



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 534 T2** 2005.11.03

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 124 900 B1**

(51) Int Cl.7: **C08L 23/16**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 534.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/25088**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 963 844.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/26296**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **11.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **08.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.11.2005**

(30) Unionspriorität:

**106158 P**      **29.10.1998**      **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,  
US**

(72) Erfinder:

**RAVISHANKAR, S., Periagaram, Kingwood, US;  
DHARMARAJAN, Raja, N., Houston, US**

(74) Vertreter:

**Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg**

(54) Bezeichnung: **ETHYLEN/ALPHA-OLEFIN ELASTOMERISCHE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER EXTRUSIONSVERARBEITBARKEIT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Erfindungsgemäße Ausführungsformen betreffen im Allgemeinen das Gebiet von extrudierten elastomeren Polymeren. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung elastomere Polymere, die eine verbesserte Extrudierbarkeit aufweisen, wenn sie vermischt werden, um einen brauchbaren Vorläufer für extrudierbare Materialien zu bilden. Diese elastomeren Polymere sind im Allgemeinen vom Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Typ, welche unter Verwendung von Katalysatoren vom Metallocen-Typ hergestellt werden.

## HINTERGRUND

**[0002]** Elastomere Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymere (EP) sind bei Extrusionsanwendungen wie der Elektroisolierung seit Jahrzehnten umfangreich verwendet worden. Es wird erwartet, dass diese Produkte eine Extrusionsoberfläche ergeben, die frei von Schmelzbruch ist. Zwar kann dies durch die Einführung von langkettigen Verzweigungen in ein EPDM durch das Dien leicht erreicht werden, aber Copolymere müssen auf anderen strukturellen Eigenschaften beruhen. Beispielsweise ergibt die Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren mit mehreren aktiven Stellen eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung (MWD) ( $M_w/M_n > 20$ ), die für die Extrusionsverarbeitung geeignet ist.

**[0003]** Elastomere Polymere, die mit Metallocen oder Katalysator mit einer einzelnen aktiven Stelle hergestellt werden, haben im Allgemeinen im Vergleich zu bisher verwendeten elastomeren Polymeren, die auf elastomeren Polymeren basieren, die durch Ziegler-Natta mit mehreren aktiven Stellen hergestellt werden, einen Nachteil bei der Verarbeitbarkeit, wenn sie extrudiert werden. Dieser Nachteil rührt von der Eigenschaft einer engen MWD ( $M_w/M_n$  von etwa 2) dieser Polymere her. Diese MWD-Wirkung manifestiert sich selbst durch einen Mangel an Scherempfindlichkeit, d.h. eine Scherempfindlichkeit, die im Allgemeinen einer geringeren Viskosität bei höheren Schergeschwindigkeiten entspricht.

**[0004]** Der Herausforderung, ein Metallocen-katalysiertes elastomeres Polymer mit seinen begleitenden Vorteilen der Extrusions- und/oder Elektroindustrie zur Verfügung zu stellen, besteht darin, dass diese Materialien von Durchschnittsfachleuten im Allgemeinen als elastomere Polymere mit enger CD und enger MWD bekannt sind. Auf der Grundlage einer solchen Charakterisierung würden Durchschnittsfachleute nicht dazu neigen, diese Metallocen-katalysierten elastomeren Polymere für Extrusionsverfahren auszuwählen, weil dies bedeuten würde, ein Material auszuwählen, dessen Eigenschaften gegensätzlich zu solchen sind, die zuvor als für Extrusionsverfahren geeignet angegeben wurden.

