



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013134441/04, 24.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2015 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 10.06.2015 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: С.С.Иванчев, Новая технология получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенной морфологией на функционализированных постметаллоценовых катализаторах, Известия Уфимского научного центра РАН, 2012, N 4, с.44-52. Sanjay Rastogi et al, Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via (см. прод.)

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Биржевой проезд, 6,
Институт высокомолекулярных соединений,
Директору СПб филиала Института катализа
СО РАН Иванчеву С.С.

(72) Автор(ы):

Иванчев Сергей Степанович (RU),
Озерин Александр Никифорович (RU),
Иванчева Неонила Ивановна (RU),
Чвалун Сергей Николаевич (RU),
Олейник Иван Иванович (RU),
Бакеев Николай Филлипович (RU),
Еремеева Марина Геннадиевна (RU),
Свиридова Елена Викторовна (RU),
Аулов Виктор Антонович (RU),
Олейник Ирина Владимировна (RU),
Кечекьян Александр Степанович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) (RU),
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) (RU)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАКТОРНОГО ПОРОШКА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

(57) Реферат:

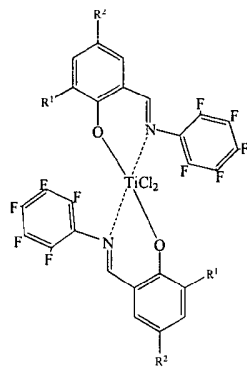
Изобретение относится к проблеме получения реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена с особой морфологией и определенной дисперсности, способных к переработке в сверхпрочные и сверхмодульные волокна и ленты методом холодного твердофазного формования и получения на их основе канатов, сетей, бронежилетов, касок и других защитных материалов. Описана каталитическая система для полимеризации этилена на основе замещенных бис(феноксиминовых) титангаллоидных комплексов общей формулы, указанной ниже,

где (I) $R^1 =$ третбутилэтилфенил, $R^2 = H$; (II) $R^1 =$ этилфенил, $R^2 = H$; (III) $R^1 =$ этилфенил, $R^2 = Me$, активированная метилалюмоксаном, для получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенной морфологией. Изобретение также относится к способу получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом каталитической полимеризации и к способу холодного формования реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Технический результат - расширение

RU 2 552 636 C2

RU 2 552 636 C2

ассортимента каталитических систем для полимеризации этилена, получение особо прочных изделий на его основе. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 20 пр., 1 табл.



(56) (продолжение):

Solvent-Free Route, *Macromolecules*, 2011, 44(14), p.5558-5568. Anurag Pandey et al, Heterogeneity in the Distribution of Entanglement Density during Polymerization in Disentangled Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, *Macromolecules*, 2011, 44(12), p.4952-4960. Saeid Talebi et al, Molar Mass and Molecular Weight Distribution Determination of UHMWPE Synthesized Using a Living Homogeneous Catalyst, *Macromolecules*, 2010, 43, p. 2780-2788. Makoto Mitani et al, FI Catalysts: New Olefin Polymerization Catalysts for the Creation of Value-Added Polymers, *The Chemical Record*, 2004, vol.4 (3), p.137-158. Н.Н.Иванчева, М.Ю.Малинская, С.С.Иванчев, И.И.Олейник, А.И.Кочнев, Г.А.Толстикова, Особенности полимеризации этилена на фенокси-иминных комплексах титана различной структуры, *Кинетика и катализ*, 2007, том 48, №6, с.887-892. В.П.Фадеева и др. Определение состава постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов, *Журнал структурной химии*, 2010, том 51, с.188-192. RU 2459835 C2, 27.08.2012

RU 2 5 5 2 2 6 3 6 C 2

RU 2 5 5 2 6 3 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 552 636** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08F 4/642 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013134441/04, 24.07.2013

(24) Effective date for property rights:
24.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: 24.07.2013

(43) Application published: 27.01.2015 Bull. № 3

(45) Date of publication: 10.06.2015 Bull. № 16

Mail address:

199034, Sankt-Peterburg, Birzhevoj proezd, 6,
Institut vysokomolekuljarnykh soedinenij, Direktoru
SPb filiala Instituta kataliza SO RAN Ivanchevu
S.S.

(72) Inventor(s):

Ivanchev Sergej Stepanovich (RU),
Ozerin Aleksandr Nikiforovich (RU),
Ivancheva Neonila Ivanovna (RU),
Chvalun Sergej Nikolaevich (RU),
Olejnik Ivan Ivanovich (RU),
Bakeev Nikolaj Fillipovich (RU),
Eremeeva Marina Gennadijevna (RU),
Sviridova Elena Viktorovna (RU),
Aulov Viktor Antonovich (RU),
Olejnik Irina Vladimirovna (RU),
Kechek'jan Aleksandr Stepanovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut kataliza im. G.K.
Boreskova Sibirskogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (IK SO RAN) (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut sinteticheskikh
polimernykh materialov im. N.S. Enikolopova
Rossijskoj akademii nauk (ISPM RAN) (RU)

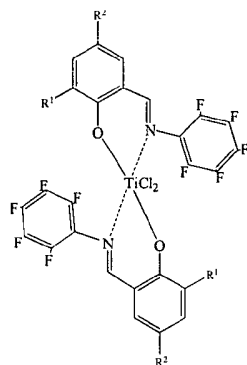
(54) **CATALYTIC SYSTEM AND METHOD OF OBTAINING REACTOR POWDER OF SUPERHIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to problem of obtaining reactor powders of superhigh-molecular-weight polyethylene with special morphology and of certain dispersity, capable of processing into superstrong and supermodular fibres and tapes by method of cold solid-phase moulding and obtaining thereof based ropes, nets, body armour, helmets and other protective materials. Described is catalytic system for ethylene polymerisation based on substituted bis(phenoxyimine)

titanium haloid complexes of general formula



, given below, where (I) $R^1 =$

tertbutylethylphenyl, $R^2=H$; (II) $R^1 =$ ethylphenyl, $R^2=H$; (III) R^1 is ethylphenyl, R^2 is Me, activated with methylalumoxane, to obtain reactor powder of superhigh-molecular-weight polyethylene with improved morphology. Invention also relates to method of obtaining reactor powder of superhigh-molecular-

weight polyethylene by method of catalytic polymerisation and to method of cold moulding of reactor powder of superhigh-molecular-weight polyethylene.

