



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014128059/04, 10.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.07.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2016 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 27.06.2016 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20090270580 A1, 29.10.2009. US
20090270580 A1, 29.10.2009. US 5714555 A1,
03.02.1998. US 5124418 A1, 23.06.1992. US
7485686 B2, 03.02.2009. RU 2165434 C2,
20.04.2001.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Файнгольд Евгений Ефимович (RU),
Бравая Наталья Михайловна (RU),
Панин Андрей Николаевич (RU),
Саратовских Станислав Львович (RU),
Бабкина Ольга Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики российской академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ АРИЛОКСИДОВ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ ДИАЛКИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА, СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И ДИЕНА. ГОМОГЕННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ. СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ

(57) Реферат:

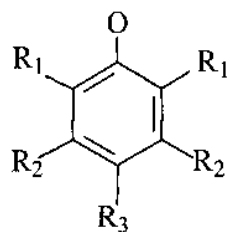
Изобретение относится к применению арилоксидов изобутилалюминия состава: $Al^iBu_x(OAr)_{3-x}$ в качестве активаторов в качестве активаторов диалкильных металлоценовых катализаторов переходных металлов IVB Группы в гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена, пропилена и диенов. Изобретение относится также к разработке эффективного способа получения гомополимеров этилена, пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилена с пропиленом и диенами. Таким способом осуществляется контролируемый синтез

композиционно и фракционно однородных полимеров с контролируемой микроструктурой, молекулярной массой и контролируемым содержанием сомономеров в сополимере. Изобретение относится к способу стабилизации гомо- и сополимеров олефинов и диенов путем гидролиза водно-спиртовым раствором арилоксида изобутилалюминия, содержащегося в составе заявленной гомогенной каталитической системы, на стадии промывки полимера. Введение фенольных антиоксидантов обеспечивается на стадии промывки полимера гидролизом арилоксидалкилалюминиевого активатора. Преимуществами арилоксидов изобутилалюминия являются: простота и безопасность синтеза,

высокая активирующая способность при низких мольных соотношениях Al/Zr ($\approx 10^2$ моль/моль), устойчивость при хранении, способность очищать реакционную среду от примесей влаги без введения дополнительных очищающих реагентов и специальной подготовки реактора для проведения полимеризации, а также возможность получения полимеров, содержащих в своем составе стабилизаторы-антиоксиданты, роль которых выполняют фенолы, образующиеся гидролизом *in situ* при разложении

алюминийорганического компонента каталитических систем на стадии промывки полимера водно-спиртовым раствором. 4 н.п. ф-лы, 1 табл., 28 пр.

ОAr=



RU 2588496 C2

RU 2588496 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 4/642 (2006.01)*C08F 110/00* (2006.01)*C08F 210/16* (2006.01)*C08F 210/18* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014128059/04, 10.07.2014**(24) Effective date for property rights:
10.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **10.07.2014**(43) Application published: **10.02.2016** Bull. № 4(45) Date of publication: **27.06.2016** Bull. № 18

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKHF RAN, Direktor
IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Fajngold Evgenij Efimovich (RU),
Bravaya Natalya Mikhajlovna (RU),
Panin Andrej Nikolaevich (RU),
Saratovskikh Stanislav Lvovich (RU),
Babkina Olga Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **USE OF ARYL OXIDES OF ISOBUTYL ALUMINIUM AS ACTIVATORS DIALKYL METALLOCENE CATALYSTS FOR HOMOPOLYMERISATION ETHYLENE, PROPYLENE, COPOLYMERISATION OF ETHYLENE WITH PROPYLENE AND TRIPLE COPOLYMERISATION OF ETHYLENE, PROPYLENE AND DIENE, HOMOGENEOUS METALLOCENE CATALYST SYSTEMS FOR SYNTHESIS OF HOMO- AND COPOLYMERS OF OLEFINS AND DIENES, METHOD OF PRODUCING HOMO- AND COPOLYMERS OF OLEFINS AND DIENES, METHOD FOR STABILISATION OF HOMO- AND COPOLYMERS OF OLEFINS AND DIENES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

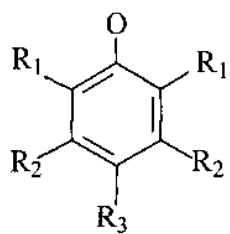
SUBSTANCE: invention relates to use of isobutyl aluminium aryloxides of composition: $Al^iBu_x(OAr)_{3-x}$ as activators of dialkyl metallocene catalysts of transition metals of IVB Group in homopolymerisation of ethylene, propylene, copolymerisation of ethylene, propylene and triple copolymerisation of ethylene, propylene and dienes. Invention also relates to development of an effective method of producing homopolymers of ethylene, propylene, copolymers of ethylene with propylene and ternary copolymers of ethylene with propylene and dienes. Present method provides controlled synthesis of composite and fractionally homogeneous polymers with controlled microstructure, molecular weight and controlled content of comonomers in copolymer. Introduction of phenol antioxidants is provided at step of washing polymer by hydrolysis aryloxide alkylaluminium activator. Advantages of isobutyl aluminium aryloxides are: simplicity and safety of synthesis, high activating

capacity at low molar ratio Al/Zr ($\approx 10^2$ mol/mol), stability during storage, ability to purify reaction medium from impurities of moisture without use of additional cleaning reagents and special preparation of reactor for polymerisation, as well as possibility of producing polymers containing stabilisers-antioxidants, role which is performed by phenols, formed by hydrolysis in situ during decomposition of an organoaluminium component of catalyst systems at step of washing polymer with water-alcohol solution.

EFFECT: invention relates to a method of stabilising homo- and copolymers of olefin and dienes by hydrolysis with a water-alcohol solution of isobutyl aluminium aryloxide contained in disclosed homogeneous catalyst system, at polymer washing step.

4 cl, 1 tbl, 28 ex

OAr=



R U 2 5 8 8 4 9 6 C 2

R U 2 5 8 8 4 9 6 C 2

Изобретение относится к применению арилоксидов изобутилалюминия в качестве активаторов диалкильных металлоценовых катализаторов гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена, пропилена и диенов, созданию гомогенных металлоценовых каталитических систем на основе диалкильных металлоценовых прекализаторов и активаторов - арилоксидов алкилалюминия для синтеза гомополимеров этилена, пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилена, пропилена и диенов. Изобретение относится также к разработке эффективного способа получения гомо- и сополимеров олефинов и диенов на гомогенных металлоценовых каталитических системах, включающих диалкилированные металлоцены и арилоксиды изобутилалюминия в качестве активаторов. Таким способом осуществляется контролируемый синтез композиционно и фракционно однородных гомо-полимеров этилена и пропилена, а также двойных этилен/пропиленовых и тройных этилен/пропилен/диеновых сополимеров с контролируемой микроструктурой, молекулярной массой и контролируемым содержанием сомономеров в сополимере. Изобретение относится к способу получения олефиновых и олефин/диеновых сополимеров, содержащих фенольные антиоксиданты. Введение фенольных антиоксидантов обеспечивается гидролизом арилоксидизобутилалюминиевого активатора.

В настоящее время промышленное производство основных полиолефиновых материалов, таких как, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), изотактический полипропилен (изо-ПП), сополимеры этилена с пропиленом и высшими α -олефинами основано на применении гетерогенизированных катализаторов Циглера-Натта [Н.Н. Brintzinger, D. Fischer, Adv Polym Sci, 258 (2013), 29; A. Razavi, Adv Polym Sci, 258 (2013) 43, Сополимеры этилена, М.: "Химия", 1983; Handbook of Elastomers, 2 nd. Edition, Marcel Dekker, Newyork, USA 2000]. Катализаторы представляют собой галогениды титана, закрепленные на подложках ($MgCl_2$, MgO , силикагель и т.д.). Активаторами являются алюминийорганические соединения $AlR_{3-x}Cl_x$ (R - алкил (этил, изобутил и т.д.), $x=0-3$). В катализатор обычно дополнительно вводят электронодонорные соединения, в качестве которых используют ряд сложных эфиров, например, фенил-бензоаты.

