(19) **RU** (11) **2 140 932** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 F 210/16, 210/18, 10/00, 4/642, C 08 J 5/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94015593/04, 05.05.1994

(24) Дата начала действия патента: 05.05.1994

(30) Приоритет: 11.05.1993 IT MI 93A 000943

(46) Дата публикации: 10.11.1999

(56) Ссылки: EP 0421209 A2, 10.04.91. EP 0524624 A2, 27.01.93. SU 943246 A, 15.07.82. SU 1713438 A3, 15.02.93. EP 0426645 A, 08.05.91. EP 0387691 A1, 19.09.90.

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, Союзпатент, Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

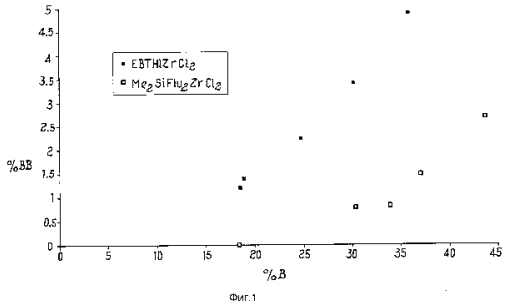
(72) Изобретатель: **Маурицио Галимберти (IT), Луиджи Рескони (IT), Энрико Альбидзати (IT)**

(73) Патентообладатель:
Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(54) АМОРФНЫЙ СОПОЛИМЕР, ЭЛАСТОМЕРНЫЙ СОПОЛИМЕР, ФОРМОВАННОЕ ИЗДЕЛИЕ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРА

(57) Реферат:

В основном аморфный сополимер этилена с, по крайней мере, одним α-олефином формулы 1: $CH_2 = CHR$, где R - C_{2-10}-алкил, причем указанный сополимер имеет содержание производных от этилена единиц примерно 35 - 85 мол.% и содержание производных α-олефина единиц примерно 10 - 60 мол.% имеет следующие характеристики: (A) мольное процентное содержание в сополимере (%α) и соотношение между мольным содержанием α-олефиновых диад и мольным содержанием α-олефина в сополимере ($\alpha\alpha/\alpha$) удовлетворяет отношению (%α)-250($\alpha\alpha/\alpha$)$\geq$10, (B) менее 2% CH_2-групп в полимерной цепи содержится в чередованиях $(CH_2)_n$, n - четное число. Эти сополимеры получаются в присутствии катализаторов на основе металлоцена, имеющего две флуоренил-группы, соединенные вместе через мостиковую группу. В полученных сополимерах распределение сомономеров в полимерной цепи является очень однородным. 3 с. и 6 з.п.ф-лы, 2 ил., 3 табл.



Фиг.1

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

(19) **RU** (11) **2 140 932** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 F 210/16, 210/18, 10/00, 4/642, C 08 J 5/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94015593/04, 05.05.1994

(24) Effective date for property rights: 05.05.1994

(30) Priority: 11.05.1993 IT MI 93A 000943

(46) Date of publication: 10.11.1999

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul.Il'inka, 5/2,
Sojuzpatent, Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Montell Teknolodzhi Kompani B.V. (NL)

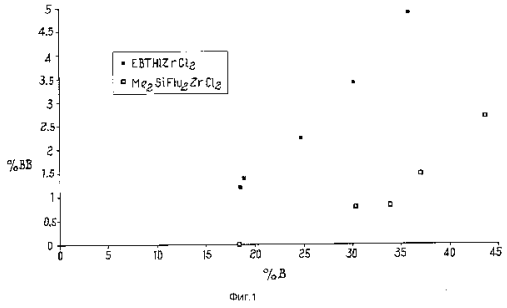
(72) Inventor: Mauritsio Galimberti (IT),
Luidzhi Reskoni (IT), Ehnriko Al'bidzati (IT)

(73) Proprietor:
Montell Teknolodzhi Kompani B.V. (NL)

(54) AMORPHOUS COPOLYMER, ELASTOMERIC COPOLYMER, MOLDED PRODUCT, AND METHOD OF PREPARING COPOLYMER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: amorphous ethylene copolymer with at least one olefin of formula I: CH_2=CHR wherein R is C_{2-10} alkyl, said copolymer having content of ethylene derivative units of about 38-85 mole % and alpha-olefin derivative units of about 38-85 mole % and it has the following characteristics: (A) mole percentage in copolymer (%α) and ratio between molar content of olefin triads and molar percentage of alpha-olefin in copolymer $\alpha\alpha/\alpha$ meets relationship (% α)-250($\alpha\alpha.\alpha$)≥10: (B) less than 2% of CH_2 groups in polymer chain are contained in $(CH_2)_n$ alterations and n is even number. These copolymers are prepared in the presence of catalysts based on metallocene having two fluorohenyl groups, bonded together through bridge group. The resulting copolymer have very homogeneous distribution of comonomers in polymer chain. EFFECT: more efficient preparation method. 11 cl, 2 dwg, 6 ex, 3 tbl



Фиг.1

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

Настоящее изобретение относится к сополимерам этилена с α -олефинами и способу их получения. Более конкретно настоящее изобретение относится к в основном аморфным сополимерам этилена с одним или более α -олефинами, содержащими в своем составе 4 или более атомов углерода, и необязательно с минимальным количеством полиенов.

Известны сополимеры этилена с одним или более α -олефинов и необязательно с минимальным количеством полиенов, которые после вулканизации показывают свойства эластомерного типа. Наиболее распространенными из них являются сополимеры этилена с пропиленом (СЭП), которые могут содержать небольшие количества мономеров диенов с несопряженными двойными связями (СЭПДМ).