EFFECT: extension of assortment of catalytic systems for ethylene polymerisation, and obtaining thereof-based superstrong products.

7 cl, 20 ex, 1 tbl

R U 2 5 5 2 2 6 3 6 C 2

R U 2 5 5 2 6 3 6 C 2

Изобретение относится к проблеме получения реакторных порошков (РП) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с особой морфологией и определенной дисперсности, способных к переработке в сверхпрочные и сверхмодульные волокна и ленты методом холодного твердофазного формования и получения на их
5 основе канатов, сетей, бронезилетов, касок и других защитных материалов.

В настоящее время СВМПЭ производится методом суспензионной полимеризации с использованием нанесенных Циглеровских каталитических систем. Переработка СВМПЭ в волокна высокой прочности реализуется методом продавливания через
10 фильеры раствора СВМПЭ в трихлорбензоле или парафиновом масле (концентрация СВМПЭ $\leq 5\%$) при высокой температуре ($\sim 180^\circ\text{C}$) в охлажденную камеру с водой. Раствор СВМПЭ, выходящий из фильеры, превращается при удалении растворителя в гель. Полученные гелевые волокна подвергаются ориентационной вытяжке при температуре ниже температуры плавления, превращаясь в высокопрочное и высокомодульное волокно.

15 Технология получения СВМПЭ с использованием многоцентровых Циглеровских катализаторов имеет недостатки, связанные с тем, что полицентровая каталитическая система не может обеспечить оптимальную морфологическую структуру получаемого СВМПЭ, соответственно, снизить перепутанность макроцепей, что сказывается на прочностных и модульных свойствах волокон.

20 Используемая технология переработки СВМПЭ не является оптимальной из-за длительности процесса растворения, затрат больших количеств растворителя, энергетических затрат и низкой производительности.

В последние несколько десятилетий опубликованы исследования, указывающие на потенциальную возможность реализации новых подходов в технологии получения РП
25 СВМПЭ и переработки их в изделия без растворения и без плавления полимера с получением сверхпрочных и сверхмодульных изделий. Так, Джейлом [1. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. - Л., Химия. 1968, С.26] было показано, что единичные монокристаллы ПЭ, как и монокристалльные маты макроскопических размеров, способны легко подвергаться деформированию при температурах ниже температуры плавления.
30 Позднее Бакеевым Н.Ф. с сотрудниками [2. Константинопольская М.Б, Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф.. Высокомолек. соед. 1985. 276. №7, с.538; 3. Селихова И.В., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. 1992. Т. 34А. №2. С.92; 4. Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. 2008. Т.50А. №8. С.1515], а также независимо от них группой Смита [5. Smith P, Chanzy H.D., B.R. Rotzinger
35 Polymer Commun. 1985. V.26, P.258; 6. Smith P, Chanzy H.D., Rotzinger B.R. J. Mater. Sci. 1987. V.22, P.523.; 7. US Pat. 4769433, 1988; 8. Smith P, Chanzy H.D., Rotzinger B.R. Polymer. 1989. V.30. P.1814] была научно обоснована возможность холодного формования СВМПЭ. В результате исследования структуры и свойств деформируемых ПЭ образцов
40 при температуре ниже его температуры плавления в материалах могут быть реализованы условия гомогенизации РП СВМПЭ под давлением с образованием тонкой пленки, легко разделяемой на ленты, которые в результате ориентационной вытяжки превращаются в высоко ориентированные фибриллярные структуры с достижением высоких модулей упругости и высокой прочности. В более поздних работах [4,8] было
45 показано, что одним из решающих условий для получения высокоориентированного, высокопрочного материала из СВМПЭ является использование РП с особой морфологией, обеспечивающей возможность формирования особой сетки узлов зацепления. При недостаточной концентрации молекулярных зацеплений не удается

достичь высоких степеней ориентации, что является причиной хрупкого разрушения образцов при растяжении. При слишком большом числе зацеплений в аморфных областях становится низкой предельная кратность вытяжки и, соответственно, снижается число проходных цепей, несущих нагрузку, и ухудшающих механические свойства материала.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

Описана возможность управления характером морфологии ПЭ получаемых ионнокоординационной полимеризацией этилена на катализаторах особой структуры в патентах и публикациях [9. SU 487089, 1975; 10. SU 614115, 1978; 11. Ужинова Л.Д., Баулин А.А., Платэ Н.А., Иванчев С.С., Андреева И.Н. Высокомолек. соед. Б 1978. Т20. №1, с. 73; 12. Баулин А.А., Гольдман А.Я., Фрейдин А.Б., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Иванчев С.С. Высокомолек. соед. Б, 1982. Т24. №5, с. 323] за счет использования каталитических систем особого строения. Однако во всех приведенных выше работах ММ образующихся ПЭ была ниже $1.0 \cdot 10^6$.

Следует отметить интересный способ получения СВМПЭ, описанный в патенте [14. KR 19980015409, C08F 4/00, 2000-12-15], где в качестве каталитической системы используются растворимые титанмагниево-кобальтовые системы с сокатализатором - триэтилалюминием, позволяющие в температурном интервале $10-60^\circ\text{C}$ и давлениях этилена 1 и 3 атм синтезировать СВМПЭ с ММ от $1.0 \cdot 10^6$ до $3.8 \cdot 10^6$. В условиях холодного прессования были получены волокна с улучшенной разрывной прочностью [15. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. Polymer. 2000. V.41, p.1355; 16. Joo Y.K., Zhou H., Lee S.-G., Lee H.-K., Song J.-K., Joun. Applied Polym. Sci. 2005. V.98, p.718]. Основными недостатками этого способа оказалась трудность стабильно получать высококристаллические линейные СВМПЭ и, соответственно, достигать высокие прочностные ($1.7-2.0$ ГПа), а также модульные свойства волокон.