Этилен-пропиленовые (СКЭП) и этилен-пропилен-диеновые каучуки (СКЭПТ) являются одними из самых широко используемых синтетических каучуков. По объемам потребления они занимают третье место в мире после бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков. Целый ряд свойств СКЭПТ, таких как термостабильность, устойчивость к погодным воздействиям, действию озона, хорошие электроизоляционные свойства в сочетании с высокой эластичностью, делает их привлекательными для использования в качестве материалов в автомобильной промышленности, строительстве и т.д. с широким рабочим диапазоном температур от -50 до $150^\circ C$. В промышленности синтез СКЭПТ осуществляют в растворных, суспензионных и газофазных процессах.

Свойства и, соответственно, применение материалов определяется составом и строением полимеров. Регулировать состав и строение полимеров возможно применением различных каталитических систем. Современные гетерогенные катализаторы Циглера-Натта являются высокоактивными системами (до 100 тонн полимера/моль Ti). Вместе с тем, к недостаткам этих систем можно отнести полицентровость, приводящую к получению полимеров с широкими молекулярно-массовыми характеристиками и значительной фракционной и композиционной неоднородностью. В синтезе СКЭП и СКЭПТ эти каталитические системы формируют сополимеры с протяженными этиленовыми последовательностями, склонными к кристаллизации, что приводит к неудовлетворительным свойствам сополимеров в

качестве эластомерных материалов. Гомогенные каталитические системы, разработанные в начале 60-х годов и используемые до настоящего времени [Handbook of Elastomers, 2 nd. Edition, Marcel Dekker, Newyork, USA 2000; Yu. V. Kissin. Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts (Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 173). Elsevier. 2008; M. Galimberti, G. Guerra. In Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts. Ed. L.S. Baugh and J.A.M. Canich. CRC Press Taylor & Francis Group. New York. 2007; 4. H. Hagen, J. Boersma, G. Van Koten, Chem. Soc. Rev., 2002, 31, 357.2-4]. включают комбинацию соединения ванадия (VCl_4 , $VOCl_3$, $V(acac)_3$) и алюминийорганического соединения ($AlEt_2Cl$, $AlEt_3$, $Al_2Et_3Cl_3$, $Al/V \sim 10$ моль/моль) и хлор содержащие реактиваторы (этилтрихлорацетат, n-бутилперхлорокротонат, трихлортолуол). Гомогенные ванадиевые катализаторы позволяют получать высокомолекулярные, полностью аморфные эластомерные полимеры со статистическим распределением сомономеров в макромолекуле сополимера. Существенными недостатками ванадиевых систем являются невысокая активность (80-120 кг сополимера/моль V) и невысокая химическая стабильность даже при температурах 20-50°C. Результатом невысокой активности является высокое содержание остатков катализатора, которые необходимо удалять из полимера вследствие их токсичности и отрицательного влияния на свойства сополимера при старении.

Решением проблем, связанных с недостатками вышеперечисленных катализаторов, может служить применение одноцентровых гомогенных и гетерогенизованных металлоценовых каталитических систем гомо- и сополимеризации олефинов и диенов [H.N. Brintzinger, D. Fischer, Adv Polym Sci, 258 (2013), 29; A. Razavi, Adv Polym Sci, 258 (2013), 43.; L. Boggioni, I. Tritto, Adv Polym Sci, 258 (2013) 117]. Микроструктура и свойства гомо- и сополимеров, получаемых на этих каталитических системах, легко регулируются выбором типа металлоцена (переходный металл, тип симметрии, тип гапто-связанных лигандов, введение различных заместителей и т.д.) и условиями проведения процесса. Традиционными активаторами, применяемыми для перевода металлоценовых комплексов в каталитически активное состояние в полимеризационных процессах, являются полиметилалюмоксан (MAO), MAO, модифицированный введением изобутильных группировок (MMAO), перфторарилбораты и бораны [W. Kaminsky, H. Sinn, Adv Polym Sci 258 (2013) 1, T. Shiono M. Adv Polym Sci 258 (2013) 143, Bochmann. Organometallics 29 (2010) 4711, E.Y. Chen, T.J. Marks., Chen. Rev. 100 (2000) 1391]. Активаторы образуют с металлоценами катионные металл-алкильные комплексы, проявляющие высокую полимеризационную активность по отношению к олефиновым и диеновым мономерам. К недостаткам MAO и MMAO относится высокая стоимость реагентов, необходимость применения их в больших мольных избытках к металлоорганическому компоненту, нестабильность при хранении, приводящая к потере активирующей способности и значительному изменению характеристик получаемых полиолефинов. Описанные недостатки существенно увеличивают стоимость производимых гомо- и сополимеров. Каталитические системы, активированные борсодержащими соединениями, чувствительны к примесям влаги и требуют введения дополнительных реагентов для очистки реакционной среды. Отсутствие компонента в системе, способного прореагировать с примесями воды до формирования активных центров, создает определенные сложности в проведении процесса полимеризации и его оптимизации. Поэтому разработка новых дешевых и эффективных активаторов, а также создание каталитических систем с их участием является актуальными задачами.

Проблемы, которые обычно создают полиолефины, касаются их недостаточной термоокислительной устойчивости в расплавленном состоянии, в частности, во время

- термического воздействия в процессе экструзии. Основным способом стабилизации является введение антиоксидантов, которые снижают скорости химических процессов, приводящих к деструкции. Пространственно-затрудненные фенолы являются одними из наиболее безопасных и эффективных антиоксидантов, которые используются при
- 5 производстве гомо- и сополимеров олефинов [Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. Москва: Издательство «Химия», 1981]. Введение таких соединений проводят при производстве полимеров между стадиями разложения катализатора и отмывки полимера от остатков металлорганических соединений и во время переработки полимера при экструзии или
- 10 в процессе литья под давлением [П.А. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. "Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука" Изд. 2, Л: Издательство «Химия», 1986; О.Б. Литвин "Основы технологии синтеза каучуков" Изд 3. 1972; И. Амброж "Полипропилен" Л: Издательство «Химия», 1967]. Дозировка составляет от 0.1 до вес. 5%. [Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П.
- 15 Маслова. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. Москва: Издательство «Химия», 1981]. Безусловно, получение стабилизированных полимеров *in situ* с исключением стадии введения антиоксиданта до или в процессе термической обработки полиолефина позволило бы значительно упростить технологический процесс.
- Наиболее близкими по свойствам к гомогенным каталитическим системам,
- 20 заявляемым в изобретении, являются цирконоценовые каталитические системы, содержащие высокоэффективные активаторы в виде алюмоксанов, модифицированных фенолами [T.J. Marks, X. Yang, S.B. Mirviss, US Patents 5,391,793 (Feb 1995) and 5,939,346 (Aug 1999); Y.V. Kissin, Int. Patent Appl. WO 99/30821 (June 1999); Y.V. Kissin, Europ. Patent Appl. EP 1062041 (Nov 1998), US Patent 6,015,766 (Jan 2000); Y.V. Kissin, *Macromolecules*
- 25 36 (2003), 7413; Y.V. Kissin, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004), 1554; I. Tritto, L. Boggioni, M.C. Sacchi, T. Dall'Occo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204-205 (2003), 305.] и тетраалкилалюмоксанов (алкил = изобутил, изооктил), модифицированных фенолами с электроноакцепторными группами [I. Tritto, L. Boggioni, M.C. Sacchi, T. Dall'Occo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 204-205 (2003), 305]. Каталитические системы
- 30 с упомянутыми активаторами проявили себя высокоактивными катализаторами в гомополимеризации этилена. Однако, ни в открытой, ни патентной литературе не имеется сведений об эффективных гомогенных металлоценовых каталитических системах гомополимеризации олефинов, двойной (этилен-пропилен) и тройной (этилен-пропилен-диен) сополимеризации, активируемых арилоксидами изобутилалюминия - соединениями
- 35 известными из литературных источников [G. Martinez, S. Pedrosa, V. Tabernero, M.E.G. Mosquera, T. Cuenca, *Organometallics*, 27 (2008) 2300; R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Ruffin, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, K. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 37.; A.V. Firth, J.C. Stewart, A.J. Hoskin, D.W. Stephan, *J. Organomet. Chem.*, 591 (1999) 185; Au Ji Ru Son, M.G. Thorn, P.E. Fanwick, I.P. Rothwell, *Organometallics*, 22 (2003) 2318; D.A.
- 40 Dickie, I.S. MacIntosh, D.D. Ino, Qi He, O.A. Labeodan, M.C. Jennings, G. Schatte, C.J. Walsby, J.A.C. Clyburne, *Can. J. Chem.*, 86 (2008) 20.; R. Kumar, M.L. Sierra, V.S.J. de Mel, J.P. Oliver, *Organometallics*, 9 (1990) 484; T.-L. Yu, C.-H. Huang, L.-Fu Yang, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 47 (2000) 1185.; K.B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz, M. Skowrońska-Ptasińska, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) 43; M. Skowrońska-Ptasińska, R.B. Starowieyski, S. Pasynkiewicz,
- 45 M. Carewska, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 403; A.P. Shreve, R. Mülhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S.D. Ittel, *Organometallics* 7 (1988) 409; M.D. Healy, A.R. Barron, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 31 (1992) 921; M.D. Healy, D.A. Wierda, A.R. Barron, *Organometallics*, 7 (1988) 2543; V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, Nic. Friederichs, S. Ronca, B. Wang, *J. Am.*

Chem. Soc, 125 (2003) 12402].

