^{\circ}C$, а потім гідролізом.

Відповідні октафлуорфлуорени можна отримати з гідроксипохідних реакцією бромовання гідроксильної групи придатним бромуючим засобом, як-то PBr_3 , як варіант, з подальшим відновленням цинком чи іншим відновником бромованої сполуки для отримання відповідного флуорованого вуглеводню. В конкретному випадку, коли $y=z=4$, R_{11} та R_{12} - Флуор, а R_5 у формулі (IV) -3,5-біс(трифлуорметил)феніл, згідно з цим способом синтезу нема необхідності у відновленні.

Компонент (B) складається в основному з алкільної сполуки металу 2 чи 13 груп періодичної таблиці, переважно Mg чи Al, переважно Al. Ця сполука може також включати на додаток до алкільної частини атом галогену, особливо Хлору. Необмежуваними прикладами цих сполук є: такі реактиви Грин'єра, як етилмагнійхлорид, октилмагнійхлорид та фенілмагнійхлорид, такі діалкілмагнії, як діетил-, дибутилмагній тощо, такі алкілалюмінії та алкілалюмінійгалогеніди, як тріетил-, тріізопропіл-, три-н-гексил-, три-н-октил-, ізопреніл-алюміній, діетилхлорид-, дибутилхлорид-, метил-сесквихлорид-, діізобутилхлорид-алюміній та хлорид ди-н-октилалюмінію, тріізопренілалюміній, або їх суміші. Багато з цих металоорганічних сполук фахівцям відомі, а деякі комерційно доступні.

Алкілалюмініями, що особливо придатні як компонент (B), є тріалкілалюмінії, для яких у формулі (II) $n=3$, а три алкіли є однаковими і мають 2-6 атомів Карбону, як-то тріетилалюміній, трибутилалюміній, три-н-гексилалюміній, тріізобутилалюміній, або їх суміші.

Ці алкілалюмінії є комерційними продуктами або в будь-якому разі їх можна одержати відомими способами синтезу металоорганічної хімії.

В активаційній металоорганічній композиції згідно з винаходом компоненти (A) та (B) присутні, переважно, у молярному співвідношенні (B)/(A) в межах 0,1-100. Було винайдено, що використання більших за 100 молярних співвідношень (B)/(A) не надає каталітичній системі будь-яких конкретних переваг, але є незручним, оскільки збільшує загальну кількість Алюмінію, що залишається в олефіновому полімері наприкінці полімеризації. Кращим молярним співвідношенням (B)/(A) є 1,0-10.

Звертаючись до кількості компоненту (B) для ефективного використання при виготовленні каталітичних систем згідно з винаходом, слід зауважити, що вона може сильно змінюватися, залежно від різних параметрів, спряжених з наступним застосуванням активаційної композиції згідно з винаходом. Зокрема, як це можна побачити далі, алкілалюмінії та алкілмагнії формули (II), особливо тріалкілалюмінії, можна використовувати, значно варіюючи, також для підтримки активації металоценового комплексу формули (III), коли R_d не є алкілом чи арилом, або, відповідно вже відомому фахівцям (наприклад, у *Jornal of Polymer Science*, part A, vol.32 (1994), p.2387-2393), як «прибиральник» для гарантії видалення чи дезактивації отруйних забруднень каталітичної системи, що можуть бути присутніми в реакторі чи полімеризаційному розчиннику та самих мономерів. Порції компоненту (B), що використані на різних етапах виготовлення каталізатору та полімеризації роблять вклад у визначення загальної кількості металу груп 2 чи 13, особливо, Алюмінію чи Магнію, що містяться в олефіновому полімері наприкінці полімеризації, і представляють критичний параметр, який звичайно повинен бути настільки можливо низьким, для одержання полімеру з потрібними діелектричними властивостями для застосування як ізолятору та для попередження забруднення харчових продуктів.

На додаток, як детальніше описано далі, при утворенні каталітичної композиції згідно з винаходом (активаційна металоорганічна композиція + металоценовий комплекс), можливо попередньо активувати хлорований металоценовий комплекс, наприклад, алкілалюмінієм, перед контактом з його діючою активаційною композицією, та одночасно привести три сполуки формул (I), (II) та (III), відповідно, у контакт одна з одною у придатному співвідношенні. В цьому випадку компонент (B) формули (II) зручно дозувати в більшій кількості, якщо металоценовий комплекс є хлорованим, і в меншій кількості, якщо металоценовий комплекс є алкілованим.

Згідно з винаходом кількість вказаного компоненту (B) у співвідношенні з компонентом (A), що конкретизована в даному описі та формулі винаходу, не включає алкілметал формули (II), звичайно, тріалкілалюміній, що як варіант, використано як «прибиральник», який звичайно вводять у кінцевому етапі виготовлення в реакторі полімеризації, в концентрації 0,5-1ммоль/л з огляду на об'єм полімеризаційної суміші.

Активаційну металоорганічну композицію згідно з винаходом переважно виготовляють в придатному вуглеводневому розчиннику в інертній атмосфері, звичайно, атмосфері аргону, сполученням компонентів (A) та (B) у потрібному співвідношенні. Реакція між двома компонентами відбувається швидко в широких температурних межах. Два компоненти (A) та (B) можна також сполучити один з одним у присутності металоценового комплексу формули (III) для створення каталітичної композиції згідно з винаходом в одну стадію.

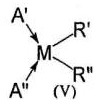
Каталітична композиція. Металоценовий комплекс формули (III), який утворює компонент (ii) каталітичної композиції згідно з винаходом може включати як один тільки циклопентадієнільний ліганд A, так і два циклопентадієнільних ліганди, в яких R_8 має це значення.

В будь-якому випадку нециклопентадієнільні ліганди R_d та R_v переважно вибирають з гібридних, галогенідних, краще хлоридних чи бромідних аніонів, вуглеводневих чи галогенованих вуглеводневих радикалів, що мають 1-30 атомів Карбону, переважно 1-20 атомів, що відмінні від циклопентадієнільних, фосфонатних, сульфонатних чи карбонатних груп, алкільних, алкоксильних чи карбоксильних груп, що

мають 1-20 атомів Карбону, переважно 1-10 атомів, амідної групи, органічної групи, що має 1-20 атомів Карбону, переважно 1-10 атомів, що приєднана до металу М амідним атомом Нітрогену, органічної групи, що має 1-20 атомів Карбону, переважно 1-10 атомів, що приєднана до металу М атомом Силіцію.

Комплекси формули (III), в яких R_B відрізняється від циклопентадієнілу, відомі фахівцям як моноциклопентадієнільні комплекси. Особливою групою цих комплексів є так звані «напружені металоцени», в яких група R_B , переважно алкільна, алкілсилільна чи алкіламідна, зв'язана містком з одиничною циклопентадієнільною групою комплексу. Ці комплекси описані, наприклад, в опублікованих патентних заявках EP-A 420436, EP-A 418044, EP-A 416815.

Комплекси металів групи 4, що включають два циклопентадієнільні ліганди, що згідно з винаходом придатні як компонент (ii), представлені, наприклад, формулою (V):



де:

М - метал, що вибрано з титану, цирконію чи гафнію;

Кожний з A' та A'' , незалежно - органічна група, що містить η^5 -циклопентадієнільний цикл аніонної природи, скоординований з металом М;

Кожний з R' та R'' , незалежно - група аніонної природи, приєднана σ -зв'язком до металу М, яку переважно вибрано з гідридної, галогенідної, (C_1-C_{20}) -алкільної чи арильної, (C_3-C_{20}) -алкілсилільної, (C_5-C_{20}) -циклоалкільної, (C_6-C_{20}) -арильної чи ариалкільної, (C_1-C_{20}) -алкоксильної чи тіоалкоксильної, (C_2-C_{20}) -карбоксильної чи карбаматної, (C_2-C_{20}) -діалкіламідної та (C_4-C_{20}) -алкілсиліламідної.