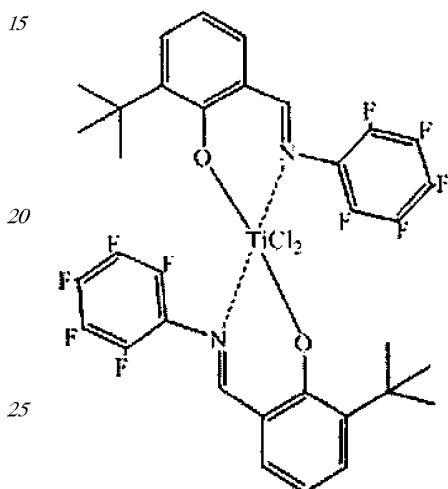
Благодаря открытию постметаллоценовых катализаторов, характеризующихся моноцентровостью и однородностью активных центров, а в ряде случаев способных реализовывать механизм живой полимеризации, существенно расширились возможности получения СВМПЭ. [17. V.C. Gibson and S.K. Spitzmesser, Chem. Rev., 2003, 103, 283; 18. M. Mitani, J. Saito, S.J. Jshii, Y. Nakayama, H. Makio, N. Matsukawa, S. Matsui, J.-J. Mohri, R. Furuyama, H. Terao, H. Bando, H. Tanaka, T. Fujita. Chem. Rec. 2004. V.4. P.137; 19. G.J. Domski, J.M. Rose, G.W. Coates, A.D. Bolig, M. Brookhart. Progress Polymer Sci. 2007. V.32. P.30; 20. С.С. Иванчев. Успехи химии. 2007. Т.76. №7. С.669-690; 21. H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, and T. Fujita. Chem. Rev., 2011, 111, 2363].

В ряду постметаллоценовых катализаторов особый интерес при получении СВМПЭ вызывают так называемые FI-катализаторы (феноксииминные катализаторы), открытые группой Т. Фуджита на основе концепции о роли лигандного окружения в формировании каталитической активности [18-21]. Для FI-катализаторов особой структуры с фторзамещенными лигандами реализуется механизм живой полимеризации, несколько позднее обнаруженный и для некоторых других структур FI-катализаторов [22. С.С. Иванчев, В.А. Трунов, В.Б. Рыбаков, Д.К. Альбов, Д.Г. Рогозин. Докл. АН, 2005, 404, с. 57].

Нами сравнительно недавно получен патент [23. Пат. РФ 2459835, C08F4/642, 27.08.2012] на каталитическую систему и способ получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена для сверхвысокопрочных сверхвысокомодульных изделий методом холодного формования. В этом патенте нами впервые были использованы и запатентованы феноксииминные катализаторы на основе функционализированных оксиаллилными группами бис(феноксииминных) комплексов хлорида титана для получения РП СВМПЭ с улучшенной морфологией и последующей

переработки его холодным формованием в сверхвысокопрочные (>2 ГПа) и сверхвысокомодульные (>80 ГПа) изделия.

В это же время группой исследователей под руководством S. Rastogi был выполнен цикл исследований по изучению кинетических особенностей формирования макроцепей при полимеризации этилена с образованием РП СВМПЭ и возможности их переработки в сверхвысокопрочные сверхвысокомодульные изделия на катализаторе, приведенном ниже [24-31] [24. S. Rastogi, D.R. Lippits, G.W.M. Peters, R. Graf, Y.F. Yao, H.W. Spiess Nature Mater. 4, 635-647 (2005); 25. S. Rastogi, Y. Yao, D. R. Lippits, G. W. H. Hohne, R. Graf, H. W. Spiess, P.J. Lemstra, Macromolecular Rapid Communications, 2009, 30, 826; 26. S. Taleli, R. Duchatu, S. Rastogi, J. Kaschta, G. W. M. Peters, P.J. Lemstra, Macromolecules, 2010, v.43, 2780; 27. L. Balzano, S. Rastogi, G. Peters, Macromolecules, 2011, v.44, 2926; 28. A. Pandey, Y. Champouret, S. Rastogi, Macromolecules, 2011, v.44, 4952; 29. S. Rastogi, Y. Yao, S. Ronca, J. Bos, J. van der Eem, Macromolecules, 2011, v.44, 5558; 30. S. Ronca, D. Romano, G. Forte. E. Andablo-Reyes, S. Rastogi, Advances in Polymer Technology. 2012, v.31, №3, p.193.]



Здесь приведена структурная формула катализатора, использованного в работах [24-31], который, в свою очередь, был ранее описан и запатентован группой T. Fujita [31. S. Matsui, Y. Tochi, M. Mitani, S. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitaharu, T. Nakanu, T. Fujita, Chem. let. 1999, 1065. EP 08740053 PC Int. Appl WO 2001055231].

Кратко резюмируя главные моменты, рассмотренные в публикациях [24-31] и патентах [32. Pat. US 2010/0144224 A1; 33. PCT Int. Appl. WO 2010/079173 A1; 34. PCT Int. Appl. 2010/079174 A2], отметим следующее.