**[0005]** Daher gibt es einen kommerziellen Bedarf an einem Metallocen-katalysierten elastomeren Polymermaterial, das bei der Vermischung ein Compound mit einer Verarbeitbarkeit oder Extrudierbarkeit bereitstellen kann, die einem Ziegler-Natta (ZN)-Analogon gleichwertig ist.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0006]** Wir haben gefunden, dass Metallocen-katalysierte elastomere Ethylen/ $\alpha$ -Olefin/Dien-Polymere, wenn sie unter Verwendung einer ungewöhnlichen Reaktorordnung hergestellt werden, eine verhältnismäßig breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen können, die eine Verarbeitbarkeit oder Extrudierbarkeit ergibt, die einem Z-N-katalysierten Analogon gleichwertig oder besser als dieses und wesentlich besser als ein herkömmliches, mit Metallocen hergestelltes elastomeres Polymer ist. Zwar ist dieses Ergebnis wünschenswert, aber es ist unerwartet und überraschend. Wir werden diese Reaktorordnung als Maßschneiderung (tailoring) bezeichnen. Diese Maßschneiderung ist bei herkömmlichen Z-N-Katalysatoren und ihren elastomeren Polymerprodukten angewendet worden. Damit die Maßschneiderung funktioniert, müssen Molekulargewichte, die wesentlich höher als das durchschnittliche Molekulargewicht sind, als ein kleiner Teil des Polymergrundgerüsts synthetisiert werden. Diese höheren Molekulargewichte als Teil des Grundgerüsts sind im Allgemeinen mit herkömmlichen Z-N-Katalysatoren gut zugänglich, weil beispielsweise ein in den ersten Reaktor eingebrachter Katalysator in dem zweiten Reaktor einer Reihenreaktoranordnung wegen seiner kurzen Lebensdauer in dem zweiten Reaktor verbraucht oder nahezu verbraucht wird. In einem solchen, an Katalysator verarmten zweiten Reaktor erzeugt das Katalysatorsystem Segmente mit einem sehr hohen Molekulargewicht, was zu der gewünschten Polymerkonfiguration führt. Im Gegensatz dazu haben Metallocenkatalysatoren eine viel längere Lebensdauer als herkömmliche Z-N-Vanadiumkatalysatoren, was die Verwendung eines solch konsequenten Ansatzes wirksam verhindert, der in geeigneter Weise bei der Polymerisation von bestimmten Polymeren auf Z-N-Basis verwendet wird.

**[0007]** Ein Reaktoraufbau, der wenig bis kein Kettenübertragungsmittel in einem ersten Reaktor einschließt, mit beträchtlichen Mengen an Kettenübertragungsmittel in einem zweiten oder nachfolgenden Reaktor, ist statt dessen ein Verfahren zur Erlangung eines Teils mit hohem Molekulargewicht. Die resultierende Molekulargewichtsverteilung, die in [Fig. 1](#) gezeigt ist, ähnelt in überraschender Weise der MWD eines ähnlich maßgeschneiderten elastomeren Polymers, das mit einem Vanadium-Katalysator (als Beispiel für einen Ziegler-Natta-Typ) hergestellt wird.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0008]** Diese und weitere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden unter Bezugnahme auf die folgende Beschreibung, angehängten Ansprüche und beigefügten Zeichnungen besser verständlich, worin