Зокрема, згідно з винаходом групи R' та R'' формули (V), кожна незалежно - група аніонної природи, приєднана σ -зв'язком до металу М. Типовими прикладами груп R' та R'' є гідридна, галогенідна, краще хлоридна чи бромідна, лінійний чи розгалужений алкіл, як-то метил, етил, бутил, ізопропіл, ізоаміл, октил, бензил, алкілсиліл, наприклад, триметилсиліл, тріетилсиліл, трибутилсиліл, такий циклоалкіл, як циклопентил, циклогексил, 4-метилциклогексил, такий арил, як феніл чи толуїл, алкоксил чи тіоалкоксил, як-то метоксил, етоксил, ізо- чи втор-бутоксил, етилсульфід, така карбоксилатна група, як ацетатна, трифлуорацетатна, пропіонатна, бутиратна, півалатна, стеаратна, бензоатна, або також така діалкіламідна група, як діетиламідна, дибутиламідна, або алкілсиліламідна група, як-то біс(триметилсиліл)амідна чи етилтриметилсиліламідна. Групи R' та R'' можуть бути також хімічно приєднаними одна до одної та утворювати цикл, що має 4-7 відмінних від гідрогенових атомів і включає також метал М. Типовими прикладами цього є такі двовалентні аніонні групи, як триметиленова чи тетраметиленова, або етилендіоксильна. Кращими з огляду на доступність та легкість виготовлення комплексу з ними є такі групи R' та R'' , як хлоридна, метил та етил.

Згідно з винаходом кожна група аніонної природи A у формулі (iii) та A' чи A'' у формулі (V) містять η^5 -циклопентадієнільний цикл, скоординований з металом М, який формально походить з молекули заміщеного чи незаміщеного циклопентадієну, з якої видалений іон H^+ . Структура молекули та типові електронна та координаційна конфігурації металоценового комплексу титану, цирконію чи гафнію, що включає, звичайно, дві η^5 -циклопентадієнільні групи, широко описані в літературі і відомі фахівцям в цій області.

За більш загальним втіленням винаходу двовалентна органічна група, що переважно має 1-20 атомів Карбону та, як варіант, також один чи більше гетероатомів, вибраних з Силіцію, Германію, та галогенів, може бути приєднаною до будь-якого з атомів Карбону циклопентадієнільного циклу груп A' чи A'' формули (V), відповідно (за умови, що приєднувальна валентність є придатною).

Кращі групи A' чи A'' є відомими циклопентадієнільними, інденильними чи флуоренільними та їх гомологами, в яких один чи більше атомів молекулярного скелету (включаючи чи ні циклопентадієнільний цикл), заміщені радикалами, що вибрані з такої групи, як галогенідна, краще хлоридна чи бромідна, лінійний чи розгалужений алкіл, що має 1-10 атомів Карбону, як варіант, галогенований, як-то метил, трифлуорметил, етил, бутил, ізопропіл, ізоаміл, октил, децил, бензил, алкілсиліл, наприклад, триметилсиліл, тріетилсиліл, трибутилсиліл, такий циклоалкіл, як циклопентил, циклогексил, 4-метилциклогексил, такий арил, що має 6-10 атомів Карбону, як варіант, галогенований, як феніл, пентафлуорфеніл чи толуїл, алкоксил чи тіоалкоксил, як-то метоксил, етоксил, ізо- чи втор-бутоксил, етилсульфід, така карбоксилатна група, як ацетатна, трифлуорацетатна, пропіонатна, бутиратна, півалатна, стеаратна, бензоатна, або також така діалкіламідна група, як діетиламідна, дибутиламідна, або алкілсиліламідна група, як-то біс(триметилсиліл)амідна чи етилтриметилсиліламідна. Ці групи A' чи A'' можуть також включати кілька конденсованих ароматичних циклів, як наприклад, у випадку 4,5-бензоінденілу. Особливо кращими групами A' чи A'' є циклопентадієнільна, інденильна, 4,5,6,7-тетрагідроінденільна, флуоренільна, азуленільна та відповідні заміщені метилом групи.

Типовими прикладами комплексів формул (III) та/або (V), придатних згідно з винаходом є наведені нижче сполуки, які, втім, не обмежують рамок винаходу.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$;	$[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)(\text{Nbu}^i)]\text{TiCl}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiClMe}$;	$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiMe}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_3$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{TiCl}$;	$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiCl}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OCOPh})_2$;
$[\eta^5\text{-}(3,5\text{-CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TiCl}_2$;	$(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OCOMe})_3$;	$[\text{o-Xen}-(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{TiCl}_2$;
$(\eta^5\text{-Ind})\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$;	$[\eta^5\text{-(4-CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{TiCl}_2$;
$[\eta^5\text{-}1,3\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{Ti}(\text{OCOMe})_2$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_2$;
$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-}1\text{-(4-CF}_3\text{Bz)Ind})_2]\text{TiMe}_2$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{OCOPh})_3$;
$[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^5\text{-Flu})\text{TiCl}_2$;	$\text{o-Bzn}[1\text{-(3-Me-}\eta^5\text{-Ind})_2]\text{TiCl}_2$;
$\text{o-Bzn}[1\text{-(4,7-Me}_2\text{)-}\eta^5\text{-Ind}]_2\text{TiBz}_2$;	$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
$\text{o-Bzn}[1\text{-}\eta^5\text{-THInd}]_2\text{TiCl}_2$;	$[\text{Ph}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;
$(\eta^5\text{-THInd})_2\text{ZrCl}_2$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$;
$\text{o-Bzn}[1\text{-(4,7-Me}_2\text{)-}\eta^5\text{-Ind}]_2\text{TiBr}_2$;	$(\eta^5\text{-Ind})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3$;
$[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrMe}_2$;	$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-THInd})_2]\text{ZrCl}_2$;
$(\eta^5\text{-Ind})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)$;	$[\text{Pr}^i(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)$;	$[\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-Ind})_2]\text{HfCl}_2$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_3$;	$\text{o-Bzn}[1\text{-(4,7-Me}_2\text{)-}\eta^5\text{-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$;
$[\text{o-Xen}-(\eta^5\text{-Ind})_2\text{ZrCl}_2$;	$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}(\text{OCOPh})_3$;
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrBz}_2$;	$[1,2\text{-en}(\eta^5\text{-}1\text{-(2,4-(CF}_3)_2\text{Bz)Ind})_2]\text{ZrCl}_2$;



У вищевказаних формулах прийняті такі скорочення: Me - метил, Et - етил, Bu_t - трет-бутил, Bz - бензил, Pr_i - 2,2-ізопропіліден, Ind - інденіл, THInd - 4,5,6,7-тетрагідроінденіл, Flu - флуореніл, 1,2-en - 1,2-етиліден, Ph₂Si - дифенілсилілен, Me₂Si - диметилсилілен, o-Xen - o-ксилен, o-Bzn - o-бензиліден.

Каталітична композиція згідно з винаходом включає вищевказані компоненти (i) та (ii), і її отримують їх сполученням. Вибір металоценового компоненту (ii) може у кожному випадку зробити фахівець в цій області на основі оптимізаційного критерію та промислового призначення з огляду на конкретні характеристики металоценових комплексів по відношенню до різних параметрів процесу полімеризації, які отримують.

У рамках винаходу також включено каталітичні композиції, що включають два чи більше комплексів формул (III) чи (V) у суміші одного з одним. Каталітичні композиції згідно з винаходом, що базуються на сумішах металоценових комплексів з різною поведінкою при каталізі, наприклад, можуть мати переваги при полімеризації, коли потрібний ширший розподіл молекулярної маси отримуваних так поліолефінів.

Коли металоценовий комплекс формули (III) не включає таких достатньо реактивних груп R_A, як наприклад, алкіл чи арил, згідно з винаходом краще додавати до його каталітичної композиції достатню кількість металоорганічної сполуки формули (II), здатної також діяти як засіб алкілювання вказаного комплексу формули (III). Сполуку формули (II), переважно алкілалюміній, можна додавати до металоценового комплексу як окрему порцію для утворення компоненту (ii) каталітичної композиції у співвідношенні M'/M в межах 1-10, використовуючи відмінні порції для утворення активаційної металоорганічної композиції (i), відповідно описаному вище.

Інакше, суцільну сполуку формули (II), що також включає алкілувальну частину металоценового комплексу, можна ввести в контакт з флуорованою сполукою формули (I) або з металоценовим комплексом формули (III), а отриманий так продукт реагує зі змішаним компонентом для утворення каталітичної композиції згідно з винаходом.