Благодаря своей хорошей стойкости к высоким температурам, химическим и атмосферным воздействиям и своим диэлектрическим свойствам эти эластомеры используются в различных областях применения. Главным образом, они могут быть использованы как добавки для смазочных масел, материалы покрытий в строительстве, электроизоляторы, компоненты в автомобильной промышленности или модификаторы в смесях с термопластичными полимерами.

Эластомерные сополимеры этилена с α -олефинами, отличными от полипропилена, до настоящего изобретения, не имели интересного промышленного применения.

Вышеуказанные сополимеры этилена обычно получаются в присутствии катализаторов Циплера-Натта.

Натта и др. , например, в "La Chimica e l'Industria, 41,769, (1959)" описывает реакции сополимеризации этилена с 1-бутеном в присутствии галоидов ванадия и соединения триалкилалюминия.

Полученные таким образом сополимеры имеют сильную тенденцию к получению блоков сомономеров α -олефина в цепи, и это дает степень кристалличности, отрицательно влияющую на конечные характеристики продукта. Поэтому для того, чтобы получить вулканизуемые сополимеры, которые обладают хорошими эластомерными свойствами, важно, чтобы распределение мономерных единиц в цепи было однородным насколько возможно. Замбелли и др. в "Makromol. Chem, 115, 73 (1968)" описывает получение сополимеров этилен с 1-бутеном в присутствии каталитической системы, содержащей VCl_4, $AlEt_2Cl$ и анизол. Полученные сополимеры имеют тенденцию к чередующемуся распределению сомономера.

Не так давно сополимеры этилена этого типа были получены в присутствии галогенных катализаторов, полученных из соединений металлоценов и алюминоксана.

Патент США N 5001205, например, описывает способ получения эластомерных сополимеров этилена с α -олефинами, в котором в качестве катализатора используется продукт, полученный реакцией метилалюминоксана (МАО) с соединениями Zr-, Ti- или Hf-бис-циклопентадиена, такими как бис(тетрагидроинденил)цирконийдихлорид, этилен-бис-(тетрагидроинденил)цирконийдихлорид или диметилсиландиил-бис(тетрагидроинденил)цирконийдихлорид. Рабочие примеры рассматривают только сополимеры этилена с пропиленом.

Хотя гомогенность распределения мономерных единиц α -олефина в сополимерах, получаемых в присутствии катализатора этих типов, является улучшенной по отношению к сополимерам, полученным с катализаторами Циглера-Натта, она не является полностью достаточной.

Следовательно, было чрезвычайно целесообразно получить сополимеры этилена с α -олефинами, отличными от пропилена, и необязательно с минимальными количествами полиенов, в которых гомогенность распределения мономерных единиц α -олефина является значительно улучшенной.

Было неожиданно установлено, что при выполнении реакции полимеризации в присутствии отдельных металлоценовых катализаторов можно получить сополимеры этилена с α -олефинами или тройные сополимеры этилен- α -олефин-диена, в которых распределение сомономеров в полимерной цепи является очень однородным.

Поэтому предметом настоящего изобретения является в основном аморфный сополимер этилена с одним или более α -олефинов общей формулы (1):

$CH_2 = CHR$, (1)

в которой R - алкил-радикал, имеющий от 2 до 10 углеродных атомов, и необязательно с одним или более полиенов, имеющий содержание звеньев производных этилена примерно между 35 и 85 мол. %, содержание звеньев производных α -олефина примерно между 10 и 60 мол. % и содержание звеньев производных полиена примерно между 0 и 5 мольных % и имеющий следующие характеристики:

(A) процентное мольное содержание α -олефина в сополимере (%α) и соотношение между мольным количеством α -олефиновых диад и мольным содержанием α -олефина в сополимере ($\alpha\alpha/\alpha$) удовлетворяет следующему отношению: (%α)-250($\alpha\alpha/\alpha$) $\geq$ 10;

(B) менее 2% CH_2-групп в полимерной цепи находится в чередовании $(CH_2)_n$, где n - четное число.

Мольное содержание звеньев производных этилена составляет, предпочтительно, примерно между 50 и 85% и, более предпочтительно, примерно между 60 и 80%.

Мольное содержание звеньев производных ($\alpha\alpha/\alpha$) -олефина составляет, предпочтительно, примерно между 15 и 50% и, более предпочтительно, между 20 и 40%.

Содержание звеньев производных полиена составляет, предпочтительно, примерно между 0 и 40% и, более предпочтительно, примерно между 0 и 3%.

Неограничивающими примерами α -олефинов, которые могут быть использованы в качестве сомономеров в сополимерах согласно настоящему

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

изобретению, являются 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен и 1-декен.

Полиены, которые могут быть использованы в качестве сомономеров в сополимере настоящего изобретения, содержатся в следующих классах:

- несопряженные диолефины, способные к циклополимеризации, такие как, например, 1,5-гексадиен, 1,6-гептадиен, 2-метил-1,5-гексадиен;

- диены, способные дать ненасыщенные мономерные единицы, в частности, сопряженные диены, такие как, например, бутадиен и изопрен, и линейные несопряженные диены, такие как, например, транс-1,4-гексадиен, цис-1,4-гексадиен, 6-метил-1,5-гептадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 11-метил-1,10-додекадиен.

Особенно интересный пример осуществления настоящего изобретения представляет собой, в основном, аморфные сополимеры этилена с 1-бутеном.

Сополимеры согласно настоящему изобретению дают, в основном, пропуски кристалличности. Их энтальпия плавления ($\triangle$Hf) составляет < 20 Дж/г и, предпочтительно, < 10 Дж/г. За исключением сополимеров, в которых количество производных от этилена единиц близко к верхнему пределу 85 мол. %, сополимеры согласно настоящему изобретению обычно имеют энтальпию плавления 0 Дж/г.