Задачами настоящего изобретения являются применение арилоксидов изобутилалюминия в качестве активаторов диалкильных металлоценовых катализаторов гомо- и сополимеризации олефинов и диенов и создание эффективных гомогенных двухкомпонентных каталитических систем, содержащих диалкилированные металлоценовые прекатализаторы и арилоксиды изобутилалюминия в качестве активаторов для синтеза гомо- и сополимеров олефинов и диенов. Другой задачей настоящего изобретения является создание эффективного способа получения гомо- и сополимеров олефинов и диенов с участием гомогенных двухкомпонентных каталитических систем, включающих диалкилированные металлоценовые прекатализаторы и арилоксиды изобутилалюминия. Предлагаемый способ должен осуществлять контролируемый синтез композиционно и фракционно однородных гомо- и сополимеров олефинов и диенов с контролируемой микроструктурой, молекулярной массой и содержанием сомономеров в сополимере. Еще одной задачей изобретения является создание способа стабилизации гомо- и сополимеров олефинов и диенов фенольными антиоксидантами.

1. Применением арилоксидов изобутилалюминия в качестве активаторов диалкильных металлоценовых комплексов IVB Группы, катализаторов гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена с пропиленом и диеном.

2. Созданием гомогенных каталитических систем для синтеза гомополимеров этилена, пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилена с пропиленом и диеном из диалкильных металлоценовых комплексов металлов IVB группы и активаторов по пункту 1.

3. Проведением гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена с пропиленом и диеном с использованием гомогенных каталитических систем по пункту 2.

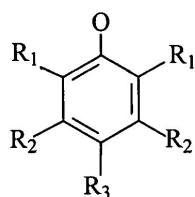
4. Стабилизацией полученных гомо- и сополимеров фенольными антиоксидантами, образующимися на стадии промывки полимеров при гидролизе водно-спиртовым раствором соединений по пункту 1, содержащихся в составе гомогенных каталитических систем по пункту 2.

Особенностью заявляемых каталитических систем является то, что диалкилированный металлоценовый прекатализатор эффективно активируется новым классом активаторов - арилоксидами изобутилалюминия в процессах гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилен-пропилен-диен. Эти каталитические системы способны проводить гомо- и сополимеризацию со скоростями, сопоставимыми или превышающими скорости каталитических систем с традиционными активаторами, позволяют получать фракционно и композиционно однородные гомо- и сополимеры с контролируемым содержанием сомономеров в сополимерах. Преимуществами арилоксидов изобутилалюминия в сравнении с распространенными классическими активаторами являются: простота и безопасность синтеза, высокая активирующая способность при низких молярных соотношениях Al/Zr ($\approx 10^2$ моль/моль), устойчивость при хранении, способность очищать реакционную среду от примесей влаги без введения дополнительных очищающих реагентов и специальной подготовки реактора для проведения полимеризации. Еще одной особенностью заявляемого способа является возможность получения полимеров, содержащих в своем составе стабилизаторы-антиоксиданты, роль которых выполняют фенолы, образующиеся гидролизом *in situ* при разложении алюминийорганического

компонента каталитических систем на стадии промывки полимера водно-спиртовым раствором.

Гомогенные каталитические системы настоящего изобретения включает два компонента. Первым компонентом заявляемых каталитических систем является диалкилированный металлоценовый комплекс металлов IVB группы, $r-L_1L_2MAlk_2$ или $L_1L_2MAlk_2$, где r - мостиковая группировка, диметилсил, дифенилметил, этилен; L_1 , L_2 = цикlopентадиенил, α -метилциклопентадиенил ($\alpha=1-5$), инденил, 2-метилинденил, 2-фенилинденил, 2-метоксиинденил, 2-метил-, 4-фенилинденил, флуоренил, хлор, бром; M = титан, цирконий, гафний, предпочтительно цирконий; Alk = метил, этил, n -пропил, изобутил, n -октил, предпочтительно метил. Вторым компонентом каталитических систем является арилоксид изобутираламина, $Al^iBu_x(OAr)_{3-x}$, $x = 1$ или 2, где

$OAr =$



Заместители R_1-R_3 :

R_1 = третбутил, фенил, мезитил, 1-нафтил, 2-нафтил, фтор, хлор, бром, иод,

R_2 = водород, фтор, хлор, бром, иод,

R_3 = водород, метил, этил, n -пропил, изопропил, n -бутил, изобутил, третбутил, n -гексил, изогексил, n -гептил, изооктил, n -октил, изооктил, фенил, мезитил, 1-нафтил, 2-нафтил, фтор, хлор, бром, иод,

R_4 = метил, этил, n -пропил, изопропил, n -бутил, изобутил, третбутил, n -гексил, изогексил, n -гептил, изооктил, n -октил, изооктил, фенил, мезитил, 1-нафтил, 2-нафтил, алкиларил, фтор, хлор, бром, иод.

Заявляемые гомогенные каталитические системы используют для синтеза гомополимеров этилена, пропилена, их сополимеров, а также тройных этилен/пропилен/диеновых сополимеров. В качестве линейных диенов могут быть использованы пентадиен-1,4, гексадиены-1,4 и -1,5, 2-метилпентадиен-1,4, 2-метилгексадиен-1,5, гептадиены-1,4, -1,5 и 1,6, 6-метил-гептадиен-1,5, октадиены-1,5 и 1,7, 2-метилоктадиен-1,7, 3,7-диметилоктадиен-1,6 и т.д.. В качестве циклических диенов могут быть использованы моноциклические диолефины - 1,4-циклогептадиен, цис,цис-циклооктадиен-1,5, метил-цис, цис-циклооктадиен-1,5, 11-этил-тридекадиен-1,11, бициклические диолефины - бицикло(3,2,0)гептадиен-2,6, метилтетрагидроинден, производные этилидентетрагидроиндена, производные норборнена - дициклопентадиен, норборнадиен, 5-метиленнорборнен-2,5'-(бутен-2-ил-4)-норборнен-2', 5-этилиденнорборнен-2, 5-циклогексенилнорборнен-2. Предпочтительно использовать линейные и циклические диены, которые обычно используют в синтезе СКЭПТ, такие как гексадиен-1,4, циклооктадиен-1,5, дициклопентадиен и этилиденнорборнен. При проведении гомо- и сополимеризации этилена с пропиленом давление этилена может меняться от 0.5 до 50 атм, предпочтительно 10-20 атм. При проведении тройной сополимеризации этилена с пропиленом и диенами давление может меняться от 0.5 до 50 атм, предпочтительно 5-20 атм. Гомополимеризацию пропилена, сополимеризацию этилена с пропиленом, тройную сополимеризацию этилен/пропилен/диен проводят в

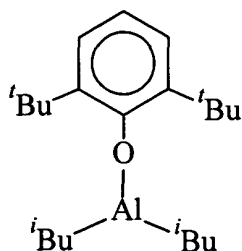
среде углеводородных или ароматических растворителей, преимущественно в толуоле, при давлении 0.5-9 атм, либо в среде жидкого пропилена с введением сомономера(ов).