Згідно з подальшим аспектом винаходу з метою виробити тверді компоненти для створення каталізатору полімеризації олефінів, наприклад, для використання при полімеризації в газовій фазі, вищевказані комплекси можна також закріпити на інертній твердій речовині, що переважно складається з оксидів Si та/або Al, як наприклад діоксиду Силіцію, оксиду Алюмінію чи алюмосилікатів, але, за необхідністю, також і полімерної природи, як-то функціоналізовані для цього відомі полістироли. Для закріплення цих каталізаторів можна застосувати відомі способи, що звичайно включають контакт у придатному рідкому середовищі носію, як варіант, активованого нагрівом вище 200°C, та одним чи обома з компонентів (i) та (ii) каталізатору згідно з винаходом. Для підтримки обох компонентів згідно з винаходом нема необхідності, оскільки на поверхні носію може бути присутнім тільки металоорганічний комплекс формули (III), або активаційна композиція, яка утворює компонент (i). В останньому випадку компонент, якого не вистачає на поверхні, далі вводять у контакт з закріпленим компонентом тоді, коли створюють

каталітичну активність для полімеризації.

У рамки винаходу також включені комплекси та каталітичні композиції на їх основі, що закріплені на твердій фазі засобами функціоналізації останньої та утворення ковалентного зв'язку між твердою фазою та металоценовим комплексом, включеним в попередню формулу (III).

Крім двох компонентів (i) та (ii) для створення каталітичної системи, придатної для задовільного специфічного виходу, як варіант, можна додати до каталітичної композиції згідно з винаходом одну чи більше добавок чи компонентів, відповідно відомому зі звичайної практики полімеризації олефінів. Отримані так каталітичні системи повинні бути розглянутими як такі, що включені в рамки винаходу. Добавки чи компоненти, які можна включити у препарат та/або композицію каталізатору згідно з винаходом, є інертними розчинниками, як наприклад, аліфатичними чи ароматичними вуглеводнями, слабо координованими добавками, вибраними, наприклад, з нездатних до полімеризації олефінів або окремих флуорованих етерів, такими галогенуючими засобами, як галогеніди Силіцію, галогенованими вуглеводнями, переважно хлорованими, тощо, та знов усіма іншими можливими компонентами, що звичайно використовують в техніці для виготовлення традиційних гомогенних каталізаторів металоценового типу для (спів)полімеризації α -олефінів.

Компоненти (i) та (ii) утворюють каталітичну композицію згідно з винаходом при контакті один з одним, переважно в інертному розріджувачі та при температурах в межах від кімнатної до вибраної для полімеризації, яка для деяких процесів може досягати 150°C чи вище, та часі контакту від 10с до 1 години, переважно 1-30 хвилин. Інертними розріджувачами, придатними для цього, є наприклад, рідкі при кімнатній температурі аліфатичні та ароматичні вуглеводні.

Відносні кількості обох компонентів представленої каталітичної композиції вибирають так, щоб молярне співвідношення $A/(M)$, де (M) - число молей металоценового комплексу формули (III), а (A) - число молей флуорованої сполуки формули (I), знаходилося б в межах 0,5-50, переважно - 1-10. Для більшого за 50 співвідношення нема суттєвих змін в отриманих в процесі полімеризації результатах.

Систематичні спостереження свідчать, що каталітична композиція згідно з винаходом має характерну форму ультрафіолетового спектру з піком при найвищій довжині хвилі, звичайно, при щонайменше 50nm, з огляду на характеристичний пік, який спостерігають в ультрафіолетових спектрах звичайних іонних металоценових каталізаторів, отриманих з використанням відомих активаторів на основі тетракіс(пентафлуорфеніл)боранів, скомбінованих з такими металоценовими комплексами.

Фігури 1 та 2 представленої патентної заявки ілюстративно представляють ультрафіолетові спектри (поглинання різних каталітичних композицій, отриманих контактом та реакцією при кімнатній температурі в толуолі як розчиннику, для таких компонентів.

Фіг.1

- (a) 1,2-етиленбіс(4,5,6,7-тетрагідроінденіл)цирконійдиметил/MAO (постачальник Witco) ($Al/Zr = 2000$);
- (b) 1,2-етиленбіс(4,5,6,7-тетрагідроінденіл)цирконійдиметил/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$ ($B/Zr = 1/1$);
- (c) 1,2-етиленбіс(4,5,6,7-тетрагідроінденіл)цирконійдиметил/1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорен/TIBAL ($Zr/флуорен/Al = 1/1/0,33$);
- (d) 1,2-етиленбіс(4,5,6,7-тетрагідроінденіл)цирконійдиметил/1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорен/TIBAL ($Zr/флуорен/Al = 1/1/0,33$);

Фіг.2

- (e) (пентаметил)циклопентадієнілтитантрихлорид/TIBAL/ $B(C_6F_5)_4CPh_3$ ($Al/B/Zr = 50/1/1$);
- (f) (пентаметил)циклопентадієнілтитантрихлорид/MAO ($Al/Zr = 250$);
- (d) (пентаметил)циклопентадієнілтитантрихлорид/TIBAL/1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорен ($Zr/флуорен/Al = 1/1/50$);

В ультрафіолетових спектрах на фігурах 1 та 2 можна ясно відмити піки абсорбції при 630, 640 та 920nm кривих (c), (d) та (f), відповідно, що відносяться до каталітичної композиції згідно з винаходом. Ці піки менші при значно вищих довжинах хвиль, ніж піки для традиційних композицій на основі відповідних металоценів, активованих MAO чи $(C_6F_5)_4CPh_3$.

Каталітичну композицію згідно з винаходом можна в основному використовувати з чудовими результатами в усіх відомих процесах (спів)полімеризації α -олефінів, як безперервних, так і окремими партіями, в одну чи більше стадій, як наприклад, процеси при низькому (0,1-1,0МПа), середньому (1,0-10МПа) чи високому (10-100МПа) тиску, при температурах 20-240°C, як варіант, у присутності інертного розріджувачу. Як регулятор молекулярної маси зручно використовувати водень. Типовими α -олефінами, які можна (спів)полімеризувати з каталізаторами згідно з винаходом, є ненасичені аліфатичні вуглеводні, що мають 2-30 атомів карбону, лінійні чи розгалужені, заміщені, як варіант, одним чи більше атомами такого галогену, як Флуор чи Хлор, чиї молекули включають щонайменше одну первинну ненасичену групу ($-CH=CH_2$). Ці ненасичені вуглеводні можуть також включати циклічні групи та/або одне чи більше додаткових $C=C$ кінцевих чи внутрішніх ненасичень, спряжених чи неспряжених з вказаними первинною ненасиченою групою. Приклади таких α -олефінів включають етилен, пропілен, 1-бутен, 4-метилпент-1-ен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-октадецен, 1,4-гексадієн, 1,3-бутадієн, етилідєн-норборнен. Особливо підходящим для гомополімеризації з отриманням високочистісного поліетилену високої густини, а також співполімеризації з одним чи більше іншими α -олефінами чи неспряженими дієнами для отримання поліетилену низької густини (під назвою LLDPE або VLDPE), або насичених (наприклад, EPR) чи ненасичених (наприклад, EPDM) олефінових каучуків, є етилен.

Ці процеси можна здійснювати у розчині або суспензії у рідкому розріджувачі, який звичайно складається з насичених аліфатичних чи циклоаліфатичних вуглеводнів, що мають 3-8 атомів карбону, але можуть також складатися з таких мономерів, як наприклад, у відомих процесах (спів)полімеризації етилену та пропілену у рідкому пропілені. Кількість уведеного в полімеризаційну суміш каталізатору вибирають, переважно, так, щоб концентрація металу M була в межах 10^{-5} - 10^{-9} моль/л.

Інакше, полімеризацію можна провести в газовій фазі, наприклад, у реакторі з киплячим шаром, звичайно при тиску 0,5-50МПа, а температурах 50-150°C.

Згідно з окремим аспектом винаходу каталітичну композицію для (спів)полімеризації α -олефінів

виготовляють окремо (створюють попередньо) контактуванням компонентів (i) та (ii), а потім введенням у полімеризаційне середовище. Каталітичну композицію можна вводити у реактор полімеризації α -олефінів першою, а далі суміш реагентів з вмістом олефіну чи суміші олефінів для полімеризації, або каталітичну композицію можна вводити у реактор, що вже заповнений сумішшю реагентів, а також суміш реагентів та каталітичну композицію можна вводити у реактор одночасно у звичайних безперервних процесах.