Сополимеры согласно настоящему изобретению отличаются чрезвычайно однородным распределением сомономеров в полимерной цепи и, более точно, фактом содержания числа чередований из 2^x или более последовательных единиц производных α -олефиновых единиц, которое является чрезвычайно низким, и во всяком случае, ниже, чем в сополимерах-аналогах настоящего изобретения.

Анализ распределения α -олефина в сополимерах настоящего изобретения выполняется с использованием метода C^{13}-ЯМР. Распределение в случае сополимеров этилена с 1-бутеном выполняются как описано Дж. К. Рэнделлом в "Macromolecules (1982), 15, 353-360".

Спектры делятся на следующие 8 областей,ч./1 млн.:

(A1) от 40,0 до 38,9
(A2) 37,2
(A3) от 34,8 до 34,16
(A4) от 34,16 до 33,5
(A5) от 31,0 до 29,0
(A6) от 27,5 до 26,8
(A7) от 26,8 до 26,5
(A8) от 25,0 до 24,0

Концентрация (мольная фракция) диад получается из следующих уравнений:

EE = 0,5 [A5 + 0,5(A6 - A2)] / Z

EB = 0,5 [A1 + A3 + A4 + 0,5(A6 - A2) + A8] / Z

BB = 0,5 (A2/Z)

при Z = EE + EB + BB, где EE, EB и BB представляют в полимере чередования этилен-этилен, этилен-1-бутен и 1-бутен-бутен соответственно.

Число α -олефиновых чередований зависит от количества α -олефиновых мономерных единиц, присутствующих в цепи.

В частности, содержание α -олефинов в мол.% в сополимере (%α) и содержание α -олефиновых диад в мол. % удовлетворяют следующему соотношению:

(%α)-9(%$\alpha\alpha$) $\geq$ 10,

предпочтительно

(%α)-10(%$\alpha\alpha$) $\geq$ 10,

более предпочтительно

(%α)-11(%$\alpha\alpha$) $\geq$ 10.

Если соотношение между модульным содержанием α -олефиновых диад и модульным содержанием α -олефинов в сополимере ($\alpha\alpha/\alpha$) является значительным, сополимеры настоящего изобретения удовлетворяют следующему соотношению:

(%α)-250($\alpha\alpha/\alpha$) $\geq$ 10,

предпочтительно

(%α)-300($\alpha\alpha/\alpha$) $\geq$ 10,

более предпочтительно

(%α)-350($\alpha\alpha/\alpha$) $\geq$ 10.

Фиг. 1 и 2 относятся к сополимерам этилена с 1-бутеном, полученным способом согласно настоящему изобретению в присутствии диметилсиландиил-бис(флуоренил)цирконийдихлорида ($Me_2SiFlu_2ZrCl_2$) и к сополимерам этилена с 1-бутеном, полученным в присутствии этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконийдихлорида ($EBTHIZrCl_2$). Эти рисунки показывают содержание 1-бутеновых диад в полимерной цепи.

В частности, на фиг. 1 представлено количество мол. % 1-бутеновых диад (%BB) в функции от мольного процентного содержания 12-бутена в сополимере (%B), тогда как на фиг. 2 представлено отношение (BB/B) как функция от мольного содержания 1-бутена (%B). При равных количествах 1-бутеновых единиц значение 1-бутеновых диад (%BB) и отношение (BB/B) для сополимеров настоящего изобретения всегда выше, чем для других полимеров, как демонстрация улучшенного распределения 1-бутеновых единиц в цепи.

В сополимерах согласно настоящему изобретению произведение констант сополимеризации $r_1 \bullet r_2$ (где r_1 - константа сополимеризации α -олефина, а r_2 - константа сополимеризации этилена), рассчитанное согласно "Файнемену Г., Россу, J. Pol. Sci., 1950, 5(2), 259", является очень низким. В частности, в случае сополимера этилена с 1-бутеном оно < 0,1, предпочтительно, < 0,08, более предпочтительно, < 0,06.

Структура сополимера согласно настоящему изобретению является высоко реджиорегулярной. Действительно, анализ методом C^{13}-ЯМР не показывает сигналов производных от $(CH_2)_n$-чередование, где n - четное число. Предпочтительно, в $(CH_2)_n$-чередовании содержится < 1% CH_2-групп, где n - четное число.

Сополимеры настоящего изобретения имеют значения характеристической вязкости (IV = XB) обычно выше 1,0 дл/г и предпочтительно выше 1,5 дл/г. Характеристическая вязкость может достигать значений 2,0 дл/г и выше.

Обычно полимеры настоящего изобретения обладают узким молекулярно-массовым распределением. Показатель молекулярно-массового

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

распределения представляет отношение Mw/Mn, которое для сополимеров настоящего изобретения обычно ниже 4, предпочтительно, ниже 3,5, более предпочтительно, ниже 3.

Сополимеры настоящего изобретения обычно растворяются в обычных растворителях, таких как, например, хлороформ, гексан, гептан и толуол.

Другим предметом настоящего изобретения является эластомерный сополимер, получаемый вулканизацией сополимера согласно настоящему изобретению.

Сополимеры настоящего изобретения могут быть вулканизованы с использованием известных технологий и методов для EPR и EPDM каучуков, например, в присутствии перекиси или серы. Получаются резины, имеющие ценные эластомерные свойства.

Еще одним предметом настоящего изобретения является формованное изделие, получаемое из вышеуказанного эластомерного сополимера.

Резины, получаемые из сополимеров настоящего изобретения, являются перерабатываемыми в формованное изделие обычными методами переработки термопластичных материалов (вулканизация в форме, экструзия, литье под давлением и т.д.), и формованные изделия обладают интересными эластомерными свойствами.