**[0009]** [Fig. 1](#) die Molekulargewichtsverteilung von erfindungsgemäßen Ausführungsformen zeigt.

#### BESCHREIBUNG

**[0010]** Verschiedene Ausführungsformen unserer Erfindung betreffen bestimmte Gruppen von elastomeren Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymeren, daraus hergestellte Compounds, aus den Compounds hergestellte, geformte Gegenstände und ihre Verwendungen. Diese elastomeren Polymere haben einzigartige Eigenschaften, die sie für den Gebrauch in bestimmten Anwendungen gut geeignet machen. Elektrische Isolierung, andere Extrusionscompounds und dergleichen, die auf Basis dieser elastomeren Polymere hergestellt werden, weisen eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf und behalten gleichzeitig die Vorteile von elastomeren Polymeren auf Metallocen-Basis bei. Daher werden diese elastomeren Zusammensetzungen gemäß einer Ausführungsform in einer elektrischen Isolationsschicht einer elektrisch leitfähigen Vorrichtung verwendet. Einige der Vorteile von Metallocen-katalysierten Elastomeren schließen eine hohe Katalysatoraktivität ein, die zu geringen Kosten, einer fehlenden Notwendigkeit der Entfernung von Katalysatorrückständen, einem breiteren Bereich von Zusammensetzungen und einem Bereich von  $\alpha$ -Olefinen führt, die einer Z-N-Polymerisation nicht zugänglich sind. Es folgen eine detaillierte Beschreibung von bestimmten bevorzugten, mit Metallocenkatalysator hergestellten elastomeren Polymeren mit verbesserter Verarbeitbarkeit bei Extrusionsverfahren, die im Bereich unserer Erfindung liegen, bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Elastomere und die bevorzugten Anwendungen der extrudierten Teile.

**[0011]** Obwohl beispielsweise Reihenreaktoranordnungen, die wenig oder kein Kettenübertragungsmittel in einem ersten Reaktor und beträchtliche Mengen an Kettenübertragungsmittel in einem zweiten oder nachfolgenden Reaktor verwenden, verwendet werden, um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen elastomeren Polymere beispielhaft darzustellen, können die elastomeren Polymere in zahlreichen anderen Reaktorordnungen wie Reihenreaktoren parallel, mehrere Reaktoren in Reihe und dergleichen hergestellt werden. In dem Umfang, in dem unsere Beschreibung speziell ist, dient dies allein zu dem Zweck der Illustrierung von bevorzugten Ausführungsformen unserer Erfindung und sollte nicht als unsere Erfindung auf diese speziellen Ausführungsformen einschränkend angesehen werden. Gemische von Verbindungen mit Eigenschaften derselben, die in einzelnen Reaktoren hergestellt werden, sind auch als Teil dieser Erfindung umfasst.

**[0012]** Die Verwendung von Zwischenüberschriften in der Beschreibung soll den Leser unterstützen und soll den Umfang unserer Erfindung in keinerlei Weise einschränken.

#### Einleitung

**[0013]** Im Allgemeinen wird gefunden, dass herkömmliche Ziegler-Natia (Z-N)-katalysierte elastomere Ethylen/ $\alpha$ -Olefin/nicht-konjugiertes Dien-Polymere sowohl eine breite Ethylenzusammensetzungsverteilung (CD) als auch eine breite Molekulargewichtsverteilung im Allgemeinen aufgrund der Tatsache aufweisen, dass die Z-N-Katalysatoren mehrere aktive Katalysatorstellen aufweisen. Diese breite Verteilung von Molekulargewichten ermöglicht die Verringerung der Viskosität bei Scherung (Scherverdünnung) und führt im Allgemeinen zu glatten Extrudaten.

**[0014]** Um von Metallocen-katalysierten elastomeren Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymeren Gebrauch zu machen, die die zuvor genannten Vorteile aufweisen, müssen beträchtliche Veränderungen an diesen Polymeren erreicht werden. Der Grund für diese Veränderungen liegt an der Tatsache, dass die Metallocenkatalysatoren mit einer einzelnen aktiven Stelle normalerweise oder von Natur aus Polymere mit einer engen CD und einer engen MWD erzeugen, ein direkter Gegensatz zu genau diesen Parametern, die von Z-N-katalysierten elastomeren

Polymeren gezeigt werden.