Інакше, три компоненти, що відповідають сполукам формул (I), (II) та (III), відповідно, можна вводити у контакт одна з одною та здійснювати їх взаємодію одночасно, у придатному співвідношенні, а отриману так каталітичну композицію вводити у полімеризаційне середовище.

Згідно з іншим аспектом винаходу каталізатор створюють на місці, наприклад, введенням окремо раніше виготовлених компонентів (i) та (ii) у полімеризаційний реактор, що містить попередньо вибраний олефіновий мономер.

Відповідно до різних способів, які однак уведено в рамки винаходу, флуорована циклопентадієнільна сполука (A), металоценовий комплекс (ii) та придатна кількість алкілалюмінію (B) (достатня для здійснення функції утворення активатора, та за необхідністю, алкілування металоценового комплексу), можуть бути введені у полімеризаційне середовище, створюючи, таким чином, на місці каталізатор полімеризації з вищевказаних вихідних компонентів.

Каталізатори згідно з винаходом можна використовувати з чудовими результатами при полімеризації етилену з одержанням лінійного поліетилену та співполімеризації етилену з пропіленом чи вищими α -олефінами, що мають переважно 4-10 атомів карбону з одержанням співполімерів, що мають різні характеристики відносно конкретних умов полімеризації, кількості та структури її α -олефіну. Наприклад, можна отримати лінійний поліетилен з густиною 0,880-0,940 та молекулярною масою 10000-2000000. α -олефінами, що переважно використовують як співполімери етилену у виробництві лінійного поліетилену низької чи середньої густини (під назвою ULDPE, VLDPE або LLDPE, відповідно густини), є пропілен, 1-бутен, 1-гексен та 1-октен.

Каталітичну композицію згідно з винаходом можна також придатно використовувати у процесах співполімеризації етилену з пропіленом з отриманням насичених еластомерних співполімерів, які можна вулканізувати, наприклад, пероксидами, і які надзвичайно стабільні відносно старіння та руйнування, або у трет-полімеризації етилену, пропілену та неспряженого дієну, що має 5-20 атомів карбону, з утворенням вулканізованих каучуків типу EPDM. Для останнього процесу було виявлено, що каталізатор згідно з винаходом дозволяє утворитися в умовах полімеризації полімерам з особливо високою дієною та середньою молекулярною масою.

Переважно, неспряженими дієнами для цього є, наприклад, 1,4-гексادیєн та 1,6-октадієн, 5-метил-1,4-гексادیєн, 3,7-диметил-1,6-октадієн, 1,4-циклогексادیєн, 1,5-циклооктадієн, 5-метилен-2-норборнен, етиліден-норборнен (ENB) та їх суміші.

У випадку трет-полімерів EPDM придатна кількість дієнового мономеру не перевищує 15% за масою, складаючи, переважно, 2-10% за масою. З іншого боку, придатний вміст пропілену складає 20-30% за масою.

Каталітичну композицію згідно з винаходом можна також використовувати у процесах гомополімеризації та співполімеризації α -олефінів, що відрізняються від етилену, в умовах, що в техніці, звичайно пристосовані до відповідних процесів полімеризації з відомими каталізаторами на основі металоценів, з отриманням з чудовим виходом атактичних, ізотактичних та синдіотактичних полімерів в залежності від структури та геометрії активаційного металоценового комплексу. Придатними для цього α -олефінами є ті, що мають 3-20 атомів карбону, переважно 3-10 атомів, і як варіант, заміщені атомами галогену чи ароматичними ядрами, наприклад, пропілен, 1-бутен, 4-метилпент-1-ен, 1-гексен, 1-децен та стирол.

Далі винахід ілюстровано прикладами, що є чисто ілюстративними і ніяк не обмежують рамок винаходу.

При втіленні ілюстративних прикладів винаходу використовували наступні аналітичні та характеристичні способи.

^1H -ЯМР та ^{19}F -ЯМР спектроскопію використовували для характеристики молекулярної структури активаторів, комплексів та олефінових полімерів на ЯМР-спектрометрі Bruker MSL-300, використовуючи як розчинник CDCl_3 , якщо не вказано інше.

УФ-спектроскопію каталітичних композицій проводили в толуольному розчині на спектрометрі Perkin-Elmer LAMBDA-20.

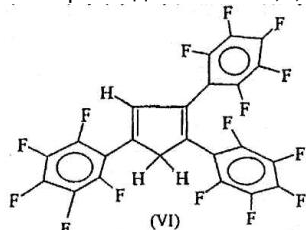
Гель-проникну хроматографію (GPC) для визначення середніх молекулярних мас олефінових полімерів M_n та M_w та відносного розподілу MWD здійснювали на хроматографі WATERS 150-CV з диференційним рефрактометром Waters як детектором, елюючи 1,2,4-трихлорбензолом (стабілізованим Santonox) при 135°C . Набір колонок μ -Styragel HT (Waters), три з яких мали пори розміром 10^2 , 10^3 та 10^4 нм, відповідно, а дві - розміром 10^5 нм, встановлена швидкість потоку елюенту 1 мл/хв. Дані були отримані і оброблені за програмним забезпеченням Maxima 820, версія 3,30 (Millipore), розрахунки числової (M_n) та масової (M_w) середніх молекулярних мас здійснювали за допомогою універсального калібрування вибором стандартів для калібрування з полістиролу з молекулярними масами в межах 6500000-2000.

Калориметрію DSC для визначення точки плавлення T_f та точки кристалізації T_c олефінових полімерів, а також відповідних ентальпій ΔH_f та точки кристалізації ДНС проводили на диференційному калориметрі Perkin-Elmer. Калориметричні криві отримані нагріванням або охолодженням полімерного зразка зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хвил}$. Точки плавлення та кристалізації визначали вторинним скануванням отриманої кривої при нагріванні або охолодженні, відповідно, після піддавання зразка першому циклу нагрівання або охолодження при $10^\circ\text{C}/\text{хвил}$.

Використані в прикладах реагенти та розчинники є чистими комерційними продуктами, якщо не вказано інше. Перед використанням розчинники сушили або переганяли звичайними способами.

Якщо не вказано інше, усі реакції синтезу та попередні операції полімеризаційного процесу, а також зберігання та застосування металоорганічних сполук проводили в інертній атмосфері азоту чи аргону залежно від необхідності.

Приклад 1 Синтез 1,2,4-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну (VI)

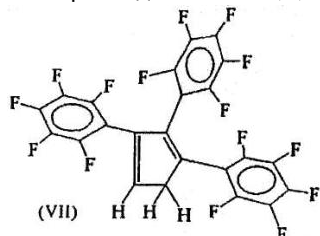


2,6г (0,039моль) циклопентадієну протягом приблизно 30 хвилин додали до 100мл безводного ТГФ з вмістом 1,61г (0,035моль) 50% дисперсії металічного натрію в парафіні, підтримуючи температуру 20-25°C і перемішуючи суміш в інертній атмосфері. Коли закінчилося виділення водню, ввели 3,05г (0,070моль) 55% дисперсії NaH в парафін разом з 65г (0,35моль) C₆F₆ та гріли суміш під зворотним холодильником протягом 70 годин, після цього розчинник відганяли під вакуумом при 30-40°C і залишок тричі промивали по 100мл петролейного ефіру, інтенсивно перемішуючи, далі розчиняли його в 50мл етилового етеру і додавали 50мл води, а потім 250мл петролейного ефіру. Ефірну фазу відділяли, фільтрували через шар силікагелю в 5см і сушили. До напівтвердого залишку додали 50мл петролейного ефіру і відокремили твердий продукт фільтруванням. Отриману тверду речовину кристалізували з гарячого гептану та обезбарвлювали вугіллям. Після фільтрування та сушки отримали 1,2г потрібного продукту як білу кристалічну речовину.

¹H-ЯМР 4,13 1/млн (s, 2H), 7,31 1/млн (s, 1H).

¹⁹F-ЯМР -140,3 1/млн (m, 4F), -140,7 1/млн (m, 2F), -153,3 1/млн (t, 1F), -153,8 1/млн (t, 1F), -154,4 1/млн (t, 1F), -160,9 1/млн (квінтет, 4F), -152,0 1/млн (t, 2F).