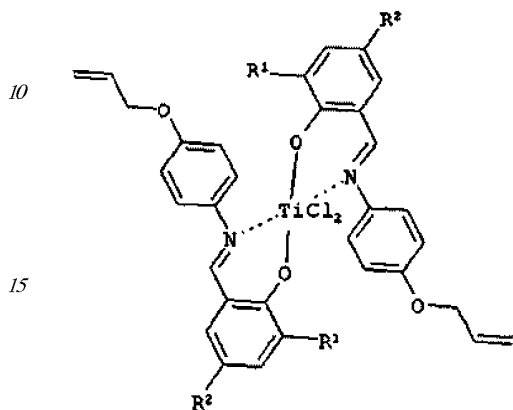
С использованием указанной выше каталитической системы, активированной метилалюмоксаном, в работах [24-31] проведен процесс полимеризации этилена в стеклянном реакторе (1500 мл) при температуре 10°C, давлении 1 атм, низкой концентрации катализатора (6×10^{-5} моль/л, 1,5 моль/л MAO). В этих условиях при малом времени полимеризации можно существенно снизить переплетение макроцепей СВМПЭ. Такой подход позволяет получить полимер с высокой степенью кристалличности с улучшенной морфологией, что позволяет успешно реализовать ориентационную вытяжку СВМПЭ и получить материалы с высокой прочностью и модулем упругости. К сожалению, в статьях практически отсутствуют конкретные данные по достигнутым прочностным и модульным характеристикам.

Что касается патентов [32-34], они относятся к способам переработки полученного СВМПЭ в пленки в условиях холодного формования.

Недостатками условий реализации получения СВМПЭ по схеме, описанной в работах [24-31], являются нетехнологичность осуществления полимеризации этилена (стеклянный

реактор, низкое давление и температура), необходимость прекращения процесса полимеризации при его малой длительности.

В связи с отмеченными выше обстоятельствами, более близким по технической сущности предлагаемого нами решения является [23 Пат.РФ 2459835, C08F4/642, 27.08.2012] на каталитическую систему и способ получения реакторного порошка СВМПЭ для сверхвысокопрочных сверхвысокомодульных изделий методом холодного формования. Каталитическая система характеризуется структурной формулой



где (I) R^1 - t Bu, R^2 - CH_3O ;

(II) R^1 - изопропилбензил, R^2 - CH_3 .

При этом в бис(феноксиминном) комплексе хлорида титана оксиаллильный заместитель находится в пара-положении фенильной группы у иминного азота, а феноксигруппа в пара-положении имеет оксиметильный заместитель, а в орто-положении - третбутильный заместитель, а также функционализированной оксиаллильной группой является комплекс хлорида титана, имеющий в феноксигруппе изопропилбензильный заместитель в орто-положении, а в пара-положении - метил.

Реакторный порошок СВМПЭ, способный к переработке холодным формованием, получен в работе [23] методом каталитической полимеризации, где в качестве каталитической системы использована указанная выше каталитическая система, при этом полимеризация этилена осуществлена при постоянной температуре 20-60°C и при постоянном давлении этилена 0,15-0,4 МПа, после чего осуществляют холодное формование реакторного порошка СВМПЭ с получением сверхвысокопрочных (>2 ГПа) и сверхвысокомодульных (>80 ГПа) изделий.

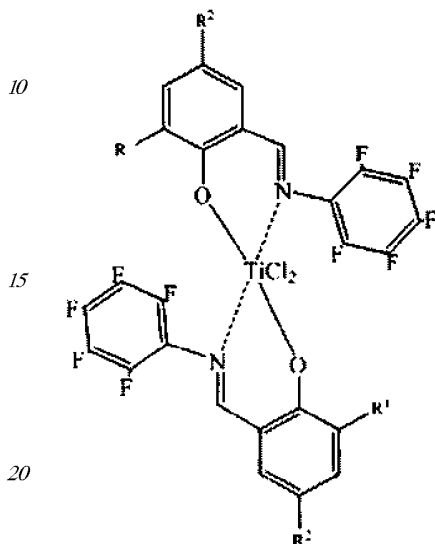
Указанное техническое решение, по сравнению с описанными ранее [24-34], имеет преимущества, поскольку способ полимеризации этилена технологичен, не использует растворителей, организован в одну стадию, а на основе полученного реакторного порошка СВМПЭ можно получать методом холодного формования сверхвысокопрочные и сверхвысокомодульные изделия.

При создании заявленного изобретения ставилась задача достижения нового технического результата, а именно: расширение ассортимента каталитических систем для полимеризации этилена, получение особо прочных изделий на его основе, в том числе превосходящих по своим характеристикам изделия, получаемых по известному техническому решению (РФ 2459835).

Для решения поставленной задачи необходимо создать новую каталитическую систему, новый технологичный, безрастворный, одностадийный способ полимеризации этилена, чтобы на основе полученного реакторного порошка СВМПЭ можно было бы получать методом холодного формования сверхвысокопрочные и

сверхвысокомодульные изделия.

Изобретение решает поставленную задачу - прежде всего расширением и улучшением ассортимента каталитических систем на основе феноксииминных титан-галоидных комплексов с различным лигандным окружением - пентафторированного фенила, связанного с иминным азотом и заместителями различного объема и структуры в о-положении, путем создания новой каталитической системы, приведенной ниже общей структуры:



где: I $R^1 =$ третбутилэтилфенил; $R^2 = H$

II $R^1 =$ этилфенил; $R^2 = H$

III $R^1 =$ этилфенил; $R^2 = Me$

IV $R^1 =$ изоборнил; $R^2 = H$

В частности созданы следующие варианты каталитических систем:

- каталитическая система, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пентафторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится трет-бутилэтилфенил, а в пара-положении - водород;

- каталитическая система отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пентафторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится этилфенил, а в пара-положении - водород.

- каталитическая система, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пентафторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится этилфенил, а в пара-положении - метил.

- каталитическая система, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексах пентафторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится изоборнил, а в пара-положении - водород.

Разработан также новый способ получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, который в отличие от известного способа, включающего каталитическую полимеризацию этилена с получением полиэтилена, способного к переработке холодным формованием, в качестве каталитической системы использует один из вариантов указанных выше новых каталитических систем. При этом, в частности, процесс полимеризации проводят при постоянной температуре в пределах 20-50°C и постоянном давлении этилена 0,2-0,4 МПа.