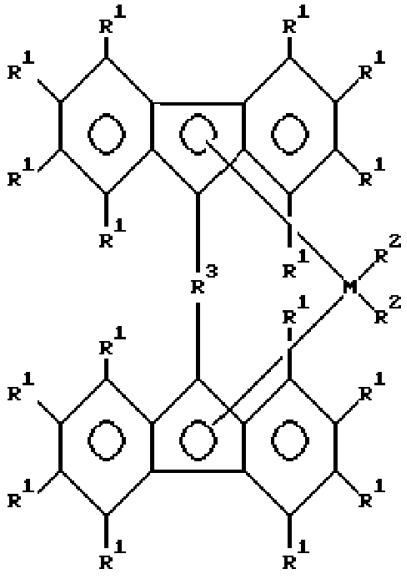
Кроме того, продукты настоящего изобретения используются во всех применениях, типичных для эластомерных α-олефинов, таких как EPR и EPDM.

Сополимеры настоящего изобретения могут быть получены способом, который представляет другой предмет настоящего изобретения, причем способ содержит реакцию полимеризации смеси этилена и одного или более α -олефинов общей формулы (1):

$CH_2 = CHR$, (1)

в которой R - алкил радикал, содержащий от 2 до 10 углеродных атомов, и необязательно одного или более полиенов, в присутствии каталитического количества катализатора, содержащего продукт реакции между:

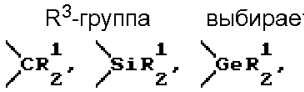
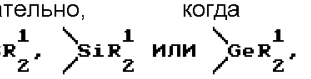
(A) соединением металлоцена структурной формулы 1



в которой R^1, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются атомами углерода, C_1-C_{20}-алкил-радикалами, C_3-C_{20}-циклоалкил-радикалами, C_6-C_{20}-арил-радикалами, C_7-C_{20}-алкиларил-радикалами или C_7-C_{20}-арилалкил-радикалами, причем необязательно два смежных R^1-заместителями могут образовать цикл, содержащий от 5 до 8 углеродных атомов и, кроме того, R^1-заместители могут содержать атомы Si или Ge;

M-Ti, Zp или Hf;

R^2-заместители, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются атомами галогена, -ON, -SH, R^1, -OR^1, -SR^1, -NR^1_2 ILI PR^1_2, где R^1 - как определено выше;

R^3-группа выбирается из  > NR^1 или PR^1, где p^1 - как определено выше, и необязательно, когда  оба заместителя R^1 могут образовать цикл, содержащий от 3 до 8 атомов, необязательно,

в качестве продукта реакции с алюмоорганическим соединением общих формул AlR^4_3 или $Al_2R^4_6$, где заместители R^4, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются R^1 или галогеном, и

(B) алюмоксаном, необязательно смешанным с алюмоорганометаллическим соединением формул AlR^4_3 или $Al_2R^4_6$, где заместители R^4, одинаковые или отличающиеся друг от друга, определены выше, или одно или более соединений, способных дать металлоценалкил-катион.

Алюмоксан, используемый в качестве компонента (B), может быть получен реакцией между водой и алюмоорганическим соединением формул AlR^4_3 или $Al_2R^4_6$, где заместители R^4, одинаковые или отличающиеся друг от друга, определены выше, при условии, что, по крайней мере один R^4 отличается от галогена. В этом случае они реагируют в модальном соотношении Al: вода от примерно 1:1 до 100:1.

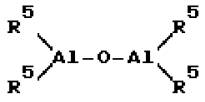
Модальное соотношение между Al и металлом металлоцена составляет от примерно 10:1 до примерно 5000:1, и предпочтительно, от примерно 100:1 до 4000: 1.

Металлоценами формулы (1), особенно пригодными, являются такие, у которых M=Zr, заместители R^1 - атомы водорода, заместители R^2 - хлор или метил группы, группа R^3 - радикал > $Si(CH_3)_2$, такие как, например, диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконийдихлорид.

Алюмоксан, используемый в катализаторе настоящего изобретения, является линейным, разветвленным или циклическим соединением, содержащим, по крайней мер, одну группу типа:

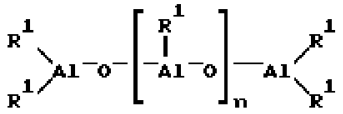
RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

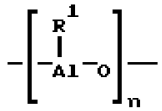


в которой заместители R^5, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются R^1 или группой -O-Al$(R^5)_2$, и необязательно некоторое R^5 могут быть атомами галогена или водорода.

В частности, можно использовать алюмоксаны формулы



в случае линейных соединений, где n = 0 или целое число от 1 до 40, или алюмоксаны формулы:



в случае циклических соединений, где n - цело число от 2 до 40.

Радикалами R^1, предпочтительно, являются метил, этил или изобутил.

Примерами алюмоксанов, пригодных для использования согласно настоящему изобретению, являются метилалюмоксан (MAO) и изобутилалюмоксан (TIBAO).

Неограничивающие примеры соединений алюминия формулы AlR_3 или $Al_2R^4_6$ являются $Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$, $Al(C_6H_5)_3$,$Al(CH_2C_6H_5)_3$ $Al(CH_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$, $Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$,

$Al_2(Et)_3Cl_3$, где Me - метил, Et - этил, iBu - изобутил, iHex - изогексил.

Среди вышеуказанных соединений алюминия триметилалюминий и триизобутилалюминий являются предпочтительными.