Каталитическую систему предлагаемого изобретения получают поэтапно: предварительным синтезом соединений арилоксидов изобутиалюминия в реакциях триизобутиалюминия с соответствующим фенолом и последующим формированием каталитической системы в реакции диалкилированного металлоцена IVB Группы с арилоксидом изобутиалюминия непосредственно перед проведением реакции гомо- или сополимеризации. Приведенные Примеры 1-5 иллюстрируют синтез арилоксидов изобутиалюминия. В Примерах 6, 7 (опыты 1, 2 в Таблице 1) приведены эксперименты по полимеризации этилена каталитическими системами по прототипу с участием цирконоцена *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂ (1) и активаторами МАО (Пример 6), тетраизобутиалюмоксаном, модифицированным 2,6-дифенилфенолом (Пример 7).

Примеры, сведенные также в Таблицу, иллюстрируют каталитические свойства заявляемых систем на основе диметилированных металлоценовых комплексов IVB Группы (прекатализаторы) и соединений арилоксидов изобутиалюминия (активатор) в процессах гомополимеризации этилена (Примеры 8-13а, опыты 3-13 в Таблице 1), пропилена (Примеры 14-17, опыты 14-19 в Таблице 1), сополимеризации этилена с пропиленом (Примеры 18-23, опыты 20-27 в Таблице 1) и тройной сополимеризации этилена с пропиленом и 5-этилиденнорборненом-2 (Примеры 24-29, опыты 28-33 в Таблице 1). В Примере 28 (опыт 34 в Таблице 1) продемонстрирована необходимость использования замещенных арилоксидов изобутиалюминия в качестве активаторов диалкилированных металлоценов в полимеризации этилена. В Примерах (11, 18, 19, 22) приведено содержание фенола, образующегося гидролизом соответствующего арилоксиизобутиалюминия на стадии промывки полимера водно-спиртовой смесью и остающегося в полимере после промывки (данные ИК-спектроскопии пленок полимеров в соответствии с работой [B. Vigerast, K. Kolset, S. Nordenson, A. Henriksen, K. Kleveland, Applied Spectroscopy, 1991, 45, 173]).

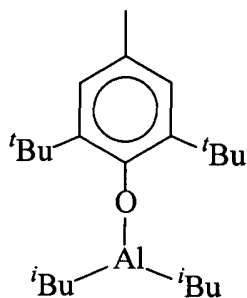
Таким образом, анализ существующей научно-технической и патентной литературы показал, что заявленная совокупность признаков впервые позволяет достичь положительного эффекта описываемому техническому решению, что подтверждает соответствие заявляемого изобретения критериям новизны.

Пример 1. Синтез (2,6-di-^tBu-C₆H₃O)AlⁱBu₂ (I (ДТБФ))



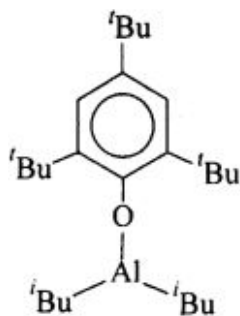
Навеску 2,6-дитретбутилфенолаб 4.1 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля), растворили в 4 мл. толуола. Полученный раствор фенола прикапывали к перемешиваемому толуольному раствору триизобутиалюминия (20 мл., [Al]= $2 \cdot 10^{-2}$ моль, Al/фенол = 1/1) в течение 15 минут при комнатной температуре. Арилоксид AlⁱBu₂OAr (Ar = 2,6-дитретбутилфенил) образуется с количественным выходом.

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.): д. 0.38 (4H, CH₂, i-Bu); д. 1.02 (12H, CH₃, i-Bu); с. 1.45 (18H, CH₃, t-BuAr); м. 2.00 (2H, CH, i-Bu); тр. 6.78 (1H, п-Н, Ar); д. 7.17 (2H, м-Н, Ar).

Пример 2. Синтез (2,6-di-^tBu,4-Me-C₆H₂O)AlⁱBu₂ (I (ДТБМФ))

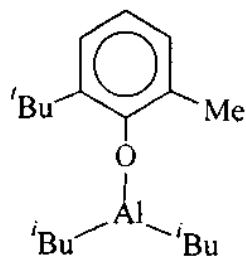
Синтез соединения проводили аналогично Примеру 1. Отличие состоит в том, что в качестве арилоксисодержащего реагента использовали 2,6-дитретбутил,4-метилфенол в количестве 4.4 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля).

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.): д. 0.40 (4H, CH₂, i-Bu); д. 1.03 (12H, CH₃, i-Bu); с. 1.47 (18H, CH₃, t-BuAr); м. 2.02 (2H, CH, i-Bu); с. 2.25 (3H, CH₃, 4-MeAr)

Пример 2а. Синтез (2,4,6-tri-^tBu-C₆H₂O)AlⁱBu₂ (I (ТТБФ))

Синтез соединения проводили аналогично Примеру 1. Отличие состоит в том, что в качестве арилоксисодержащего реагента использовали 2,4,6-тритретбутилфенол в количестве 5.2 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля).

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.): д. 0.37 (4H, CH₂, i-Bu); д. 1.00 (12H, CH₃, i-Bu); с. 1.33 (9H, CH₃, n-t-BuAr); с. 1.50 (18H, CH₃, п-t-BuAr); м. 1.99 (2H, CH, i-Bu); с. 7.33 (2H, Ar-H)

Пример 2b. Синтез (2-^tBu,6-Me-C₆H₃O)AlⁱBu₂ (I (ТБМФ))

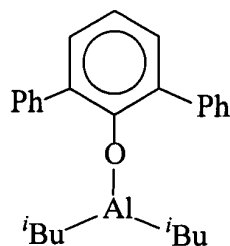
Синтез соединения проводили аналогично Примеру 1. Отличие состоит в том, что в качестве арилоксисодержащего реагента использовали 2-третбутил,6-метилфенол в количестве 3.3 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля).

Соединение ассоциировано.

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.): 0.49-0.65 (4H, CH₂, i-Bu); 0.77-0.83, 1.07-1.20 (12H, CH₃,

i-Bu); 1.54, 1.55 (9H, CH₃, t-BuAr); м. 1.80 (1H, CH, i-Bu); 2.55, 2.57 (3H, CH₃, 6-MeAr), 6.86 (1H, п-Н, Ar), д. 7.15, д. 7.24 (2H, м-Н, Ar)

Пример 3. Синтез (2,6-di-Ph-C₆H₃O)AlⁱBu₂ (I (ДФФ))

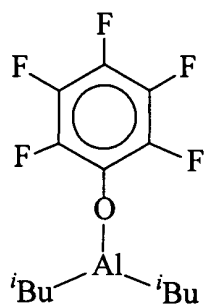


Синтез соединения проводили аналогично Примеру 1. Отличие состоит в том, что в качестве арилоксисодержащего реагента использовали 2,6-дифенилфенол в количестве 4.9 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля).

Соединение ассоциировано.

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.): -1.03, -0.63, -0.25, 0.60-0.85, 1.02, 1.42, 1.82 (18H, CH, CH₂, CH₃, i-Bu); тр. 6.70 (1H, п-Н, Ar), д. 6.83 (2H, м-Н, Ar); тр. 7.30 (2H, п-Н, 2,6-Ph₂Ar), тр. 7.41 (4H, м-Н, 2,6-Ph₂Ar), д. 7.54 (10H, о-Н, 2,6-Ph₂Ar).

Пример 4. Синтез (C₆F₅O)AlⁱBu₂ (I (ПФФ))



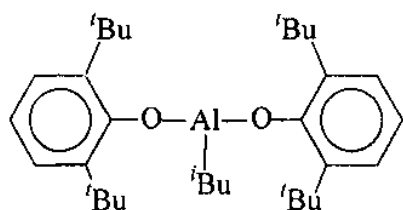
Синтез соединения проводили аналогично Примеру 1. Отличие состоит в том, что в качестве арилоксисодержащего реагента использовали 2,3,4,5,6-пентафторфенол в количестве 3.7 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля).

Соединение ассоциировано.