**[0015]** Die Maßschneiderung, im Grunde genommen eine zwangsweise Anpassung eines Polymers an eine Konfiguration zur Lösung eines bestimmten Problems, ist bekannt. Jedoch sind Bemühungen zum Maßschneiden der MWD in der Vergangenheit mit der Anwesenheit von langkettigen Verzweigungen (LCB) verwechselt worden, die das Polymer an sich verarbeitbar machen. Daher bestehen die beiden Herausforderungen, die bei Metallocen-katalysierten elastomeren Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymeren angegangen werden müssen, darin, (i) wie man maßschneidert und (ii) ob Maßschneiderung in Abwesenheit von LCB eine verbesserte Extrusionsverarbeitung ergeben wird. Beispielsweise muss für die Maßschneiderung der MWD eine Fraktion mit viel höherem Molekulargewicht als ein kleiner Teil des Polymergrundgerüsts synthetisiert werden. Bei der herkömmlichen Z-N-Katalyse oder -Polymerisation wird dies normalerweise durch die Verwendung eines zweiten oder nachfolgenden Reaktors in einer Reihenreaktoranordnung erreicht, indem eine Monomer/Katalysator-Mischung aus einem ersten oder vorherigen Reaktor in einen zweiten oder nachfolgenden Reaktor eingespeist wird. Aufgrund der verhältnismäßig kurzen Lebensdauer eines Z-N-Katalysators ist die Reaktion in dem zweiten oder nachfolgenden Reaktor „an Katalysator verarmt“ und die Polymerisation in dem zweiten oder nachfolgenden Reaktor erzeugt ein sehr hohes Molekulargewicht, wobei die gewünschte Maßschneiderung oder Molekülkonfiguration geliefert wird. Bei der Metallocen-Katalyse haben die Katalysatoren eine viel längere Lebensdauer, sodass eine solche Lösung für das Maßschneiderungsproblem im Allgemeinen nicht möglich ist.

**[0016]** Diese Maßschneiderung verlangte eine andersartige Lösung. In unerwarteter und überraschender Weise haben wir gefunden, dass dies erreicht werden kann, indem die Reihenfolge umgekehrt wird, in der die Fraktionen mit geringem und hohem Molekulargewicht hergestellt werden. Beispielsweise kann durch die Auswahl des Metallocenkatalysators und die Kontrolle des Kettenübertragungsmittels eine Fraktion mit sehr hohem Molekulargewicht in dem ersten Reaktor hergestellt werden. Dieser Ausfluss aus dem ersten Reaktor wird dann ferner in einem zweiten Reaktor polymerisiert, worin reichliche Mengen an Kettenübertragungsmittel zugegeben werden können oder andere Faktoren, die das Molekulargewicht des in diesem Reaktor hergestellten Polymers beeinflussen, kontrolliert werden können, sodass ein beträchtlich geringeres Molekulargewicht darin erzeugt wird. Dieser Typ der Maßschneiderung ist Fachleuten nicht offensichtlich, die sich auf bisherige Maßschneiderungsverfahren stützen, weil die Optionen zur Kontrolle des Molekulargewichtes in dem zweiten Reaktor bei der herkömmlichen Maßschneiderung unter Verwendung von Z-N-Katalysatoren eingeschränkt worden sind. Beispielsweise sind wegen der Stützung auf eine geringe Katalysatoraktivität in dem zweiten Reaktor, um hohe Molekulargewichte in dem zweiten Reaktor eines Z-N-Verfahrens herzustellen, Kettenübertragungsmittel auch bei der Beeinflussung des Molekulargewichts unwirksam.

**[0017]** Wenn auf ein elastomeres Polymer als Produkt aus zwei oder mehreren Reaktoren Bezug genommen wird, die gewöhnlich aber nicht immer Reaktoren in Reihe sind, ist das elastomere Polymer wahrscheinlicher ein in-situ-Gemisch, das in mindestens zwei Reaktoren hergestellt wird. Es können mehr Reaktoren verwendet werden, und sie können sich in einer beliebigen Anordnung befinden, wie zusätzliche Reaktoren in Reihe oder ein oder mehrere Reaktoren parallel. Außerdem kann das elastomere Polymer ein physikalisches Gemisch sein. Unabhängig davon, wie das elastomere Polymer hergestellt wird, hat es die hier diskutierten Eigenschaften.