Неограничивающими примерами соединений, способных образовывать металлоценалкил-катион, являются соединения формулы Y^+Z^-, где Y^+ - кислота Бронстеда, способная дать протон и реагировать обратно с заместителем R^2 металлоцена формулы (1), а Z^- - совместимый анион, который не является согласующимся, который не способен стабилизировать активные каталитические частицы, которые образуются из реакции двух соединений, и который является достаточно нестойким, чтобы быть способным отделиться от олефиновой подложки. Предпочтительно, анион Z^- содержит один или более атомов бора. Более предпочтительно, анион Z^- является анионом формулы $BAr^{(-)}_4$, где заместители Ar, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются арил-радикалами, такими как, фенил, пентафторфенил, бис(трифторметил)фенил. Особенно предпочтительным является тетракиспентафторфенилборат. Кроме того, могут быть пригодно использованы соединения формулы BAr_3.

Катализаторы, используемые в способе настоящего изобретения, могут быть также использованы на инертных подложках. Они получаются нанесением металлоцена (A), или продукта реакции металлоцена с компонентом (B), или компонента (B), а затем металлоцена (A) на инертные подложки, такие как, например, двуокись кремния, глинозем, дивинилбензолстирольные сополимеры или полиэтилен.

Полученное таким образом твердое соединение в сочетании с дальнейшим добавлением соединения алкилалюминия как такового, либо прореагировавшего с водой, при необходимости, используется в газофазной полимеризации.

Способ сополимеризации этилена в присутствии вышеуказанных катализаторов может быть осуществлен в жидкой фазе в присутствии или без инертного ароматического растворителя, такого как толуол, или в газовой фазе.

Температура полимеризации обычно находится в пределах 0-250°C, в частности в пределах 20-150°C, более предпочтительно, в интервале 40-90°C.

Молекулярная масса сополимеров может изменяться только при изменении температуры полимеризации, типа или концентрации компонентов катализатора или при использовании регуляторов молекулярной массы, таких как, например, водород.

Молекулярно-массовое распределение может быть изменено при использовании смесей различных металлоценов или при выполнении полимеризации с большей степенью отличия в температурах полимеризации и/или концентрации регулятора молекулярной массы.

Выход реакции полимеризации зависит от чистоты металлоценового компонента катализатора. Поэтому металлоцены, полученные способом настоящего изобретения, могут быть использованы либо как таковые, либо после очистки.

Компоненты катализатора могут контактировать либо в процессе полимеризации, либо перед полимеризацией. Время контакта обычно составляет от 1 до 60 мин, предпочтительно, 5-20 мин.

Следующие примеры приводятся для иллюстрации, но не для ограничения настоящего изобретения.

Определение характеристик

Содержание 1-бутена в сополимере и количество отдельных единиц 1-бутена в цепи определялось методом C^{13}-ЯМР.

Анализ методом C^{13}-ЯМР был выполнен на установке Bruker AC200 при температуре 120°C на образцах, полученных растворением около 300 мг полимера в 2,5 $см^3$ смеси трихлорбензол: $C_2D_2Cl_4$ = 3:1. Были зарегистрированы спектры со следующими параметрами:

- запаздывание - 12 с,
- число сканов - 2000-2500.

Измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были выполнены на приборе DSC-7 фирмы Perkin-Elmer CO в соответствии со следующей методикой. Примерно 10 мг образца было нагрето до 200°C со скоростью сканирования 10°C/мин. Образец был выдержан при 200°C в течение 5 мин, а затем был охлажден со скоростью сканирования 10 °C/мин. Затем

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

второе сканирование было выполнено с некоторой модификацией первого сканирования.

Характеристическая вязкость (η) была измерена в тетралине при 135°C.

Молекулярно-массовое распределение было определено методом гельпроникающей хроматографией (GPC) на приборе WATERS150 в ортодихлорбензоле при 135°C.

Для определения физико-механических характеристик сополимеров были использованы полученные каландрованием смеси, имеющие следующий состав: 100 г сополимера, 30 г сажи, 5 г ZnO, 1 г стеариновой кислоты, 1 г сартомера 206, серийного продукта ANCOMER, 4,5 г пероксимона F40, серийного продукта ATOCHEM.

Полученные таким образом смеси были отпрессованы на 35-тонном прессе при давлении 200 кг/см^2, температуре 165°C и времени выдержки 30 мин. Были получены пластины размером 200x120x2 мм, из которых были изготовлены образцы для определения остаточного удлинения при растяжении (200%) и кривой напряжения - деформация.

Измерения были выполнены при скорости растяжения 500 мм/мин.

Получение компонентов катализатора

Диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконийдихлорид (DMSBF)

(A) Синтез лиганда

К раствору, полученному растворением 50 г (0,30 моля) фтора в 400 мл тетрагидрофурана (ТГФ), выдержанному при перемешивании при температуре 0°C, был добавлено по каплям 120 мл (0,30 моля) раствора 2,5 М н-бутиллития в гексане. Сразу после завершения добавления раствор был помещен при комнатной температуре и выдержан при перемешивании в течение 5 часов до окончания газовыделения.

Полученный таким образом раствор, содержащий анион фтора, был добавлен к раствору, полученному растворением 19,4 г (0,15 моля) диметилдихлорсилана в 100 мл ТГФ с выдержкой при перемешивании при температуре 0°C. Сразу после окончания добавления раствор был помещен при комнатной температуре и выдержан при перемешивании в течении дополнительных 17 часов.

Реакция была прервана добавлением 150 мл воды, и органический слой был высушен над сульфатом магния. Затем после удаления растворителей был создан вакуум и собранная таким образом твердая компоненты была перекристаллизована из гексана.

Было получено 37,8 г диметилбисфлуоренилсилана формулы

$(CH_3)_2Si(Flu)_2$

где Flu - флуоренил, структура и химическая чистота которого были подтверждены методами ГХ-МС и H^1-ЯМР.