¹H ЯМР (толуол-d₈, δ м.д.) ¹H: д. 0.40 (4H, CH₂, i-Bu); д. 1.01 (12H, CH₃, i-Bu); м. 2.00 (2H, CH, i-Bu);

¹⁹F ЯМР: тр. -166.3 (2F, о-F, Ar), тр. -166.0 (1F, п-F, Ar), д. -158.6 (2F, м-F, Ar).

Пример 5. Синтез (2,6-di-^tBu-C₆H₂O)₂AlⁱBu (II (ДТБФ))



Навеску 2,6-дитретбутилфенола, 4.1 мг ($2 \cdot 10^{-2}$ моля), растворили в 4 мл. толуола. Полученный раствор фенола прилили к перемешиваемому толуольному раствору триизобутилалюминия (10 мл., [Al]= $1 \cdot 10^{-2}$ моль, Al/фенол = 1/2). Реакцию проводили в течение 11 суток. Полноту прохождения реакции контролировали ЯМР спектроскопией.

Диарилоксид изобутилалюминия $\text{Al}^i\text{Bu}(\text{OAr})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-дитретбутилфенил}$) образуется с количественным выходом.

^1H ЯМР $\text{Al}^i\text{Bu}(\text{OAr})_2$ (толуол- d_8 , δ м.д.): д. 0.42 (2H, CH_2 , $i\text{-Bu}$); д. 0.73 (6H, CH_3 , $i\text{-Bu}$); с. 1.55 (36H, CH_3 , $t\text{-BuAr}$); м. 1.78 (2H, CH , $i\text{-Bu}$); тр. 6.92 (1H, $p\text{-H}$, Ar); д. 7.22 (2H, $m\text{-H}$, Ar).

Пример 6. (каталитическая система по прототипу (сокатализатор МАО) для сравнения каталитических свойств заявляемых систем и способа синтеза полиолефинов в реакции гомополимеризации этилена, опыт 1 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили в 200 мл реакторе из нержавеющей стали, снабженном механической мешалкой пропеллерного типа, термостатирующей рубашкой, системой для ввода жидких реагентов и устройствами для раздавливания ампул с компонентами каталитической системы. Реактор термостатировали при 50°C при вакуумировании в течение 1 часа, заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В токе аргона в реакторе закрепляли ампулу с навеской цирконоцена $\text{rac-Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ (1.5 мг, $3.8 \cdot 10^{-6}$ моля). Реактор вакуумировали в течение 15 мин., затем в него вводили толуольный раствор МАО (60 мл., $[\text{Al}] = 3.8 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 1000$). Реактор нагревали до 30°C и заполняли этиленом до насыщения раствора мономером при давлении 11 атм. Реакцию инициировали раздавливанием ампулы с навеской цирконоцена. Давление этилена в процессе полимеризации поддерживали постоянным (11 атм.). Процесс полимеризации проводили в течение 4 минут. Процесс останавливали введением в реактор 5% раствора соляной кислоты в этиловом спирте. Полиэтилен промывали смесью вода/этанол, фильтровали и высушивали при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход полиэтилена - 13.9 г. Активность - 4970 кг ПЭ/(моль $\text{Zr} \cdot \text{ч}$ атм).

Пример 7. (каталитическая система по прототипу (сокатализатор тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО) + модификатор 2,6-дифенилфенол) для сравнения каталитических свойств заявляемых систем и способа синтеза полиолефинов в реакции гомополимеризации этилена, опыт 2 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Навеска цирконоцена - 1.6 мг ($4 \cdot 10^{-6}$ моля), в качестве активатора использовали толуольный раствор ТИБАО + модификатор 2,6-дифенилфенол (60 мл., $[\text{Al}] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$, $\text{Al/фенол} = 20$). Время полимеризации - 30 мин. Выход полиэтилена - 4 г. Активность - 180 кг ПЭ/(моль $\text{Zr} \cdot \text{ч}$ атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w = 180000$, $M_w/M_n = 3.8$.

Примеры 8-11 для сравнения каталитических свойств заявляемых систем от типа арилоксида изобутилалюминия в реакции гомополимеризации этилена и для сравнения с каталитическими системами по прототипу.

Пример 8 (опыт 3 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrMe}_2$ (2.5 мг, $6.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}] = 1.9 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 3.0 минут. Выход полиэтилена - 10.2 г. Активность - 3120 кг ПЭ/(моль $\text{Zr} \cdot \text{ч}$ атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ:

$M_w=173000$, $M_w/M_n=3.5$. Температура плавления ПЭ=135°C, степень кристалличности = 70%.

Пример 9 (опыт 4 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали монозамещенный ариоксид изобутиалюминия I (ДТБМФ). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2.5 мг, $6.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}]=1.9 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 2.5 минут. Выход полиэтилена - 8.6 г. Активность - 3150 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=162000$, $M_w/M_n=2.8$. Температура плавления ПЭ=140°C, степень кристалличности = 71%.

Пример 9a (опыт 5 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутиалюминия I (ТТБФ). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1,0 мг ($2.46 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}]=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 4 минут. Выход полиэтилена - 8.4 г. Активность - 4920 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм).

Пример 9b (опыт 6 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутиалюминия I (ТБМФ). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2.3 мг, $5.67 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}]=1.7 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 3 минут. Выход полиэтилена - 10.6 г. Активность - 3530 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Температура плавления ПЭ=139°C, степень кристалличности = 72%.

Пример 10 (опыт 7 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутиалюминия I (ДФФ). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2.0 мг, $4.9 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}]=1.5 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 32 минут. Выход полиэтилена - 3.7 г. Активность - 130 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Температура плавления ПЭ=137°C, степень кристалличности = 71%.

Пример 11 (опыт 8 в Таблице 1). Пример иллюстрирует зависимость свойств заявляемых каталитических систем от степени замещения активатора в полимеризации этилена для сравнения с Примером 8.

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (1.7 мг, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали дизамещенное производное арилоксиизобутиалюминия II (ДТБФ) ($[\text{Al}]=1.3 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 8.0 минут. Выход полиэтилена - 4.3 г. Активность - 730 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=171000$, $M_w/M_n=4.2$.

Содержание остаточного фенола составляет 0.3 вес. %. Температура плавления ПЭ=137°C

Сопоставление Примеров 8-11 с Примерами по прототипу показывает, что заявляемые каталитические системы по активности сравнимы или превосходят системы по прототипу. Сопоставление Примеров 8-11 показывает также, что при прочих равных условиях активирующая способность активаторов в гомополимеризации этилена соответствует ряду: I (ТТБФ)>I (ТБМФ)>I (ДТБФ)~I (ДТБМФ)>>II (ДТБФ)>>I (ДФФ). При этом каталитическая активность системы с монозамещенным активатором I (ТБМФ) в гомополимеризации этилена приблизительно в 4 раза выше, чем с объемным дизамещенным II (ДТБФ) и в 20 раз выше, чем с I (ДФФ). Пример 11 показывает, что предлагаемый способ получения полиолефинов, содержащих антиоксидант, получаемый гидролизом активатора *in situ* на стадии промывки полимера является эффективным и обеспечивает содержание фенола, необходимое для термоокислительной стабилизации полимера.

Примеры 12, 12a, 12b, 13, 13a. Примеры иллюстрируют зависимость свойств заявляемых каталитических систем от типа металлоценового прекатализатора в гомополимеризации этилена для сравнения с Примером 8.

Пример 12 (опыт 9 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве прекатализатора использовали металлоцен $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2.2 мг ($5.0 \cdot 10^{-6}$ моля)). В качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ) ($[\text{Al}] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 16 минут. Выход полиэтилена - 5.4 г. Активность - 375 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Температура плавления ПЭ=138°C, степень кристалличности = 66%.

Пример 12a (опыт 10 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве прекатализатора использовали металлоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{TiMe}_2$ (5.9 мг ($7.4 \cdot 10^{-6}$ моля)). В качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ) ($[\text{Al}] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 32 минут. Выход полиэтилена - 1.6 г. Активность - 38 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Температура плавления ПЭ=138°C, степень кристалличности = 56%.

Пример 12b (опыт 11 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве прекатализатора использовали металлоцен $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2$ (2.0 мг ($3.4 \cdot 10^{-6}$ моля)). В качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ) ($[\text{Al}] = 1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 60 минут. Выход полиэтилена - 0.12 г. Активность - 3.2 кг ПЭ/(моль Hf·ч атм).