**[0018]** Wenn wir uns außerdem auf ein erstes elastomeres Polymer und ein zweites elastomeres Polymer beziehen, ist es für Durchschnittsfachleute selbstverständlich, dass diese Konvention einer leichteren Bezugnahme dient und nicht als einschränkend angesehen werden sollte. Beispielsweise sehen wir vor, dass sich ersteres auf eine Anzahl (größer als 1) von elastomeren Polymeren beziehen könnte, die beispielsweise in Parallel- oder Reihenreaktoren hergestellt werden, solange sie die Eigenschaften haben, die hier dem ersten Polymer zugeschrieben werden. Dieselbe Erklärung gilt auch für das zweite elastomere Polymer.

#### Mooney-Viskosität

**[0019]** Die Mooney-Viskosität ist ein geeignetes Verfahren, einem Polymer ein Molekulargewicht zuzuschreiben. Bei Ausführungsformen unserer Erfindung hat das erste elastomere Polymer eine Mooney-Viskosität von 80 bis 120 und das zweite elastomere Polymer hat eine Mooney-Viskosität von 1/5 bis 1/20 derjenigen des ersten elastomeren Polymers.

#### Ethylengehalt

**[0020]** Ethylengehalt unterhalb von 95, vorzugsweise unterhalb von 90 Mol%, insbesondere unterhalb von 85 Mol%. Insbesondere ist ein Ethylengehalt im Bereich von 70 bis 80 Gew.-% (80 bis 90 Mol%) in dem ersten

elastomeren Polymer und von 40 bis 80 Gew.-% in dem zweiten elastomeren Polymer am meisten bevorzugt.

#### $\alpha$ -Olefingehalt

**[0021]** Das  $\alpha$ -Olefin oder die  $\alpha$ -Olefine, das/die in als einem Teil der vorliegenden Erfindung vorgesehenen elastomeren Polymer enthalten ist/sind, schließen  $C_3$ - bis  $C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_3$ - bis  $C_{10}$ - $\alpha$ -Olefine ein, wobei Propylen, Buten-1, 4-Methyl-1-penten, Hexen-1 und Octen-1 bevorzugt sind und Propylen am meisten bevorzugt ist. Das  $\alpha$ -Olefin oder die  $\alpha$ -Olefine, die in den elastomeren Polymeren der vorliegenden Erfindung enthalten sind, machen den Rest der oben erwähnten Ethylenzusammensetzungen aus.

#### Ethylenzusammensetzungsverteilung

**[0022]** Obwohl die Erfindung mit Polymeren von einheitlicher Zusammensetzungsverteilung beispielhaft dargestellt wird, ist es vorgesehen, dass die Ethylenzusammensetzung der Polymerfraktionen unterschiedlich sein kann, um andere Eigenschaften wie Reißfestigkeit zu erhöhen.

#### Molekulargewichtsverteilung

**[0023]** Wie mit GPC LALLS usw. gemessen beträgt die Molekulargewichtsverteilung (MWD), wie durch  $M_w/M_n$  ausgedrückt,  $> 2$ , vorzugsweise  $> 2,5$ , insbesondere  $> 3$  und am meisten bevorzugt  $> 3,5$ . Die MWD des ersten und zweiten elastomeren Polymers beträgt vorzugsweise 2 bis 4.

#### Compounds zur Herstellung von extrudierten Teilen

**[0024]** Extrudierte Formen, die auf Basis der elastomeren Polymere von verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen hergestellt werden, werden unter Verwendung von Bestandteilen zusätzlich zu dem/den elastomeren Polymer oder Polymeren hergestellt, die Durchschnittsfachleuten wohlbekannt sind. Diese Bestandteile schließen Ruß, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Wachse, Kurzfasern zur Verstärkung, Antioxidantien, Beschleunigungsmittel, Heilmittel und dergleichen ein. Die Kombinationen dieser Bestandteile sind im Allgemeinen als Compounds bekannt. Die Verwendung des Begriffs Compound in diesem Dokument bezieht sich auf das elastomere Polymer sowie auf diese anderen gewöhnlichen Bestandteile.