Приклад 2 Синтез 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну (VII)

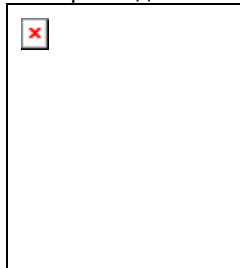


0,2г 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну отримали як білу кристалічну речовину з маточнику від кристалізації 1,2,4-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, отриманого в попередньому прикладі 1, після концентрування та розділення на колонці з силікагелем (елюент - петролейний ефір).

¹H-ЯМР 3,84 1/млн (d, 2H), 6,98 1/млн (t, 1H).

¹⁹F-ЯМР -140,38 1/млн (m, 4F), -140,8 1/млн (m, 2F), -151,8 1/млн (t, 1F), -152,9 1/млн (t, 1F), -153 1/млн (t, 1F), -160 1/млн (m, 6F).

Приклад 3 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену (VIII)

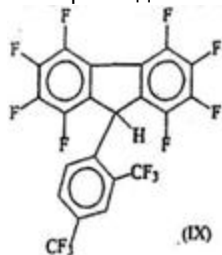


7мл 2,5М бутиллітію додали краплями до 100мл безводного етилового етеру з вмістом 5г (0,017моль) 2,4-біс(трифлуорметил)бромбензолу, охолодженого до -75°C. Через 1 годину одною порцією додали 3г (0,009моль) 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, виготовленого способом з публікації J. Chem. Soc, (C)", 2394 (1968). Суміш перемішували протягом 1 години, потім гідролізували водою, відділяли етерну фазу, сушили сульфатом натрію та висушували. Отримали 2,55г потрібного продукту (вихід 52,64% відносно октафлуорфлуорену).

¹H-ЯМР 8,8 1/млн (d, 1H), 8,0 1/млн (d, 1H), 7,9 1/млн (s, 1H), 3,0 1/млн (s, 1H).

¹⁹F-ЯМР -58,2 1/млн (s, 3F), -63,2 1/млн (s, 3F), -133,3 1/млн (s, 2F), -143,2 1/млн (d, 2F), -152,0 1/млн (t, 2F).

Приклад 4 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену (IX)



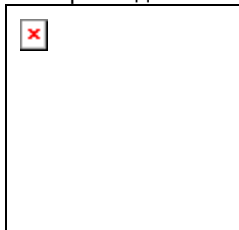
0,95г (0,0017моль) отриманого в прикладі 3 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену гріли при 110-120°C з 10мл (0,105моль) PBr₃ протягом 40 хвилин, гідролізували реакційну масу льодом, екстрагували етиловим етером, промивали екстракт 10% водним розчином гідрокарбонату натрію, сушили сульфатом натрію, фільтрували і сушили етерний розчин.

Залишок очищали хроматографією на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром і висушували чисті фракції. Отримали 0,61г білого кристалічного продукту.

^1H -ЯМР 8,05 1/млн (s, 1H), 7,6 1/млн (d, 1H), 6,7 1/млн (d, 1H), 5,86 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -58,3 1/млн (s, 3F), -63,2 1/млн (s, 3F), -133,9 1/млн (d, 2F), -140,9 1/млн (d, 2F), -152,3 1/млн (t, 4F).

Приклад 5 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(3,5-бістрифлуорметилфеніл)флуорену (X)

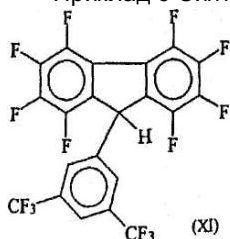


4мл 1,6М бутиллітію додали в інертній атмосфері до 100мл ефірного розчину 2г (0,0068моль) 3,5-біс(трифлуорметил)бромбензолу, охолодженого до -75°C . Через 1 годину перемішування одною порцією додали 1г (0,003моль) 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, виготовленого способом з публікації R.D. Chambers and D.J. Spring, J. Chem. Soc. (C)'', 2394 (1968). Суміш перемішували протягом 1 години, потім гідролізували водою, відділяли етерну фазу, сушили сульфатом натрію, фільтрували та висушували. Отримали 2,1г жовтого продукту. 1,6г чистого продукту (вихід 99%) отримали розділенням на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром/ацетоном (90/10).

^1H -ЯМР 7,87 1/млн (s, 1H), 7,84 1/млн (s, 2H), 3,2 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -58,2 1/млн (s, 3F), -62,9 1/млн (s, 6F), -132,6 1/млн (s, 2F), -142,1 1/млн (s, 2F), -149,3 1/млн (s, 2F), -150,5 1/млн (t, 2F).

Приклад 6 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(3,5-бістрифлуорметилфеніл)флуорену (XI)

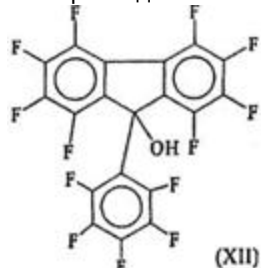


1,076г (0,002моль) отриманого в прикладі 5 продукту (X) гріли при 110°C з 10мл (0,105моль) PBr_3 протягом 40 хвилин, гідролізували реакційну масу льодом, екстрагували етиловим етером, промивали екстракт 10% водним розчином гідрокарбонату натрію, сушили сульфатом натрію, фільтрували і сушили етерний розчин. Залишок розчиняли в 20мл оцтової кислоти та додавали 1г порошку цинку. Суміш перемішували протягом 1 години при кімнатній температурі, гідролізували водою та екстрагували етиловим етером, етерний екстракт нейтралізували 10% водним розчином гідрокарбонату натрію, сушили сульфатом натрію, фільтрували і сушили. Залишок очищали хроматографією на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром і висушували чисті фракції. Отримали 0,8г чистого продукту (вихід 99%).

^1H -ЯМР 7,84 1/млн (s, 1H), 7,53 1/млн (s, 2H), 5,57 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -63 1/млн (s, 6F), -133,5 1/млн (s, 2F), -141,2 1/млн (d, 2F), -151,9 1/млн (d, 2F), -152,2 1/млн (t, 2F).

Приклад 7 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(пентафлуорфеніл)флуорену (XII)

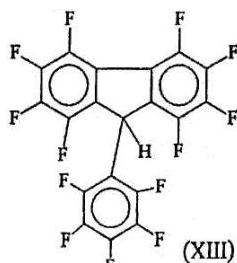


3мл 1,6М бутиллітію додали краплями протягом 15 хвилин до 120мл безводного ефірного розчину 5г (0,02моль) бромпентафлуорбензолу, охолодженого до -75°C . Через 30 хвилин перемішування одною порцією додали 3,2г (0,0097моль) 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, виготовленого способом з публікації R.D. Chambers and D.J. Spring, J. Chem. Soc. (C)'', 2394 (1968). Через 30 хвилин перемішування розчин виливали у воду і екстрагували етиловим етером, етерний розчин сушили сульфатом натрію, фільтрували та висушували. Додавали до отриманого твердого продукту 20мл холодного петролейного ефіру, фільтрували, промивали невеликою кількістю петролейного ефіру та сушили під вакуумом. Отримали 4,6г білого кристалічного продукту (вихід 93%).

^1H -ЯМР 7,87 1/млн 3,75 1/млн (t, 1H).

^{19}F -ЯМР -133 1/млн (d, 2F), -141 1/млн (m, 2F), -143,8 1/млн (d, 2F), -149,7 1/млн (s, 2F), -151,4 1/млн (t, 2F), -151,7 1/млн (t, 1F), -159,8 1/млн (m, 2F).

Приклад 8 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену (XIII)



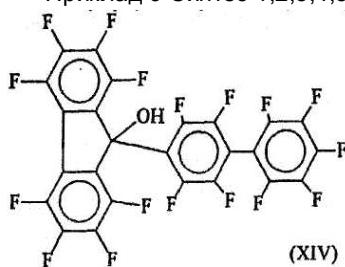
(XIII)

4,5г (0,009моль) отриманого в прикладі 5 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(пентафлуорфеніл)флуорену (XII) додали до 25мл (0,26моль) PBr_3 і гріли при 110°C протягом 30 хвилин в інертній атмосфері, гідролізували реакційну масу льодом, екстрагували етиловим етером, промивали екстракт 10% водним розчином гідрокарбонату натрію, сушили сульфатом натрію, фільтрували і сушили. Залишок очищали хроматографією на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром/метилхлоридом (98/2) і висушували чисті фракції. Отримали 3,61г білого кристалічного продукту(вихід 84%).