Разработан и новый способ холодного формования реакторного порошка СВМПЭ, полученного полимеризацией этилена в присутствии новой каталитической системы.

Достижение нового технического результата стало возможным благодаря следующим теоретическим предпосылкам:

Пентафторфенильная группа у иминного азота определяет «живой» механизм полимеризации этилена для этих комплексов, различные объемные заместители в орто-

положении фенокси-группы оказывают существенное влияние на кинетику полимеризации и ММ образующегося СВМПЭ, заместители в п-положении оказывают влияние на геометрию активного комплекса и, соответственно, на активность каталитической системы на его основе.

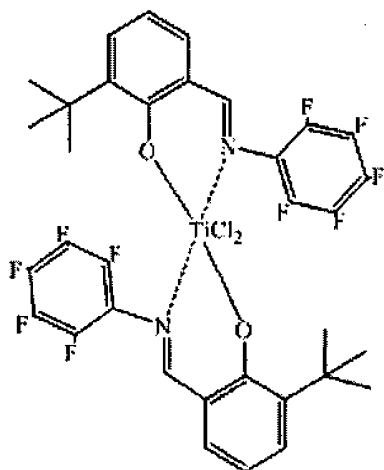
5 При этом, следует отметить, что если особенности кинетики полимеризации и молекулярные массовые характеристики образующегося РП СВМПЭ отчасти можно прогнозировать и связывать со структурой используемой каталитической системы, то
улучшенную морфологию и возможность осуществления для получаемых РП СВМПЭ
10 твердофазной переработки в ленты или волокна со сверхпрочными и сверхмодульными свойствами наши современные познания не позволяют прогнозировать и связывать со структурой каталитической системы.

Изменение лигандного окружения рассматриваемых комплексов и, соответственно, катализаторов на их основе, не исключает изменение термостабильности каталитической системы. В связи с этим при планировании экспериментов мы сможем расширить
15 температурный интервал при проведении полимеризации, увеличить время полимеризации без ухудшения морфологических свойств СВМПЭ и, соответственно, улучшить технологию полимеризации и промышленную применимость новых катализаторов по сравнению с каталитической системой (структура V), используемой
S. Rastogi и соавторами в работах [24-31].

20

25

30



структура V

35 Полимеризацию этилена проводят в интервале 0,2-0,4 МПа при температурах 20, 30, 50°C и продолжительности 2, 5, 7, 15, 20, 30, 60 мин. В качестве растворителя применяют толуол. В качестве сокатализатора (активатора) - метилалюмоксан (МАО).

Синтез лигандов бис(феноксииминных) комплексов осуществляют следующими способами:

40 Лиганды 1а-5а. Общая методика

Лиганды для комплексов 1-5. Смесь 1 ммоль соответствующего замещенного салицилового альдегида, 10 мл толуола, 0.18 г (1 ммоль) пентафторанилина, 10 мг п-толуолсульфокислоты и 0.27 г (2 ммоль) безводного CaSO₄ кипятили при перемешивании с обратным холодильником 20-30 ч до исчезновения исходных веществ (по данным
45 ТСХ). После отгонки растворителя остаток подвергали флэш-хроматографии, используя силикагель 5-40μ, элюент - хлороформ-гексан, 1:1. Растворитель упаривали, твердые остатки перекристаллизовывали из метанола.

1 - 2-[1-(4-трет-Бутилфенил)этил]-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенол (1а). Выход

95%, т.пл. 101-102°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1603 (N=CH). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 1.29 с [9H, C(CH₃)₃], 1.63 д (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 4.69 к (1H, CH, J 7.2 Гц), 6.91 т (1H_{аром.}, J 8.0 Гц), 7.21-7.37 м (6H_{аром.}), 8.79 с (1H, CH=N), 12.53 с (1H, OH). Найдено: [M]⁺ M447.1584. C₂₅H₂₂F₅NO. Вычислено: M 447.1616.

2 - 2-(1-Фенилэтил)-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенол (2а). Выход 93%, т.пл. 74-75°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608 (CH=N). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 1.63 д (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 4.70 к (1H, CH, J 7.2 Гц), 6.92 т (1H_{аром.}, J 8.0 Гц), 7.18-7.36 м (7H_{аром.}), 8.79 с (1H, CH=N), 12.53 с (1H, OH). Найдено: [M]⁺ 399.0989. C₂₁H₁₄F₅NO. Вычислено: M 399.0990.

3 - 2-(1-Фенилэтил)-4-метил-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенол (3а). Выход 89%, т.пл. 103-104°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1612 (CH=N). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 1.66 д (3H, CH₃, J 7.2 Гц), 2.32 с (3H, CH₃), 4.71 к (1H, CH, J 7.2 Гц), 7.12 д (2H_{аром.}, J 8.0 Гц), 7.25-7.35 м (5H_{аром.}), 8.78 с (1H, N=CH), 12.41 с (1H, OH). Найдено: [M]⁺ 405.1160. C₂₂H₁₆F₅NO. Вычислено: M 405.1146.

4 - (2-Изоборнил)-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенол (4а). Выход 52%, т.пл. 134-136°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1616 (CH=N). Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), δ , м.д.: 0.8 с (3H, CH₃^{10'}); 0.85, 0.89 оба с (по 3H, CH₃^{8',9'}); 1.32-1.41 м (1H, H^{5'}), 1.52-1.67 м (3H, H^{3',6',6'}), 1.81-1.91 м (2H, H^{4',5'}), 2.09-2.18 м (1H, H^{3'}), 3.41 т (1H, H^{2'}, J 9 Гц), 6.91 т (1H_{аром.}, J 8.6 Гц), 7.21 д (1H_{аром.}, J 8.6 Гц), 7.51 д (1H_{аром.}, J 8.6 Гц), 8.8 с (1H, CH=N), 12.65 с (1H, OH). Найдено: [M]⁺ 423.16212. C₂₃H₂₂F₅NO. Вычислено: M 423.16221.