#### Metallgehalt

**[0025]** Die elastomeren Polymerzusammensetzungen haben vorzugsweise einen Metallgehalt, wie durch Röntgenfluoreszenz bestimmt, von weniger als 0,01 Gew.-% und sind vorzugsweise im Wesentlichen frei von Calcium.

Parameter	Einheiten	Prüfung
Mooney-Viskosität*	ML 1+4, 125°C, MU	ASTM D 1646
(Bestimmung des Gehalts an elastomerem Polymer)* Ethylen	%	ASTM D 3900
Ethylidennorboren	%	FT – Infrarot <sup>1</sup>
Ethylidennorboren	%	FT – Infrarot / N.M.R.
Mooney-Viskosität (Compound)	ML 1+4, 100°C, MU	ASTM D 1646
Mooney-Scorchzeit	T <sub>5</sub> , 125°C, Minuten	ASTM D 1646
Oszillierendes Scheibenrheometer (ODR) bei 200°C, 3°arc ML MH T <sub>5</sub> 2 T <sub>90</sub> Härtungsgeschwindigkeit	daN.m daN.m Minute Minute daN.m/Minute	ASTM D 2084
Physikalische Eigenschaften 20 min pressgehärtet bei 165°C  Modul 100%, 200%, 300% Reißfestigkeit Reißdehnung	Mpa Mpa %	ASTM D 412-92
Oberflächenrauigkeit (R)	Surfcom 110B Oberfläche Maßeinheit	Mikrometer
Extrusion  Massendurchsatz Schneckengeschwindigkeit	Haake Rheocord 90 Extrudertemperatur = 110°C, 120 UpM, Extruder L/D = 20/1 Vergl. Schnecke = 2/1 Garvy Düse	g/min UpM

\* Elastomeres Ethylen/ $\alpha$ -Olefin/Dienmonomer-Polymer

<sup>1</sup> Fourier-Transformation

## TYPISCHE FORMULIERUNG, DIE BEI EXTRUSIONSANWENDUNGEN VERWENDET WIRD

BESTANDTEILE	phr (Gewicht)
Elastomeres Polymer	100
Ton	45 - 60
Antioxidans	1,5
Silan	1
Zinkoxid	5 - 6
Bleimennige	5
Paraffinwachs	0 - 5
LDPE	0 - 5
Öl	0 - 10

## Verfahren zur Herstellung von elastomerer Ethylenla-Olefin/Ethylidennorbornen-Polymerkomponente

**[0026]** Metallocen-Katalyse der obigen Monomere wird durch Einbeziehen einer Verbindung durchgeführt, die die Gruppe 4-Übergangsmetallverbindung der Erfindung zu einem aktiven Katalysator aktivieren kann. Geeignete Aktivatoren schließen den ionisierenden nicht-koordinierenden Anion-Vorläufer und aktivierende Alumoxan-Verbindungen ein, die auf dem Gebiet der Metallocen-Katalyse beide wohlbekannt und beschrieben sind.