(B) Синтез металлоцена

К раствору, полученному растворением 8,5 г (0,0219 моля) лиганда $(CH_3)_2Si(Flu)_2$, полученного по п. (A), в 75 мл диэтилэфира (Et_2O), выдержанного при перемешивании при температуре 0°C, было добавлено по каплям 31,25 мл раствора метиллития 1,4 М в Et_2O. Сразу после окончания добавления полученная суспензия была помещена при комнатной температуре и выдержана при перемешивании в течение 5 часов до окончания газовыделения.

Затем суспензия была отфильтрована с получением ярко-желтого порошка, который был промыт Et_2O и пентаном.

Полученный таким образом дианион лиганда был повторно суспендирован в 100 мл Et_2O и затем добавлен по каплям к суспензии 5,1 г (0,0219 моля) $ZrCl_4$ в 150 мл пентана, выдержанной при быстром перемешивании при температуре - 78°C.

Сразу после того, как добавление было закончено, полученная суспензия была почищена при комнатной температуре и выдержана при перемешивании в течение дополнительных 17 часов.

Затем суспензия была высушена и было получено 13,56 г продукта.

Этилен-бис(тетрагидроинденил)цирконийдихлорид (EBTHI)

Он был получен в соответствии со способом, описанным в "H.H.Brintzinger et al., J. Organomet, Chem, 288, стр. 63 (1985)".

Тетраизобутилдиалюминоксан (TIBAO)

Он был получен в соответствии с примером 2 EP-A-384171.

Полимеризация

Пример 1

1,8 ммоля воды, 700 мл n-гексана и количества 1-бутена и этилена, указанные в таблице 1, было введено в 2,6-литровый стальной автоклав, оборудованный мешалкой, манометром, указателем температуры, средствами загрузки катализатора, линиями подачи мономеров и термостатирующей рубашкой, продуваемый этиленом при 80°C. Автоклав был затем помещен при температуре на 5°C ниже температуры полимеризации.

Раствор катализатора был получен следующим образом. Раствор TIBAL в толуоле (0,2 г TIBAL/мл раствора) был добавлен к раствору DMSBF в толуоле (3 мл толуола/мг DMSBF). Он был выдержан при перемешивании при температуре 20°C в течение 5 мин, затем раствор был впрыснут в автоклав под давлением смеси этилена с 1-бутеном при таком соотношении, чтобы поддерживать в растворе относительные концентрации как описано выше. Температура была затем быстро доведена до значений, требуемых для полимеризации.

Условия полимеризации представлены в табл. 1.

Полученный полимер был выделен удалением непрореагировавших мономеров и затем сушкой под вакуумом.

Характеристики полученного полимера представлены в таблице 2.

Методом DSC была получена точка плавления 40,4 °C, соответствующая энтальпии плавления ($\triangle$Hf) 3,6 Дж/г.

В спектрах, полученных методом С ^{13}-ЯМР, отсутствует пик, соответствующий присутствию -(CH_2)n-чередованию, содержащемуся между двумя третичными углеродными атомами, где n - четное число.

Пример 2

В соответствии с методикой, описанной в Примере 1, но при отсутствии n-гексана, в автоклав было введено 3,5 моля воды и количества 1-бутена, этилена, водорода и катализатора, указанные в табл. 1.

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

Условия полимеризации приведены в табл. 1. Характеристики полученного полимера представлены в табл. 2.

Методом DSM точка плавления не была установлена.

В спектрах, полученных методом С ^{13}-ЯМР, наблюдалось отсутствие пика, означающего присутствие -$(CH_2)_n$-чередований, содержащему между третичными углеродными атомами, где n - четное число.

Примеры 3-5

В соответствии с методикой, описанной в Примере 2, но при отсутствии воды и с использованием TIBAO вместо TIBAL, в автоклав были введены количества 1-бутена, этилена, водорода и катализатора, представленные в таблице 1.

Условия полимеризации приведены в табл. 1. Характеристики полученного полимера в табл. 2.

Анализ методом DSM не показал точку плавления.

В спектрах, полученных методом С ^{13}-ЯМР, наблюдалось отсутствие пика, обозначающего присутствие -$(CH_2)_n$-чередования, содержащегося между третичными углеродными атомами, где n - четное число.

По данным сополимеризации, из Примеров 1 и 3-5 были рассчитаны по методу Файнеманна-Росса константы сополимеризации:

$r_1 = 0{,}00987$ $r_2 = 5{,}19$ $r_1 \cdot r_2 = 0{,}0512$

Сравнительный примеры 1-5

Они были выполнены в соответствии с методикой, описанной в Примере 1, с тем отличием, что был использован 4,25-литровый автоклав, в который было загружено 2090 мл n-гексана, и вместо DMSBF был использован EBTHI.

Условия полимеризации указаны в табл. 1. Характеристики полученного полимера представлены в табл. 2.

Ниже представлен пример полимеризации 6, представляющий получение этилен/1-бутен/транс 1,4-гексадиенового терполимера, входящего в объем п. 1 формулы изобретения, и демонстрирующий все заявленные физические и химические характеристики, включая характеристическую вязкость (η) > 1,5 (пункт 4 формулы изобретения) и узкое распределение молекулярной массы M_w/M_n 3 (п. 5 формулы изобретения).

Пример 6

Испытание сополимеризации этилена, 1-бутена и транс 1,4-гексадиена проводили в соответствии с процедурой примера 2.

Более конкретно в автоклав емкостью 2,6 л добавляли количество воды, этилена, 1-бутена, транс 1,4-гексадиена, водорода и катализатора, как представлено в табл. 1.

В качестве катализатора использовали диметилсиландиилбис(флуоренил)цирконий дихлорид, полученный как описано в представленной настоящей заявке, и в качестве алкилалюминиевого соединения в сокатализаторе использовали $Al(iBu)_3$ (TIBAL).