5 - (2-трет-Бутил-фенол)-6-[(пентафторфенилимино)метил] (5а). Выход 94%, т.пл. 85°C. ИК спектр (KBr), ν (C=N), см^{-1} : 1612. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.46 с [9H, C(CH₃)₃], 6.91 с (1H аром, J 7.8 Гц), 7.23-7.26 м (1 H аром), 7.47 д.д. (1H аром, J 7.8 Гц, 1.5 Гц), 8.81 с (1H, CH=N), 12.88 с (1H, OH). Найдено, %: с 59,38; H 4,17; F 27,49; N 4.10. C₁₇H₁₄F₅NO. Вычислено, %: 59,48; H 4,11; F 27,67; N 4.08.

Синтез комплексов (I-V) каталитической системы. Общая методика.

Смесь 1 ммоль соответствующего лиганда, 40 мл абсолютного хлористого метилена, 1 ммоль TiCl₂(OPr-i)₂ в виде раствора (0.350 ммоль/г) в абсолютном толуоле перемешивали в атмосфере аргона 24 ч. Растворители из образовавшегося темно-красного раствора отгоняли в вакууме водоструйного насоса, остаток промывали на фильтре гексаном (2×2 мл), выдерживали 1 ч в вакууме масляного насоса при 100°C.

Получали соответствующие комплексы блестящего темно красно-коричневого порошка.

1. Бис{2-[1-(4-трет-бутилфенил)этил]-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенокси} титан(IV) дихлорид (I). Выход 96%. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1602 (CH=N), 562 (Ti-O), 450 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.25-1.39 м [18H, 2C(CH₃)₃], 1.56-1.70 м (6H, 2CH₃), 4.53-4.72 м (2H, 2CH), 6.84-7.45 м (14H_{аром.}), 8.24-8.37 м (2H, 2CH=N). Найдено, %: C 59.56; H 4.26; Cl 6.87; N 2.71. C₅₀H₄₂Cl₂F₁₀N₂O₂Ti. Вычислено, %: C 59.36; H 4.18; Cl 7.01; N 2.77.

2. Бис{2-(1-фенилэтил)-6-[(пентафторфенилимино)метил]фенокси} титан(IV) дихлорид

(II). Выход 85%. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1598 (CH=N), 540 (Ti-O), 455 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.57-1.69 м (6H, 2CH₃), 4.69-4.75 м (2H, 2CH), 7.07-7.46 м (16H аром.), 8.05-8.21 м (2H, 2CH=N). Найдено, %: C 57.13; H 3.02; Cl 7.93; N 2.89.

5 $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 56.09; H 2.91; Cl 7.88; N 3.11.

3. Бис{2-(1-фенилэтил)-4-метил-6- [(пентафторфенилимино)метил]феноксид}-титан (IV) дихлорид (III). Выход 95%. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1596 (CH=N), 551 (Ti-O), 449 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.57-1.68 м (6H, 2CH₃), 2.29-2.35 м (6H, 2CH₃),
10 4.65-4.80 м (2H, 2CH), 7.02-7.48 м (14H_{аром.}), 8.28-8.36 м (2H, 2CH=N). Найдено, %: C 57.15; H 3.40; Cl 7.58; N 2.89. $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 56.98; H 3.28; Cl 7.65; N 3.02.

4. Бис{2-(2-изоборнил)-6-[(пентафторфенилимино)метил]феноксид}-титан(IV) дихлорид
15 (I). Выход 90%. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1605 (CH=N), 571 (Ti-O), 450 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 0.75-1.08 м (18H, 6CH₃), 1.25-2.34 м (14H, 2H^{3',3'4',5'5',6',6'}), 3.31-3.65 м (2H, 2H^{2'}), 6.82-7.77 м (6H_{аром.}), 8.18-8.25 м (2H, 2CH=N). Найдено, %: C 57.01; H 4.55; Cl 7.48; N, 2.99. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 57.34; H 4.39; Cl 7.36; N, 2.91.

20 5. Бис{2-[(пентафторфенилимино)метил]-6-трет-бутил-феноксид}-титан(IV) дихлорид (V). Выход 90%. ИК спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1599 (C=N), 570 (Ti-O), 456 (Ti-N), 567 (TiO), 469 (Ti-N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.38-1.48 м (18H, C(CH₃)₃); 6.95-7.65 м (6H_{аром.}), 8.18-8.20 м (2H, CH=N). Найдено, %: C 50.86; H 3.29; Cl 8.83; F, 23.36, N=3.46,
25 $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$. Вычислено, %: C 50.83; H 3.26; Cl 8.83; F, 23.65; N=3.40.

Спектры ЯМР ^1H комплексов сняты на приборе Bruker AV-400 с рабочей частотой 400.13 МГц. ИК-спектры сняты на спектрометре Vector 22 для образцов в таблетках KBr. Контроль протекания реакций и чистоты синтезированных соединений проводили
30 методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, в качестве элюента использовали хлороформ. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Euro EA 3000. Брутто-формулы полученных соединений вычисляли из масс-спектров высокого разрешения, записанных на спектрометре DFS Thermo Electron Corporation. Температуры плавления определяли на приборе Mettler Toledo FP90 в капилляре при нагревании со скоростью 1 град/мин.

35 РП СВМПЭ компактировали в пресс-форме при комнатной температуре, давлении 100 МПа в течение 30 мин. Монолитизацию (осадку) компактных образцов толщиной $h_0 \sim 1$ мм проводили при комнатной температуре в открытом с двух сторон канале до кратности осадки $k_{\text{плд}} = h_0/h \sim 2,5$, где h - толщина образца после осаждения.