^1H -ЯМР 5,78 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -133,8 1/млн (s, 2F), -141,6 1/млн (d, 1F), -142,6 1/млн (d, 1F), -143,1 1/млн (d, 2F), -152,1 1/млн (m, 2F), -152,4 1/млн (t, 1F), -152,7 1/млн (t, 2F), -152,4 1/млн (t, 2F), -160,1 1/млн (m, 1F), -160,7 1/млн (m, 1F).

Приклад 9 Синтез 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(нонафлуордифеніл)флуорену (XIV)



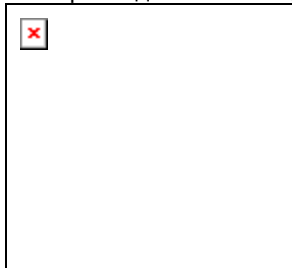
(XIV)

3мл 1,6М бутиллітію додали краплями протягом 15 хвилин до 120мл безводного ефірного розчину 5г (0,02моль) 2-бромнонафлуордифенілу, виготовленого способом з публікації S.C. Cohen-et al., *Organomet. Chem.*, 11, 385 (1968), охолодженого до -75°C . Через 1 годину перемішування одною порцією додали 0,6г (0,0018моль) 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, виготовленого способом з публікації R.D. Chambers and D.J. Spring, *J. Chem. Soc. (C)*, 2394 (1968). Через 1 годину перемішування розчин гідролізували водою і екстрагували етиловим етером, етерний розчин сушили сульфатом натрію, фільтрували та висушували. Залишок очищали хроматографією на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром/ацетоном (90/10) і висушували чисті фракції. Отримали 1,1г білого кристалічного продукту (вихід 96%).

^1H -ЯМР 7,87 1/млн 3,35 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -133 1/млн (m, 2F), -133,6 1/млн (m, 1F), -136,3 1/млн (m, 1F), -137,9 1/млн (m, 1F), -139,3 1/млн (d, 1F), -141,6 1/млн (m, 1F), -141,8 1/млн (m, 1F), -149,9 1/млн (m, 2F), -151,39 1/млн (m, 3F), -152,6 1/млн (t, 1F), -153,9 1/млн (t, 2F), -163,3 1/млн (m, 2F).

Приклад 10 Синтез 1,2,3,4-тетракіс(пентафлуорфеніл)циклопентадієну (XV)

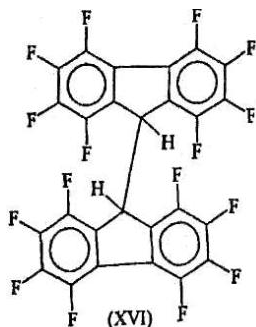


0,0984г (4,1ммоль) гідриду натрію та 10г гексафлуорбензолу додали до 50мл розчину в ТГФ 1г (1,77ммоль) (пентафлуорфеніл)циклопентадієнілу, отриманого в попередньому прикладі 1 і гріли реакційну суміш під зворотним холодильником протягом 50 годин, гідролізували реакційну масу приблизно 200г льоду з вмістом 5мл 20% HCl та екстрагували етиловим етером. Екстракт сушили сульфатом натрію, фільтрували через шар гранульованого оксиду Силіцію у 5см і висушували. Залишок розділяли на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром/ацетоном (95/5) і висушували чисті фракції. Отримали 150мг потрібного продукту як білу кристалічну речовину.

^1H -ЯМР 5,78 1/млн (s, 1H).

^{19}F -ЯМР -133,8 1/млн (s, 2F), -141,6 1/млн (d, 1F), -142,6 1/млн (d, 1F), -143,1 1/млн (d, 2F), -152,1 1/млн (m, 2F), -152,4 1/млн (t, 1F), -152,7 1/млн (t, 2F), -152,4 1/млн (t, 2F), -160,1 1/млн (t, 1F), -160,7 1/млн (m, 1F).

Приклад 11 Синтез 9,9'-біс(9H-флуорену 1,1',2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',7,7',8,8'-гексадекафлуор)(XVI)



i) відновлення 8Р-флуоренону

2г октафлуорфлуоренону суспендували в 20мл оцтової кислоти та додали 1г порошку цинку. Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години, детектуючи повне зникнення вихідного флуорфлуоренону ТШХ, елюючи петролейним ефіром/ацетоном (8/2), розбавляли 150мл води та екстрагували етиловим етером. Випарюванням розчиннику з екстракту отримали практично чистий 9-ОН,9-Н-октафлуорфлуорен (вихід 99%).

^1H -ЯМР 6,16 1/млн (d, 1H), 2,62 1/млн (d, 1H.OH).

^{19}F -ЯМР -134,3 1/млн (s, 2F), -142,5 1/млн (d, 2F), -151,3 1/млн (s, 2F), -152,8 1/млн (t, 2F).

ii) бромовання 9Н,9-гідроксіоктафлуорфлуорену

2г 9Н,9-гідроксіоктафлуорфлуорену, отриманого в операції (i), змішували з 10мл триброміду фосфору і гріли протягом 1 години при 80°C. Далі реакційну суміш виливали на лід та екстрагували етиловим етером, етерний екстракт кілька разів промивали водою до нейтральної реакції та сушили сульфатом натрію. Залишок очищали хроматографією на колонці з силікагелем, елюючи петролейним ефіром/ацетоном (90/10) і висушували чисті фракції. Випарюванням розчиннику з екстракту отримали 2г чистого 9Br,9Н-октафлуорфлуорену.

^1H -ЯМР 6,14 1/млн (s).

^{19}F -ЯМР -133,8 1/млн (m, 2F), -137,2 1/млн (t, 2F), -150,5 1/млн (d, 2F), -152,5 1/млн (t, 2F).

iii) димеризація

До розчину 2г 9Br,9Н-октафлуорфлуорену в 50мл безводного етилового етеру додали 10мл 1М ефірного розчину хлориду втор-бутилмагнію і перемішували при кімнатній температурі протягом 2 годин, реакційну суміш гідролізували льодом, екстрагували 500мл дихлорметану, сушили екстракт сульфатом натрію, розчинник випарювали і твердий залишок розчиняли в гарячому толуолі. Розчин фільтрували крізь активоване вугілля та броунмілерит та охолоджували. Утворені кристали після фільтрування та сушки дали 1г потрібного 9,9'-біс(9Н-гексадекафлуорфлуорену) як чистий продукт.

^1H -ЯМР 5,4 1/млн (s).

^{19}F -ЯМР -133,2 1/млн (s, 4F), -138-142 1/млн (m, 4F), -151,6 1/млн (s, 4F), -152,7 1/млн (d, 4F).

Приклади 12-33 Полімеризація

Полімеризаційні випробування проводили для різних умов та різних комбінацій сполук формули (I) для утворення каталітичних композицій.

Загальний спосіб

Синтез активаційної металоорганічної композиції

Точно виміряну кількість у 0,03ммоль вибраної флуорованої сполуки формули (I) (компонент А) розчинили приблизно в 9мл толуолу. До отриманого так розчину додали кількість тріізобутилалюмінію (TIBAL) у потрібному молярному співвідношенні з огляду на сполуку формули (I). Суміш перемішували протягом кількох хвилин, а потім доводили до точного об'єму 10мл для подальшого використання при синтезі каталітичної композиції.

Синтез каталітичної композиції

0,03ммоль вибраного металоценового комплексу розчинили в 20мл толуолу і додали 0,09ммоль TIBAL ($\text{Al/Zr}=3$) і перемішували суміш протягом кількох хвилин. Отриманий розчин металоценового комплексу додали до розчину активаційної композиції, виготовленої як описано вище, у такій кількості, щоб отримати вибране для кожного випадку молярне співвідношення (компонент А)/металоцен), і перемішували отриману суміш протягом кількох хвилин для подальшого використання як каталітичного компоненту.