Реакцию полимеризации осуществляли при полном давлении 13,0 бар, при температуре 50°С в течение 120 минут. Другие рабочие условия и характеристики полученного таким способом терполимера представлены в приведенных ниже табл. 3 и 4 соответственно.

Кроме того в спектре ^{13}С-ЯМР пик, показывающий присутствие -$(CH_2)_n$-последовательностей, заключенных между двумя третичными атомами углерода, где n - целое число, не наблюдался.

Для полноты сведений далее приведены значения отношений для подпункта (А) п. 1 формулы изобретения:

$\%\alpha\text{-}250\ (\alpha\alpha/\alpha) \geq 10$

$33{,}7\text{-}250 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{-2} = 29{,}15$, т.е. > 10

Приведенные данные показывают, что полученный терполимер соответствует всем характеристикам, определенным формулой изобретения.

Формула изобретения:

1. В основном аморфный сополимер этилена с, по крайней мере, одним α-олефином общей формулы I

$CH_2 = CHR$

в которой R - алкилрадикал, имеющий от 2 до 10 углеродных атомов,

и необязательно одним или более полиеном, причем указанный сополимер имеет содержание звеньев производных от этилена примерно между 35 и 85 мол.% и содержание звеньев производных от α-олефина примерно между 10 и 60 мол.% и содержание звеньев производных полиена до 5 мол.% и имеет следующие характеристики: (А) мольное процентное содержание α-олефина в сополимере ($\%\alpha$) и соотношение между мольным содержанием α-олефиновых диад и мольным содержанием α-олефина в сополимере ($\alpha\alpha/\alpha$) удовлетворяет следующему отношению: $(\%\alpha)\text{-}250(\alpha\alpha/\alpha) \geq 10$; (В) менее 2% CH_2-групп в полимерной цепи содержится в чередованиях $(CH_2)_n$, где n - четное число.

2. Сополимер по п.1, в котором произведение констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2$, где r_1 - константа сополимеризации α-олефина и r_2 - константа сополимеризации этилена, ниже 0,1.

3. Сополимер по п.1 или 2, имеющий характеристическую вязкость (η) > 1,5.

4. Сополимер по пп.1 - 3, имеющий отношение Mw/Mn < 3.

5. Сополимер по пп.1 - 4, в котором α-олефином общей формулы I является 1-бутен.

6. Эластомерный сополимер, получаемый вулканизацией сополимера по пп.1 - 5 формулы изобретения.

7. Формованное изделие, полученное из вулканизованного эластомерного сополимера по п.6 формулы изобретения.

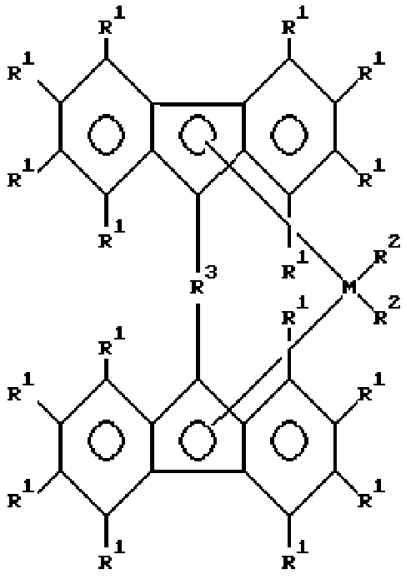
8. Способ получения сополимера по пп.1 - 5, отличающийся тем, что проводят полимеризацию смесей этилена, одного или более α-олефинов общей формулы I

$CH_2 = CHR$,

где R-алкил-радикал, содержащий от 2 до 10 углеродных атомов, и необязательно одного или более полиенов, в присутствии каталитического количества катализатора, содержащего продукт, полученный контактированием: (А) соединения металлоцена общей формулы I

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1



где заместители R^1 являются атомами водорода, M - Zr, заместители R^2, одинаковые или отличающиеся друг от друга, являются атомами галогена, группа R^3 означает $>SiR^1_2$, где R^1 одинаковые или различные, являются C_1 - C_{20} алкильными радикалами, (B) алюмоксана, необязательно смешанного с алюмоорганическим соединением формулы AlR^4_3 или $Al_2R^4_6$, в которых заместители R^4, одинаковые или отличающиеся друг от друга, определены выше, или с одним или более соединениями, способными дать металлоценалкил-катион.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что катализатор содержит продукт, полученный контактированием (A) диметилсиландиил-бис(флуоренил)цирконийдихлорида и (B) соединения, выбираемого из тетраизобутилдиалюмоксана(TIBAO) и продукта реакции между триизобутилалюминием (TIBAl) и водой.

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1

Таблица 1

Пример	Zr ммоли·10⁻³	Al ммоли	Al/H₂O мол.	Al/Zr мол.	C₂ – жидк.фаза г	C₂ – жидк.фаза масс.%	C₄ – жидк.фаза г	C₄ – жидк.фаза масс.%	H₂ жидк.фаза масс.%	Робщ. (бар)	T (°C)	Время (мин)	Выход (г)	Активность $Kr_{пол}/г_{Zr}/ч$
1	3,55	3,6	2	1013	37	3,57	100	16,33	/	9,0	30	60	68	209,8
2	6,97	6,97	2	1000	76,2	7,08	1000	92,9	0,017	13,1	50	120	67	52,7
3	9,45	9,61	/	1017	123	12,0	900	88,0	0,016	18,2	50	60	145	168,2
4	15,3	15,3	/	1017	76,2	7,08	1000	92,9	0,017	13,1	50	60	276	197,4
5	8,36	8,36	/	1000	13,35	3,23	400	96,7	/	8,7	50	60	75	98,3
Ср.Пр.1	1,875	1,875	2	1000	30	1,86	435	24	/	5,9	50	60	17	99,4
Ср.Пр.2	1,88	1,88	2	1000	37	1,7	630	31,7	/	4,5	50	60	42	245,6
Ср.Пр.3	3,75	3,75	2	1000	30	1,52	630	31,8	/	4,6	50	60	35	102,3
Ср.Пр.4	7,5	7,5	2	1000	20,1	1,00	630	32	/	4,2	50	60	97	141,0
Ср.Пр.5	7,5	7,5	2	1000	13,5	0,7	630	32,1	/	3,4	50	60	209	305,5