Использованная схема приготовления монолитных образцов СВМПЭ моделирует по
40 стадиям при комнатной температуре непрерывный процесс, описанный в работе [16]. Одноосную ориентационную вытяжку монолитных образцов в виде двухсторонних лопаточек с размером рабочей части $3,45 \times 10 \text{ мм}^2$ проводили в термостате в среде силиконового масла в диапазоне температур 130-136°C. Скорость движения зажимов составляла 100 мм/мин. Точное значение температуры ориентационной вытяжки
45 подбирали отдельно для каждого типа РП из условия достижения максимальной кратности ориентационной вытяжки (минимальное значение линейной плотности, текс) при выбранной скорости ориентационной вытяжки. Значения модуля упругости E ,

разрывной прочности σ и разрывного удлинения ϵ приготовленных таким образом ориентированных пленочных нитей из СВМПЭ измеряли при одноосном растяжении образцов с длиной рабочей части 100 мм на универсальной испытательной машине Shimadzu AGS-10. Испытания образцов проводили на воздухе при комнатной

5 температуре и скорости перемещения подвижного зажима 2 мм/мин. Для каждого типа исходного РП измерение механических характеристик выполняли минимум для 8 образцов, после чего полученные значения характеристик усредняли.

Полимеризацию проводят в стальных реакторах емкостью 150, 1500 мл, снабженных съемной рубашкой, пропеллерной мешалкой с магнитным приводом. В случае большого

10 реактора проводится регулирование перемешивания лабораторным автотрансформатором. Давление в реакторах поддерживается автоматически, температурный режим - подачей воды необходимой температуры из ультратермостата в рубашку реактора. Перед началом полимеризации реактор вакуумируют при температуре 100-150°C в зависимости от объема реактора до остаточного давления

15 10^{-1} мм рт.ст. в течение 1-3 ч с многократной промывкой сухим аргоном (через каждые 20 мин). После охлаждения реактора до комнатной температуры через загрузочный штуцер загружают толуол в противотоке аргона или медицинскими шприцами, предварительно продуваемыми аргоном ($\Sigma V=50$ мл для 150 мл реактора) или из мерной емкости ($\Sigma=500-1000$ мл - для реактора объемом 1500 мл), включают обогрев до заданной

20 температуры (20-70°C), добавляют необходимое количество метилалюмоксана и комплекса (1-5), включают перемешивание, сдувают аргон. Затем растворитель (толуол) насыщают этиленом при давлении 0,2-0,4 МПа. После этого подается этилен до нужного давления конкретного опыта. Продолжительность опыта составляет от 2 до 60 мин. Полученную суспензию фильтруют на воронке Бюхнера, отмывают изопропиловым

25 спиртом, сушат полимер в вакуумном шкафу при температуре от 40 до 60°C до постоянного веса.

Ниже приводятся примеры полимеризации этилена на пентафторированных бис (феноксиминовых) хлоридах титана (IV). Эти примеры иллюстрируют кинетические, молекулярные и теплофизические характеристики РП СВМПЭ, а также механические

30 свойства волокон, полученные методом холодного формования из этих РП.

Пример 1.

В реактор в противотоке аргона загружают 44,66 мл толуола, $5,44 \cdot 10^{-4}$ моль МАО (0,36 мл), включают перемешивание (1 мин), из ампулы сливают 5 мл толуола навеску

35 комплекса I (0,000026 г Ti), включают перемешивание и дважды проводят насыщение этиленом при 0,3 МПа. Затем включают обогрев при 30°C и давлении 0,4 МПа. Процесс завершают через 5 мин добавлением в реакционную смесь 2%-го раствора HCl в изопропанол. Полученную суспензию фильтруют на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса, затем отмывают полимер от HCl смесью дистиллированной воды

40 и спирта (до отсутствия кислой среды по лакмусовой бумаге).

Сушат полимер в вакууме при 60°C. Выход ПЭ 1,21 г. ММ, измеренная при 135°C в растворе декалина в присутствии стабилизатора ирганокса в атмосфере незначительного тока аргона в вискозиметре Уббеллоде, равна $5,0 \cdot 10^6$ г/моль. $T_{пл}=142^\circ\text{C}$, которую

45 измеряют методом сканирующей калориметрии на DSK-60 фирмы Shimadzu, кристалличность определяемая по теплоте плавления равна 82%. Активность в кг ПЭ/г·Ti МПа·ч=1390. Модуль упругости, $E=128$ ГПа, разрывная прочность, $\sigma = 3,50$ ГПа, разрывное удлинение, $\epsilon = 3,1\%$, насыпная плотность $\rho = 0,052$ г/см³.

Примеры 2-16.

Аналогичны примеру 1 с соблюдением условий, представленных в таблице.

Примеры 17-20 (сравнительные)

Аналогичны примеру 1, с использованием комплекса (V) каталитической системы, с соблюдением условий, представленных в таблице.