Пример 13 (опыт 12 в Таблице 1).

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве прекатализатора использовали металлоцен CpZrMe_2Cl (4.3 мг ($17 \cdot 10^{-6}$ моля)). В качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ) ($[\text{Al}] = 5.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 52 минут. Выход полиэтилена - 3.8 г. Активность - 25 кг ПЭ/(моль

Zr-ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=233000$, $M_w/M_n=5.2$. Температура плавления ПЭ=139°C, степень кристалличности = 69%.

Примеры 8, 12-13а показывают, что тип металлоцена оказывает существенное влияние на активность каталитической системы. При одинаковом строении лигандного каркаса активность цирконоцена значительно выше, чем титаноцена (Примеры 8, 12а).

Активность систем с цирконоценами и титаноценами значительно превышает активность гафноцена (Пример 12b), а пространственно открытый диметилированный моноциклопентадиенильный цирконоцен при прочих равных условиях проявляет значительно меньшую активность (Пример 13).

Пример 13а (опыт 13 в Таблице 1). Демонстрирует необходимость наличия диалкилированного металлоцена в каталитической системе.

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве прекатализатора использовали металлоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$ (3.7 мг ($8.3 \cdot 10^{-6}$ моля)). В качестве активатора использовали монозамещенный арилоксид изобутилалюминия I (ДТБФ) ($[\text{Al}]=5.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 60 минут. Образования полимера не наблюдалось.

Примеры 14-17. Для сравнения каталитических свойств заявляемых систем от типа мономера и типа активатора в реакциях гомополимеризации.

Пример 14 (опыт 14 в Таблице 1).

Полимеризационный реактор из нержавеющей стали объемом 500 мл, оборудованный механической мешалкой пропеллерного типа, системой для ввода жидких реагентов и приспособлением для раздавливания ампул с компонентами каталитической системы, термостатировали при 50°C при вакуумировании в течение 1 часа, заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В токе аргона в реакторе закрепляли ампулу с навеской цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (1.4 мг, $3.5 \cdot 10^{-6}$ моля). Реактор вакуумировали в течение 15 мин., затем в него вводили толуольный раствор I (ДТБФ)

(120 мл., $[\text{Al}]=1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$), нагревали до 30°C и заполняли при перемешивании пропиленом до полного насыщения реакционной среды при давлении пропилена 4 атм. Реакцию инициировали раздавливанием ампулы с навеской цирконоцена. Давление пропилена в процессе полимеризации поддерживали постоянным (4 атм). Реакцию останавливали введением в реактор 5% раствора соляной кислоты в этиловом спирте. Полипропилен промывали смесью вода/этанол, фильтровали и высушивали при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянного веса. Время полимеризации 30 минут. Выход полипропилена 2.4 г. Активность 350 кг ПП/(моль Zr-ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=124000$, $M_w/M_n=3.4$.

Пример 15 (опыт 15 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили как в Примере 14. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ДТБМФ) ($[\text{Al}]=1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$ моль). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ составляла 1.4 мг ($3.5 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 20 минут. Выход полипропилена 1.8 грамма. Активность 400 кг ПП/(моль Zr-ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=144400$, $M_w/M_n=3.2$. Температура плавления = 142°C, степень кристалличности = 42%.

Пример 15а (опыт 16 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили как в Примере 14. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ТТБФ) ($[Al]=8.1 \cdot 10^{-4}$ моль, $Al/Zr = 300$ моль). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1,1 мг ($2.7 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 10 минут. Выход полипропилена 2,7 грамм. Активность 1460 кг ПП/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=147000$, $M_w/M_n=2.2$. Температура плавления = $139^\circ C$, степень кристалличности = 42%.

Пример 15b (опыт 17 в Таблице 1).

Полимеризацию пропилена проводили как в Примере 14, но в качестве активатора использовали I (ТБМФ) ($[Al]=1.4 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1.9 мг ($4.68 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 25 мин. Выход полипропилена 9.5 грамма. Активность 1215 кг ПП/(моль Zr·ч атм). Температура плавления = $145^\circ C$, степень кристалличности = 32%.

Пример 16 (опыт 18 в Таблице 1).

Полимеризацию пропилена проводили как в Примере 14, но в качестве активатора использовали I (ДФФ) ($[Al]=1.3 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1.7 мг ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 30 мин. Выход полипропилена 1.6 грамма. Активность 191 кг ПП/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=90000$, $M_w/M_n=2.9$. Температура плавления $143^\circ C$, кристалличность - 42%.

Пример 17 (опыт 19 в Таблице 1).

Полимеризацию пропилена проводили как в Примере 14, но в качестве активатора использовали II (ДТБФ) ($[Al]=1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$ моль). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1.5 мг ($3.7 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 30 минут. Выход полипропилена 2.1 грамма. Активность 290 кг ПП/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=69000$, $M_w/M_n=3.0$. Температура плавления $143^\circ C$, кристалличность - 41%.

Сопоставление Примеров 8-11 и 13-17 показывает, что активность каталитических систем в полимеризации этилена значительно выше, чем в полимеризации пропилена. Сопоставление Примеров 13-17 показывает, что при прочих равных условиях активирующая способность активаторов в гомополимеризации пропилена соответствует ряду: I (ТТБФ) > I (ТБМФ) > I (ДТБМФ) ~ I (ДТБФ) > II (ДТБФ) > I (ДФФ) что отличается от ряда активирующей способности в гомополимеризации этилена. Эти результаты указывают на существенную роль олефина и активатора в катализируемых реакциях гомополимеризации.

Примеры 18-23. Для сравнения каталитических свойств заявляемых систем от типа арилоксида изобутилалюминия в реакциях сополимеризации этилена с пропиленом.

Пример 18 (опыт 20 в Таблице 1).

Полимеризационный реактор из нержавеющей стали объемом 200 мл, оборудованный механической мешалкой пропеллерного типа, системой для ввода жидких реагентов и приспособлением для раздавливания ампул с компонентами каталитической системы, термостатировали при $50^\circ C$ при вакуумировании в течение 1 часа, заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры. В токе аргона в реакторе закрепляли ампулу с навеской цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ (2.0 мг, $4.9 \cdot 10^{-6}$ моля). Реактор

вакуумировали в течение 15 мин., затем в него вводили толуольный раствор I (ДТБФ) (60 мл., $[Al]=1.5 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Реактор нагревали до $30^{\circ}C$ и заполняли смесью газов этилен (Э)/пропилен (П) при мольном отношении, равном 0.7 при давлении 11 атм. Процесс сополимеризации проводили в течение 4.7 минут. Выход сополимера - 12.4 г. Активность - 3030 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=92000$, $M_w/M_n=4.5$. Наблюдаются две температуры плавления: 93 и $107^{\circ}C$, и две температуры стеклования: -63 и $-35^{\circ}C$. Степень кристалличности 19%. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=85/15 моль/моль. Содержание остаточного фенола составляет 0.6 вес. %.

Пример 19 (опыт 21 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ДТБМФ) ($[Al]=1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1.5 мг ($3.7 \cdot 10^{-6}$ моль). Сополимеризацию проводили 3.1 минуты. Выход полимера 10.0 грамма. Активность 4950 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Температура плавления $98^{\circ}C$, степень кристалличности 20%. Температура стеклования = $-35^{\circ}C$. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=85/15 моль/моль. Содержание остаточного фенола составляет 0.2 вес. %.

Пример 19а (опыт 22 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ТТБФ) ($[Al]=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1,0 мг ($2.46 \cdot 10^{-6}$ моль). Сополимеризацию проводили 4 минуты. Выход полимера 6.3 грамма. Активность 3700 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного полимера: $M_w=143000$. $M_w/M_n=2.3$. Температура плавления $102^{\circ}C$, степень кристалличности 31%. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=91/9 моль/моль.

Пример 19b (опыт 23 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ТБМФ) ($[Al]=2.0 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 2.65 мг ($6.5 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 3 минуты. Выход полимера 14.4 грамма. Активность 4300 кг полимер/(моль Zr·ч атм). Температура плавления 102 и $84^{\circ}C$, степень кристалличности 23%.