Таблица 2

Пример	1-бутен (мол.%)	ЯМР EE (мол.%)	ЯМР EB (мол.%)	ЯМР BB (мол.%)	ЯМР BB/B	Х.В.(2) (дл/г)	Mw/Mn	Плотность (г/см³)	Остаточное удлинение 200 % (%)	Разрывная нагрузка (МПа)	Удлинение (%)
1	18,4	63,3	36,6	0	0	2,74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2	33,9	32,9	66,2	$8{,}03\ 10^{-1}$	$2{,}37\ 10^{-2}$	1,61	n.d.	0,8652	n.d.	n.d.	n.d.
3	30,4	40,0	59,2	$7{,}63\ 10^{-1}$	$2{,}51\ 10^{-2}$	1,84	n.d.	0,8642	3	12,2	350
4	37,1	27,3	71,2	1,45	$3{,}92\ 10^{-2}$	1,54	2,4	0,8634	2	n.d.	n.d.
5	43,8	15,1	82,2	2,66	$6{,}08\ 10^{-2}$	1,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ср.Пр.1	18,6	64,0	34,8	1,18	$6{,}33\ 10^{-2}$	3,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ср.Пр.2	19,0	63,4	35,2	1,37	$7{,}23\ 10^{-2}$	4,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ср.Пр.3	24,8	52,7	45,1	2,22	$8{,}96\ 10^{-2}$	2,07	2,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ср.Пр.4	30,2	43,0	53,6	3,37	$1{,}11\ 10^{-1}$	1,53	2,0	n.d.	4	12,1	465
Ср.Пр.5	36,0	32,9	62,3	4,84	$1{,}34\ 10^{-1}$	1,16	2,3	n.d.	5	9,4	440

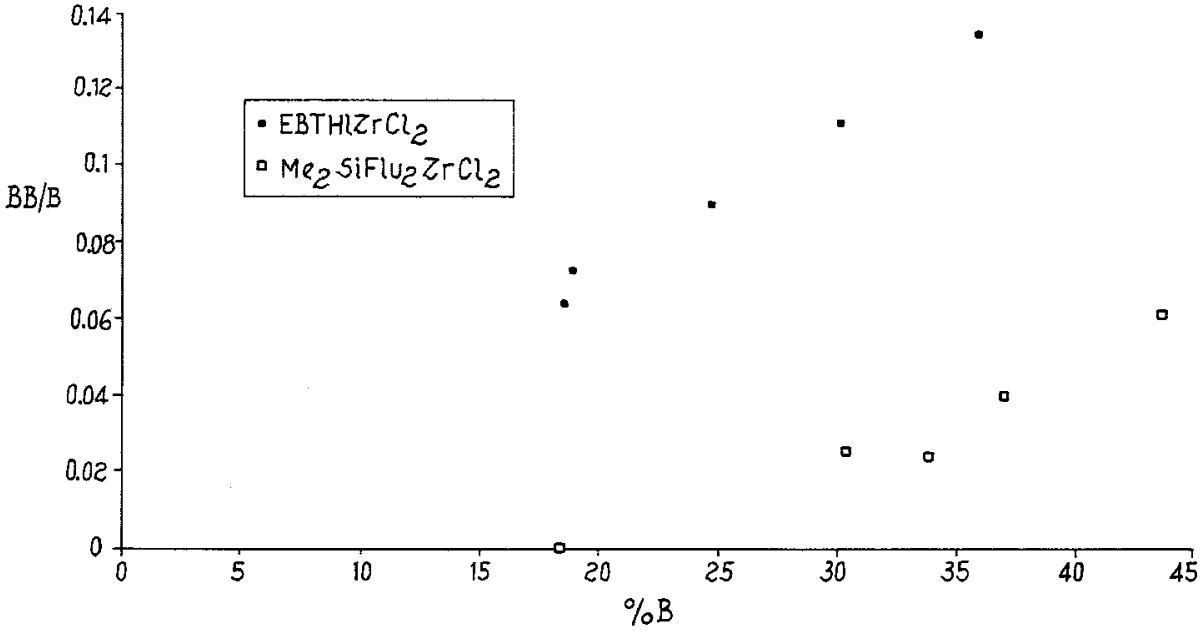
n.d. - неопределяемо

Таблица 3

Zr (ммол.10^{-3})	Al (ммол)	Al/H_2O (мол)	Al/Zr (мол)	C_2/ жид. (г)	C_4/ жид. (г)	C_6/ жид. (г)	H_2/ жид. (% мас)	Выход (г)
6,97	6,97	2,0	1000	76,0	991,0	19,6	0,017	50

Таблица 4

C_4 %мас	C_4(B) %мол.	C_6 %мас.	C_6 %мол.	BB %мол.	BB/B	r_1-r_2	M_w/M_n	Характеристическая вязкость (IV.) (дд/г)
49,8	33,7	2,0	1	$6.12.10^{-1}$	$1.92.10^{-2}$	0,08	2,1	1,53



Фиг.2

RU 2140932 C1

RU 2140932 C1