Приклад 12

98,5мл толуолу з вмістом 0,3ммоль/л TIBAL, що діє як прибиральник забруднень, завантажили в скляний реактор на 250мл, опоряджений магнітною мішалкою та термостатуванням при 30°C. Далі вводили виготовлену, як описано вище для загального способу, каталітичну композицію з вмістом $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $[\text{12-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2]$ та $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, виготовленого, як описано в прикладі 2 раніше, з молярним співвідношенням (компонент А)/Zr=1 та молярним співвідношенням (загальний Al/компонент А)=3,5. Реактор при тиску 50кПа заповнили етиленом і перемішували суміш протягом 60 хвилин, постійно підживляю чи етиленом для підтримки постійного початкового тиску. Наприкінці тиск у реакторі зменшували і для закінчення полімеризації і дезактивації каталізатору вводили 5мл метанолу. Полімер видаляли осадженням з 400мл метанолу, підкисленого гідрохлоридною кислотою, фільтруванням та сушкою під вакуумом при 40°C протягом приблизно 8 годин, отримавши 0,5г поліетилену.

Приклад 13

Аналогічним прикладу 12 способом, але використовуючи $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,4-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, виготовленого, як описано в прикладі 2 раніше, замість $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, отримавши 0,4г поліетилену.

Приклад 14

Аналогічним прикладу 12 способом, але використовуючи $3,0 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,4,5-тетракіс(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, виготовленого, як описано в прикладі 10 раніше, замість $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, при молярному співвідношенні (Al/ компонент

A)=3,5 та молярному співвідношенні (Zr/активатор)=0,5, отримавши 0,8г поліетилену.

Приклад 15

Аналогічним прикладу 12 способом, але використовуючи $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(3,5-бістрифлуорметилфеніл)флуорену, виготовленого, як описано в прикладі 6 раніше, замість $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, при молярному співвідношенні (Al/компонент A)=5, отримавши 1,15г поліетилену.

Приклад 16

Аналогічним прикладу 12 способом, але використовуючи $1,9 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену, виготовленого, як описано в прикладі 8 раніше, замість $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3-трис(пентафлуорфеніл)циклопентадієну, при молярному співвідношенні (Al/компонент A)=3,3 та молярному співвідношенні (Zr/активатор)=0,8, отримавши 1,2г поліетилену.

Приклад 17 (порівняльний)

Використовували теж саме обладнання і ті ж умови, що а прикладі 12, але застосовуючи традиційну каталітичну систему іонного типу. $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ розчинили в 1мл толуолу та додали 0,015ммоль триізобутилалюмінію як алкілувальний засіб, суміш перемішували протягом 15 хвилин, потім додали її до розчину $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{PhNHMe}_2$ у 1мл толуолу і перемішували суміш протягом кількох хвилин. Утворену каталітичну композицію (порівняльну) завантажили в скляний реактор на 250мл і при тиску 50кПа заповнили етиленом і застосували аналогічний наведеному в прикладі 12 спосіб, отримавши наприкінці 1,1г поліетилену.

Приклад 18

98,5мл толуолу з вмістом 1ммоль/л TIBAL, що діє як прибиральник забруднень, завантажили в скляний реактор на 250мл, опоряджений магнітною мішалкою та термостатуванням при 80°C. Далі вводили виготовлену, як описано вище для загального способу, каталітичну композицію з вмістом $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ та $3,0 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідрокси-9-(пентафлуорфеніл)флуорену як компоненту A, виготовленого, як описано в прикладі 7 раніше, з молярним співвідношенням (компонент A)/Zr=2 та молярним співвідношенням (загальний Al/компонент A)=2,7. Реактор при тиску 50кПа заповнили етиленом і перемішували суміш протягом 60 хвилин при 80°C, постійно підживляючи етиленом для підтримки постійного початкового тиску. Наприкінці тиск у реакторі зменшували і для закінчення полімеризації і дезактивації каталізатору вводили 5мл метанолу. Полімер видаляли осадженням з 400мл метанолу, підкисленого гідрохлоридною кислотою, фільтруванням та сушкою під вакуумом при 40°C протягом приблизно 8 годин, отримавши 10г поліетилену з Mw=114000, Mn=47200, MWD=2,4, T_f=132,98°C, ΔH_f=-194,34Дж/г, T_c=114,22°C, ΔH_c=-197,52Дж/г.

Приклад 19

Аналогічним прикладу 18 способом, але використовуючи таку ж молярну кількість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену, виготовленого, як описано в прикладі 8 раніше, замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(гідроксипентафлуорфеніл)флуорену, отримавши 10г поліетилену з Mw=88250, Mn=42270, MWD=2,08, T_f=132,6°C, ΔH_f=-203,7Дж/г, T_c=113,54°C, ΔH_c=-205,33Дж/г.

Приклад 20

Аналогічним прикладу 18 способом, але використовуючи $7,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену, виготовленого, як описано в прикладі 4 раніше, замість $3,0 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(гідроксипентафлуорфеніл)флуорену, при молярному співвідношенні (компонент A)/Zr=5,0 та молярному співвідношенні Al_{загальн.}/(компонент A)=1,6, отримавши 7,5г поліетилену.

Приклад 21

Аналогічним прикладу 18 способом, але використовуючи таку ж молярну кількість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(3,5-бістрифлуорметилфеніл)флуорену замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(2,4-бістрифлуорметилфеніл)флуорену замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(гідроксипентафлуорфеніл)флуорену, отримавши 6г поліетилену.

Приклад 22 (порівняльний)

Використовували теж саме обладнання і ті ж умови, що а прикладі 18, але застосовуючи традиційну каталітичну систему іонного типу. $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ розчинили в 1мл толуолу та додали 0,015ммоль триізобутилалюмінію як алкілувальний засіб, суміш перемішували протягом 15 хвилин, потім додали її до розчину $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{PhNHMe}_2$ у 1мл толуолу і перемішували суміш протягом кількох хвилин. Утворену каталітичну композицію (порівняльну) завантажили в попередньо нагрітий до 80°C скляний реактор на 250мл і при тиску 50кПа заповнили етиленом і застосували аналогічний наведеному в прикладі 18 спосіб, отримавши наприкінці 9,6г поліетилену з Mw=56000, Mn=23100, MWD=2,4, T_f=139,05°C, ΔH_f=-214,09Дж/г, T_c=112,95°C, ΔH_c=-218,7Дж/г.

Приклад 23

500мл толуолу з вмістом 0,72ммоль/л TIBAL, що діє як прибиральник забруднень, завантажили в сталевий реактор AISI на 1л, опоряджений механічною лопатевою мішалкою та термостатуванням при 80°C. Далі вводили виготовлену, як описано вище для загального способу, каталітичну композицію з вмістом $1,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ та $3,0 \cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену як компонент A, виготовленого, як описано в прикладі 8 раніше, з молярним співвідношенням (компонент A)/Zr=1 та молярним співвідношенням (загальний Al/компонент A)=4. Реактор при тиску 0,80МПа заповнили етиленом і перемішували суміш протягом 60 хвилин при 80°C, постійно підживляючи етиленом для підтримки постійного початкового тиску. Наприкінці тиск у реакторі зменшували і для закінчення полімеризації і дезактивації каталізатору вводили 5мл метанолу. Полімер видаляли осадженням з 1000мл метанолу, підкисленого гідрохлоридною кислотою, фільтруванням та сушкою під вакуумом при 40°C протягом приблизно 8 годин, отримавши 78г поліетилену з Mw=88500, Mn=47800, MWD=1,85.

Приклад 24

Аналогічним прикладу 23 способом, але використовуючи таку ж молярну кількість 1,2,3,4,5,6,7,8-

октафлуор-9-(гідроксипентафлуорфеніл)флуорену, виготовленого, як описано в прикладі 7 раніше, замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену, отримавши 79,2г поліетилену з $M_w=119560$, $M_n=47350$, $MWD=2,3$.

Приклад 25

Аналогічним прикладу 23 способом, але використовуючи 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(3,5-біс(трифлуорметил)феніл)флуорен, виготовлений, як описано в прикладі 6 раніше, замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену, отримавши 74г поліетилену з $M_w=46000$, $M_n=80000$, $MWD=1,73$, $T_f=137^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=-216,3\text{Дж/г}$, $T_c=110,5^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-206,45\text{Дж/г}$.