Пример 20 (опыт 24 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ДФФ) ($[Al]=1.6 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 2.2 мг ($5.4 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 5 минут. Выход полимера 10.2 грамма. Активность 2080 кг полимер/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=105000$, $M_w/M_n=2.5$. Температура плавления = $103^{\circ}C$, степень кристалличности 34%. Температура стеклования = $-33^{\circ}C$. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=88/12 моль/моль.

Пример 21 (опыт 25 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали I (ПФФ) ($[Al]=1.3 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 1.7 мг ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию проводили 18

минут. Выход полимера 1.2 грамма. Активность 86 кг полимер/(моль Zr·ч атм). Температура плавления = 98°C, степень кристалличности = 14%. Две температуры стеклования: -57 и -10°C. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=70/30 моль/моль.

5 Пример 22 (опыт 26 в Таблице 1).

Сополимеризацию проводили как в Примере 18. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали II (ДТБФ) ($[Al]=1.9 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 2.5 мг ($6.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Полимеризацию
10 проводили 7 минут. Выход полимера 5.8 грамма. Активность 760 кг полимер/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного полимера: $M_w=95000$. $M_w/M_n=4.2$. Температура плавления = 99°C, степень кристалличности = 27%. Содержание остаточного фенола составляет 0.4 вес. %.

Сопоставление Примеров 18-22 с примерами 8-11 и 13-17 показывает, что заявляемые
15 каталитические системы проявляют высокую активность в сополимеризации этилена с пропиленом. Сопоставление Примеров 18-22 показывает, что при прочих равных условиях активирующая способность активаторов в сополимеризации этилена с пропиленом соответствует ряду: I (ДТБМФ) > I (ТБМФ) > I (ДТБФ) > (ТТБФ) > I (ДФФ) > II (ДТБФ) > I (ПФФ), что отличается от ряда активирующей способности в
20 гомополимеризации этилена и пропилена и в ряде случаев существенно превышает активность систем в реакциях гомополимеризации (сравните Примеры 19, 9, 15). Эти результаты указывают на существенную роль активатора и наличия сомономера в реакционной среде на катализируемую реакцию сополимеризации. Сополимеры,
25 получаемые на заявляемых каталитических системах имеют низкую степень кристалличности и в ряде случаев низкие температуры стеклования, что соответствует характеристикам эластомерных материалов.

Пример 23 (опыт 27 в Таблице 1). Для демонстрации сохранения активирующих свойств арлидоксилов изобутилалюминия при хранении.

Сополимеризацию проводили как в Примере 19. Отличие состоит в том, что в качестве
30 активатора использовали I (ДТБМФ), который хранился в течение 6 месяцев после синтеза ($[Al]=1.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$) в виде раствора в толуоле. Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ составляла 2.5 мг ($6.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Сополимеризацию проводили 2.5 минуты. Выход полимера 12.8 грамм. Активность 4700 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Температура плавления = 100°C, степень кристалличности 18%. Температура стеклования -61°C. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П=82/18 моль/моль.

Сопоставление примеров 19 и 23 (опыты 21 и 27 в Таблице 1) показывает, что активирующие свойства I (ДТБМФ) сохраняются при хранении активатора. Активность каталитической системы и характеристики полученного сополимера не изменились.

40 Примеры 24-27. Для сравнения каталитических свойств заявляемых систем от типа арлидоксилов изобутилалюминия в реакциях тройной сополимеризации этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом.

Пример 24 (опыт 28 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили как в Примере 8, только толуольный раствор активатора
45 в реактор вводили совместно с 5-этилиденнорборненом-2 (ЭНБ). Навеска цирконоцена $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ (2.8 мг, $6.9 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - I (ДТБФ) ($[Al]=1.9 \cdot 10^{-3}$ моль, $Al/Zr = 300$). Мольное отношение сомономеров в смеси: 47 (Э)/43 (П)/24 (ЭНБ).

Полимеризацию проводили 3.3 минуты. Выход полимера 7.9 грамма. Активность 1960 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного полимера: $M_w=108000$, $M_w/M_n=2.8$. Температура плавления 85°C, степень кристалличности = 21% (данные ДСК). Температура стеклования = -25°C. Состав сомономеров в сополимере: Э/П/ЭНБ=85/13/2 моль/моль/моль.

Пример 25 (опыт 29 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили при условиях как в Примере 24. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2.8 мг, $6.9 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - I (ДТБМФ) ($[\text{Al}]=2.1 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Полимеризацию проводили 4 минуты. Выход полимера 8.6 грамма. Активность 1760 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного полимера: $M_w=105000$, $M_w/M_n=3.7$. Температуры плавления: 81 и 106°C, степень кристалличности = 21%. Температура стеклования -18°C. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П/ЭНБ=88/8/4 моль/моль/моль.

Пример 25a (опыт 30 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили при условиях как в Примере 24. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1,0 мг ($2.46 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - I (ТТБФ) ($[\text{Al}]=7.4 \cdot 10^{-4}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Полимеризацию проводили 7 минут. Выход полимера 3.7 грамм. Активность 1230 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Температуры плавления: 85 и 102 и 120°C, степень кристалличности = 20%. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П/ЭНБ=90/8/2 моль/моль/моль.

Пример 25b (опыт 31 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили при условиях как в Примере 24. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1,8 мг ($4.4 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - I (ТБМФ) ($[\text{Al}]=1.3 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Полимеризацию проводили 8 минут. Выход полимера 3.35 грамма. Активность 550 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Температура плавления: 90°C, степень кристалличности = 22%.

Пример 26 (опыт 32 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили при условиях как в Примере 24. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (3.8 мг, $9.6 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - I (ДФФ) ($[\text{Al}]=3.9 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Полимеризацию проводили 9 минут. Выход полимера 2.8 грамма. Активность 180 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Три температуры плавления: 44, 86 и 98°C, степень кристалличности 31%. Температура стеклования -24°C. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П/ЭНБ=91/6/3 моль/моль/моль.

Пример 27 (опыт 33 в Таблице 1).

Полимеризацию проводили при условиях как в Примере 24. Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (3.0 мг, $7.6 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор - II (ДТБФ) ($[\text{Al}]=2.3 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Полимеризацию проводили 5.5 минут. Выход полимера 2.7 грамма. Активность 370 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного полимера: $M_w=171000$, $M_w/M_n=2.7$. Температура плавления 87°C, степень кристалличности = 20%. Температура стеклования -32°C. Соотношение сомономеров в сополимере: Э/П/ЭНБ=91/7/2 моль/моль/моль.

Сопоставление Примеров 24-27 показывает, что при прочих равных условиях активность заявляемых каталитических систем значительно ниже в присутствии диена по сравнению с двойной сополимеризацией этилена с пропиленом (Примеры 18-23). Активирующая способность активаторов в тройной сополимеризации этилена с

пропиленом и диеном соответствует ряду: I (ТТБФ)>I (ДТБФ)~I (ДТБМФ)>I (ТБМФ)>II (ДТБФ)>I (ДФФ), что несколько отличается от ряда активности систем в двойной сополимеризации этилена с пропиленом. Эти результаты указывают на существенную роль активатора и состава сомономеров в реакционной среде на катализируемую реакцию сополимеризации.

Пример 28 (опыт 34 в Таблице 1). Демонстрирует необходимость использования пространственно объемных арилоксидов изобутиллуминия в качестве активаторов.

Гомополимеризацию этилена проводили как в Примере 8. Отличие состоит в том, что в качестве активатора использовали незамещенный в фенильном кольце

диизобутиллуминий феноксид (PhAl^iBu_2). Навеска цирконоцена $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (3.7 мг, $9.2 \cdot 10^{-6}$ моля). Активатор вводили в виде толуольного раствора ($[\text{Al}]=2.8 \cdot 10^{-3}$ моль, $\text{Al/Zr} = 300$). Процесс полимеризации проводили в течение 60 минут. Образования полимера не наблюдали.

Приведенные примеры показывают, что заявляемые каталитические системы эффективны в синтезе полиэтилена и пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилен/пропилен/диен. Эффективность каталитических систем определяется строением металлоцена, активатора и составом реакционной среды.