5

Таблица 1

10

15

20

№ п/п	Условия полимеризации					Свойства полученных РП СВМПЭ лент и волокон, полученных твердофаз. переработкой							
	Ком-плекс	Давл. этил. P _э , МПа	T _{пол.} , °С	Длит., t _{пол.} , мин	Актив. кат. K _{гПЭ} /Γ(г) _г МПа·ч	Среднеав. ММ M _n , 10 ⁻⁶ г/моль	T _{пл.} , °С	Кристал., %	Насыпная плотность, г/см ³	Модуль Е, ГПа	Прочность σ, ГПа	ε, %	
1	I	0,25	30	15	326	5,2	143	82	0,055	133	3,6	3,45	
2	Г	0,25	30	15	230	4,7	142,9	79	0,075	130	3,53	3,50	
3	I	0,30	30	15	400	4,6	142,7	80	0,064	129	3,60	3,35	
4	I	0,30	50	15	415	4,6	143,4	81	0,063	132	3,65	3,40	
5	I	0,25	30	15	780	4,4	143,6	83	0,05	137	3,90	3,8	
6	I	0,30	30	7	1292	3,5	144,3	79	0,05	132	3,40	3,3	
7	II	0,40	30	5	1880	4,8	142,8	80	0,09	123	3,14	3,2	
8	II	0,20	50	30	1247	5,8	142,6	79	0,063	128	3,3	3,3	
9	III	0,40	30	5	850	4,4	142,3	84	-	138	3,4	3,6	
10	III	0,30	50	7	696	4,3	142,7	81	0,076	151	3,2	2,6	
11	IV	0,40	20	20	195	3,1	144,0	77	0,07	127	3,2	3,3	
12	IV	0,40	20	30	122	5,3	143,2	76	0,065	133	3,6	3,4	
13	IV	0,40	30	60	239	6,0	143,6	82	0,1	125	2,5	2,9	
14	IV ^a	0,40	20	25	270,6	3,4	143,5	83	0,081	144,6; 133	2,94; 3,04	2,7	
15	IV ^a	0,40	20	25	266,5	4,3	143,6	82	0,076	124,3	2,84	2,85	
16	IV	0,40	30	30	279,8	3,4	143,3	80	0,085	128,7; 117	3,58; 3,6	2,45; 2,9	
17	V	0,40	30	5	2650	5,3	142,8	83	0,058	156	3,66	3,1	
18	V	0,40	50	2	2234	4,67	142,4	89	0,09	146	3,53	3,2	
19	V	0,40	30	60	689,8	22,0	РП (полимер) не удалось переработать						
20	V	0,40	50	10	1903,3	17,7	РП (полимер) не удалось переработать						

^aV_{пол.}=1000мл (реактор 1,5 л), T_{пол.}=142,2-144°С, кристалличность 84%, насыпная плотность: 0,1-0,045 г/см³

Обсуждение таблицы

25

В таблице сведены результаты, полученные при изучении особенностей полимеризации этилена с использованием рассматриваемых нами каталитических систем на основе FI-катализаторов, полученных на 5 феноксииминных титангаллоидных комплексах с различным лигандным окружением. В левой части таблицы сведены условия полимеризации, а в правой части сведены результаты определения свойств полученных РП СВМПЭ и прочностные и модульные характеристики полученных на их основе ориентированных пленочных нитей.

30

Из анализа результатов, приведенных в таблице, видно, что при ужесточении условий полимеризации (более высокая температура, повышенное давление этилена), по сравнению с регламентируемыми в работах S. Rastogi [24-31], при использовании каталитических систем I-III удается существенно улучшить кинетические параметры полимеризационной технологии и получить РП с требуемыми свойствами по T_{пл.}, кристалличности, насыпной плотности и, соответственно, эти РП СВМПЭ с успехом переработаны в твердой фазе (без плавления) в изделия с прочностными и модульными характеристиками, значительно (более чем в 1,5 раза) превосходящими характеристики изделий из РП СВМПЭ, полученного по патенту-прототипу.

35

40

Структура IV также позволяет получать РП СВМПЭ с улучшенной морфологией и способностью к твердофазной переработке, но для этой каталитической системы кинетические параметры получения СВМПЭ несколько хуже.

45

Особое внимание обращаем на поведение каталитической системы V, использованной в публикациях S. Rastogi и сотрудников [24-31]. Для этой системы при ужесточении условий полимеризации происходит быстрое возрастание ММ получаемого СВМПЭ (уже в течение первых 10 минут процесса полимеризации ММ значительно превышает 10 млн) и такой РП СВМПЭ не может перерабатываться твердофазным методом в

изделия с высокими прочностными свойствами.

Приведенные в таблице данные подтверждают возможность решения поставленных задач с достижением нового технического результата, по сравнению с известным способом (RU 2459835), то есть заявленное изобретение соответствует критериям патентоспособности «новизна», «изобретательский уровень».

С учетом полученных экспериментальных результатов, сведенных в таблицу, и при сопоставлении их с известными результатами на основе известных технических решений, нами составлена формула изобретения.

Формула изобретения

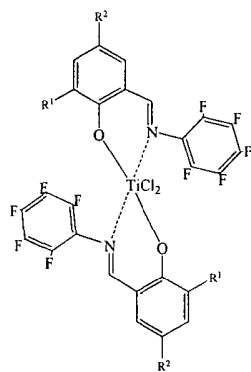
10

1. Каталитическая система на основе замещенных бис(феноксииминных) титангалоидных комплексов общего строения I-III, активированная метилалюмоксаном, для получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена с улучшенной морфологией, способного перерабатываться в высокопрочные и сверхвысокомодульные волокна и ленты методом холодного формования, где комплекс имеет строение

15

20

25



где

I $R^1 = \text{трет-бутилэтилфенил}$, $R^2 = \text{H}$,

30

II $R^1 = \text{этилфенил}$, $R^2 = \text{H}$,

III $R^1 = \text{этилфенил}$, $R^2 = \text{Me}$.

1. Каталитическая система по п. 1, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пentaфторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится - трет-бутилэтилфенил, а в пара-положении - водород.

35

2. Каталитическая система по п. 1, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пentaфторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится этилфенил, а в пара-положении - водород.

3. Каталитическая система по п. 1, отличающаяся тем, что в бис(феноксииминном) комплексе пentaфторфенильная группа связана с иминным азотом, а в фенокси-группе в орто-положении находится этилфенил, а в пара-положении - метил.

40

5. Способ получения реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом каталитической полимеризации, способного к переработке холодным формованием, отличающийся тем, что в качестве каталитической системы используют каталитическую систему по любому из пп. 1-4.

45

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что процесс полимеризации проводят при постоянной температуре в пределах 20-50°C и постоянном давлении 0,2-0,4 МПа.

7. Способ холодного формования реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученного полимеризацией этилена, отличающийся тем, что реакторный

порошок получается при полимеризации с использованием каталитической системы по любому из пп. 1-4 в условиях, указанных в п. 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45