Приклад 26

Аналогічним прикладу 23 способом, але використовуючи як флуоровану сполуку $4,5\cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, виготовленого, як описано в *Journal of Organic Chemistry*, vol.45 (1980), p.1290, замість $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену, з молярним співвідношенням (компонент А)/Zr=3 та молярним співвідношенням (А/компонент А)=4, отримавши 66,8г поліетилену з $M_w=111200$, $M_n=50600$, $MWD=2,19$.

Приклад 27

Аналогічним прикладу 25 способом та з тими ж молярними співвідношеннями між каталітичними компонентами, але використовуючи 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-гідроксид-9-(нонафлуоридифеніл)флуорен, виготовлений, як описано в прикладі 9, замість 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуорфлуорену, отримавши 66,8г поліетилену з $M_w=85800$, $M_n=45100$, $MWD=1,9$.

Приклад 28 (порівняльний)

Використовували теж саме обладнання і ті ж умови, що в прикладі 23, але застосовуючи традиційну каталітичну систему іонного типу, як в прикладі 22 (порівняльному), отримали 76,6г поліетилену з $M_w=56000$, $M_n=23100$, $MWD=2,4$, $T_f=139,05^\circ\text{C}$, $\Delta H_f=-214,09\text{Дж/г}$, $T_c=112,95^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=-218,7\text{Дж/г}$.

Приклад 29

30мл толуолу завантажили в скляний реактор на 100мл, опоряджений магнітною мішалкою та термостатуванням при 30°C . $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль етиленбіс(4,5,6,7-тетрагідроінденіл)цирконійдиметилу - $[1,2\text{-Et}(\text{THInd})_2\text{ZrCl}_2]$ розчинили в 10мл толуолу та цей розчин додали до 10мл толуольного розчину з вмістом $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену та $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль TIBAL і перемішували суміш протягом кількох хвилин (молярне співвідношення Zr/(компонент А)/TIBAL=1/1/1). Утворену каталітичну суміш завантажили в реактор і при тиску 50кПа заповнили етиленом і перемішували суміш протягом 60 хвилин при 30°C , постійно підживляючи етиленом для підтримки постійного початкового тиску. Наприкінці тиск у реакторі зменшували і для закінчення полімеризації і дезактивації каталізатору вводили 5мл метанолу. Полімер видаляли осадженням з 200мл метанолу, підкисленого гідрохлоридною кислотою, фільтруванням та сушкою під вакуумом при 40°C протягом приблизно 8 годин, отримавши 0,65г поліетилену.

Приклад 30 (порівняльний)

Використовували спосіб з прикладу 29, але застосовуючи традиційну каталітичну систему іонного типу, виготовлену з $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{THInd})_2\text{ZrCl}_2]$ та $11,5\cdot 10^{-3}$ ммоль $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (молярне співвідношення Zr/B=1) і отримали 0,7г поліетилену.

Приклад 31

98,5мл толуолу з вмістом 1,1ммоль/л TIBAL, що діє як прибиральник забруднень, та 2,5г 1 гексену завантажили в скляний реактор на 250мл, термостатований при 50°C . Далі вводили 1,5мл виготовленого, як описано вище для загального способу, каталітичного розчину з вмістом $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ та як компонент А $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену з молярним співвідношенням (компонент А)/Zr=1 та молярним співвідношенням (А_{загальн}/компонент А)=1. Реактор при тиску 50кПа заповнили етиленом і застосовували ті ж операції, що в попередніх прикладах, отримавши 7г співполімеру поліетилену з гексеном 9 з вмістом гексену в полімері 16 молярних%.

Приклад 32 (порівняльний)

Використовували спосіб з прикладу 31, але застосовуючи традиційну каталітичну систему іонного типу, виготовлену реакцією $1,5\cdot 10^{-3}$ ммоль $[1,2\text{-Et}(\text{THInd})_2\text{ZrCl}_2]$ з $11,5\cdot 10^{-3}$ ммоль $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ у толуолі (молярне співвідношення Zr/B=1), отримавши 8,5г співполімеру поліетилену з гексеном 9 з вмістом гексену в полімері 17 молярних%.

Приклад 33

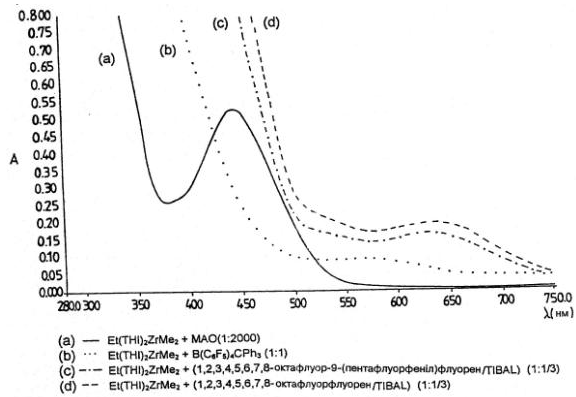
В скляний реактор на 25мл, опоряджений магнітною мішалкою, завантажили послідовно 6,7мл толуолу, 0,03ммоль (пентаметилциклопентадієніл)титантрихлориду, 3ммоль TIBAL та 0,03ммоль 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену (молярне співвідношення Ti/(компонент А)/Al=1/1/1) та гріли суміш при 65°C протягом 15 хвилин і додали 6,9мл (60ммоль) стиrolу, очищеного попередньо перегонкою при зниженому тиску з NaOH (молярне співвідношення Ti/стирол=2000). Через 60 хвилин полімеризацію зупинили додаванням 30мл метанолу, підкисленого 10% гідрохлоридною кислотою. Полімер видаляли фільтруванням та сушкою під вакуумом при 80°C протягом приблизно 8 годин, отримавши 3,5г полістиролу.

Приклад 34

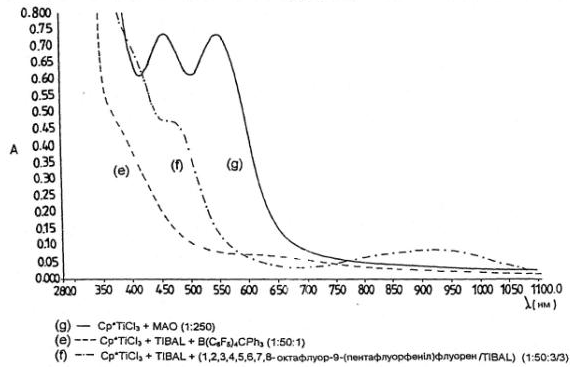
Полімеризаційне випробування проводили в адіабатичному сталевому реакторі на 1л, здатному працювати при 100МПа та температурах $160\text{--}220^\circ\text{C}$. В реактор спрямовували два струмені з вмістом мономерів та каталітичного розчину, відповідно, підтримуючи таку швидкість введення, щоб забезпечити час перебування в реакторі приблизно 45с. Конверсію при пропусканні та як результат температуру контролювали та регулювали швидкість потоку каталітичного розчину, щоб підтримувати утворення полімеру 3-4кг/годину. Каталітичний розчин виготовляли розчиненням 550мг ($1,14\text{ммоль}$) о-бензгліден-біс-(η^5 -1-інденіл)цирконійдихлориду, виготовленого, як описано в прикладі 1 патентної заявки Nr. M198-A00479, в 211мл толуолу, та додаванням 552,2мг ($1,16\text{ммоль}$) 1,2,3,4,5,6,7,8-октафлуор-9-(пентафлуорфеніл)флуорену (молярне співвідношення (компонент А)/Zr= приблизно 1 та 29мл (116ммоль) TIBAL (що містить кількість TIBAL в якості прибиральника). Цей розчин перемішували при кімнатній температурі протягом 30 хвилин, а потім перед введенням у реактор розбавляли 1800мл Isopar-L

Концентрація Zr в живильному розчині складала 0,57ммоль. Струмінь мономерів складався з 64% етилену та 46% 1-бутену, Температуру полімеризації підтримували постійною порядку 160°C, а тиск - 80МПа. В цих умовах отримали співполімер етилену з бутеном (LLDPE) з такими характеристиками:

$M_w=102000$, $M_n=38000$, $MWD=2,6$,
 $MFI=0,5г/10хвил.$, густина $0,9208г/см^3$,
число коротколанцюгових розгалужень - $8,3/(1000\text{ C})$,
Т.пл. $118,4^{\circ}C$.
Каталітична активність - $9200кг/г\text{ Zr}$.



ФІГ. 1



ФІГ. 2