Таблица 1. Гомополимеризация этилена, пропилена, сополимеризация этилена с пропиленом и тройная сополимеризация этилена с пропиленом и этилдиенборбореном на металлоценах $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (1), $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ (2), $\text{rac-EtInd}_2\text{TiMe}_2$ (3), $\text{Ph}_2\text{Cr}^i\text{Hf}^i\text{HfMe}_2$ (4), CrZrMe_2Cl (5) и $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$ (6) с арилоксидами изобутиллуминия в качестве активатора (толуол (120 мл в полимеризации пропилена, 60 мл в остальных процессах), 30 °C, $\text{Al/M} = 300$ моль/моль; для опытов по прототипу указано в сносках).

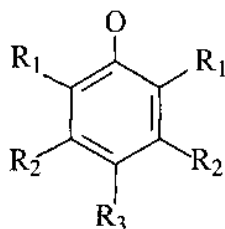
Пример №	№	Активатор ^{а)} (Металлоцен)	(Со)мономер в смеси, б) моль %	Zr·10 ⁶ , моль	P, атм	t, мин	Выход, г	A ^{в)}	Сомоном. в сопол., моль %	M _w	M _w /M _n	T _м ^{г)} , °C	χ, %	T _{ст} ^{д)} , °C
6	1	MAO ^{а)} (1)	Э	3.8	11	4.0	13.9	4970						
7	2	ТИБАО+ДФФ ^{б)} (1)	Э	4.0	11	30.0	4.0	180		180000	3.8			
8	3	I (ДТБФ) (1)	Э	6.2	11	3.0	10.2	3120		173000	3.5	135	70	
9	4	I (ДТБМФ) (1)	Э	6.2	11	2.5	8.6	3150		162000	2.8	140	71	
9a	5	I (ТТБФ) (1)	Э	2.5	11	3.9	8.4	4920				137	63	
9b	6	I (ТБМФ) (1)	Э	5.7	11	3.0	10.6	3530				139	72	
10	7	I (ДФФ) (1)	Э	4.9	11	32.0	3.7	130				137	71	
11	8	II (ДТБФ) (1)	Э	4.2	11	8.0	4.3	730		171000	4.2	137		
12	9	I (ДТБФ) (2)	Э	5.0	11	16.2	5.4	375				138	66	
12a	10	I (ДТБФ) (3)	Э	7.4	11	32	1.6	38				138	56	
12b	11	I (ДТБФ) (4)	Э	3.4	11	60.0	0.12	3.2						
13	12	I (ДТБФ) (5)	Э	17	11	52.0	3.8	25		233000	5.2	139	69	
13a	13	I (ДТБФ) (6)	Э	8.3	11	60.0	нет							
14	14	I (ДТБФ) (1)	П	3.5	4	30.0	2.4	350		124000	3.4	146	26	
15	15	I (ДТБМФ) (1)	П	3.5	4	20.0	1.8	400		144400	3.2	142	42	
15a	16	I (ТТБФ) (1)	П	2.7	4	10.3	4.1	1460		147000	2.2	139	42	
15b	17	I (ТБМФ) (1)	П	4.7	4	25.0	9.5	1215				145	32	
16	18	I (ДФФ) (1)	П	4.2	4	30.0	1.6	191		90000	2.9	143	42	
17	19	II (ДТБФ) (1)	П	3.7	4	30.0	2.1	290		69000	3.0	143	41	
18	20	I (ДТБФ) (1)	Э/П=60/40	4.9	11	4.7	12.4	3030	86/14	92000	4.5	93, 107 ^{г)}	19	-63, -35 ^{д)}
19	21	I (ДТБМФ) (1)	Э/П=60/40	3.7	11	3.1	10.0	4950	82/18			98	20	-35
19a	22	I (ТТБФ) (1)	Э/П=60/40	2.5	11	3.9	6.3	3700	91/9	143000	2.3	102	31	
19b	23	I (ТБМФ) (1)	Э/П=60/40	6.5	11	3.0	14.4	4300				84, 102 ^{г)}	23	
20	24	I (ДФФ) (1)	Э/П=60/40	5.4	11	5.1	10.2	2080	88/12	105000	2.5	103	34	-33

21	25	I (ПФФ) (1)	Э/П=60/40	4.2	11	18.2	1.2	86	70/30			98	14	-57, -10 ^{г)}
22	26	II (ДТБФ) (1)	Э/П=60/40	6.2	11	7.0	5.8	760		95000	4.2	99	27	
23	27	I (ДТБМФ) ^{в)} (1)	Э/П=60/40	6.2	11	2.5	12.8	4700	82/18	108000	3.0	100	18	-61
24	28	I (ДТБФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	6.9	11	3.3	7.9	1960	85/13/2	108000	2.8	85	21	-25
25	29	I (ДТБМФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	6.9	11	4.0	8.6	1760	88/8/4	105000	3.7	81, 106 ^{г)}	21	-18
25a	30	I (ТТБФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	2.5	11	7.0	3.7	1230	90/8/2			85, 101, 120	20	
25b	31	I (ТБМФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	4.4	11	8.0	3.4	550				90	22	
26	32	I (ДФФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	9.6	11	9.1	2.8	180	91/6/3			44, 86, 98 ^{г)}	31	-24
27	33	II (ДТБФ) (1)	Э/П/ЭНБ=47/43/10	7.6	11	5.5	2.7	370	91/7/2	171000	2.7	87	20	-32
28	34	PhAl ⁱ Bu ₂ (1)	Э	9.2	11	60	нет							

^{а)} ТИБАО - тетраизобутиллоксан, ДФФ - 2,6- дифенилфенол, I - $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{OAr}$, II - $\text{Al}^i\text{Bu}_2(\text{OAr})_2$, Ar = ДТБФ - 2,6-дитретбутилфенил, ДТБМФ - 2,6-дитретбутил-4-метилфенил, ДФФ - 2,6-дифенилфенил, ПФФ - пентафторфенил; ^{б)} Мономер или сомомеры в реакционной смеси: Э - этилен, П - пропилен, ЭНБ - 5-этилдиенборборен-2; ^{в)} А - активность в кг полимера/(моль Zr (г атм)); ^{г)} Температура плавления полимера, определенная на втором прогреве после перекристаллизации; ^{д)} Температура стеклования сополимера; ^{е)} Сокализатор MAO, $\text{Al/Zr}=1000$; ^{ж)} Сокализатор ТИБАО + модификатор ДФФ, $\text{Al/Zr}=300$, $\text{Al/ДФФ}=20$; ^{з)} Два пика плавления на кривой ДСК; ^{и)} Два значения температуры стеклования; ^{к)} Активатор, применяемый после хранения в течение 6 месяцев

Формула изобретения

1. Применение арилоксидов изобутиалюминия состава: $Al^iBu_x(OAr)_{3-x}$, $x = 1$ или 2 ,
 где $OAr=$



R_1 =метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, третбутил, н-гексил, изогексил, н-гептил, изооктил, н-октил, изооктил, фенил, мезитил, 1-нафтил, 2-нафтил, фтор, хлор, бром, иод,

R_2 =водород, фтор, хлор, бром, иод,

R_3 =водород, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, третбутил, н-гексил, изогексил, н-гептил, изооктил, н-октил, изооктил, фенил, мезитил, 1-нафтил, 2-нафтил, фтор, хлор, бром, иод,

в качестве активаторов диалкильных металлоценовых катализаторов переходных металлов IVB Группы в гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена, пропилена и диенов.

2. Гомогенная двухкомпонентная каталитическая система для синтеза гомополимеров этилена, пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилена с пропиленом и диенов, состоящая из диалкилированного металлоценового комплекса переходного металла IVB Группы и алюминийорганического активатора, отличающаяся тем, что в качестве алюминийорганического активатора применяются арилоксиды изобутиалюминия по п. 1.

3. Способ получения гомополимеров этилена, пропилена, сополимеров этилена с пропиленом и тройных сополимеров этилена с пропиленом и диенами, отличающийся тем, что процессы гомо- и сополимеризации проводят на каталитических системах по п. 2.

4. Способ стабилизации гомо- и сополимеров олефинов и диенов путем гидролиза водно-спиртовым раствором арилоксида изобутиалюминия, содержащегося в составе гомогенной каталитической системы по п. 2, на стадии промывки полимера.