**[0027]** Außerdem ergibt sich eine aktive, ionische Katalysatorzusammensetzung, die ein Kation der Gruppe 4-Übergangsmetallverbindung der Erfindung und ein nicht-koordinierendes Anion umfasst, aus einer Reaktion der Gruppe 4-Übergangsmetallverbindung mit dem ionisierenden nicht-koordinierenden Anion-Vorläufer. Die Aktivierungsreaktion ist geeignet, egal ob der Anion-Vorläufer das Metallocen typischerweise durch Entzug von  $R_1$  oder  $R_2$ , durch beliebige Verfahren einschließlich Protonierung, Ammonium- oder Carboniumsalzionisierung, durch Metallkation-Ionisierung oder durch Lewis-Säure-Ionisierung ionisiert. Die kritische Eigenschaft dieser Aktivierung ist die Kationisierung der Gruppe 4-Übergangsmetallverbindung und ihre ionische Stabilisierung durch ein resultierendes verträgliches, nicht-koordinierendes oder schwach-koordinierendes (im Begriff nicht-koordinierend eingeschlossen) Anion, das zur Verdrängung durch die copolymerisierbaren Monomere der Erfindung geeignet ist. Siehe beispielsweise EP-A-0 277 003, EP-A-0 277 004, US-A-5,198,401, US-A-5,241,025, US-A-5,387,568, WO 91/09882, WO 92/00333, WO 93/11172 und WO 94/03506, die die Verwendung von nicht-koordinierenden Anion-Vorläufern mit Gruppe 4-Übergangsmetall-Katalysatorverbindungen, ihre Verwendung in Polymerisationsverfahren und Mittel zu ihrer Aufbringung auf einem Träger behandeln, um heterogene Katalysatoren herzustellen. Die Aktivierung durch Alumoxanverbindungen, typischerweise Alkylalumoxane, ist hinsichtlich ihres Mechanismus nicht so gut definiert, ist aber nichtsdestotrotz zur Verwendung mit Gruppe 4-Übergangsmetallverbindungskatalysatoren wohlbekannt, siehe beispielsweise US-A-5,096,867.

**[0028]** Die folgenden Synthesen der Beispiele werden in einer Laborpilotanlage mit einem Ausstoß von 4 kg/Tag durchgeführt. Die Polymerisationen werden in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor oder zwei der Kessel in Reihe durchgeführt. Im Falle von Reihenreaktoren werden das Polymer und die unumgesetzten Monomere aus dem ersten Reaktor mit zusätzlichen Monomeren in einen zweiten Reaktor eingespeist, wo die Polymerisation fortgesetzt wird. Die Fraktion des Polymers, die in dem ersten Reaktor hergestellt wird, variiert zwischen 20 und 50 %. Die Verweilzeit in jedem Reaktor beträgt 7 bis 14 Minuten.

## Beispiele

**[0029]** Die elastomeren Polymere werden in einer Laborpilotreaktoranlage mit einer Kapazität von 4 kg/Tag unter Verwendung einer Metallocendihalogenid-Verbindung hergestellt, die mit einem Aktivator wie N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)bor oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(heptafluornaphthyl)bor alkyliert ist, um Metallocene wie Dimethylsilylbis(indenyl)hafniumdimethyl-Verbindung oder [Cyclopentadienyl(fluorenyl)diphenylmethan]hafniumdimethyl-Verbindung zu ergeben. Die Polymerisationen werden in einem kontinu-

ierlichen Rührkessel oder zwei Kesseln in Reihe durchgeführt. Im Falle der maßgeschneiderten Reaktorordnung oder der erfinderischen Anordnung (Beispiele 3, 4 und 6) wird der Hauptreaktor bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, d.h. 20 bis 50°C, betrieben, um die Herstellung von hohem Molekulargewicht zu erleichtern. Das Polymer und unumgesetztes Monomer aus dem ersten Reaktor wird mit zusätzlichem frischen Monomer in den zweiten Reaktor eingespeist, worin die Reaktion fortgesetzt wird. Die Polymerisationswärme des Polymers des ersten Reaktors ermöglicht, dass der zweite Reaktor bei einer höheren Temperatur als der erste Reaktor (50 bis 100°C) betrieben wird. Die Wirkung der höheren Reaktortemperatur in Kombination mit großen Mengen an Kettenübertragungsmittel, in diesem Fall Wasserstoff, ermöglicht die Herstellung eines Teils der Polymerkette mit niedrigem Molekulargewicht. Die Fraktion des Polymers, die in dem ersten Reaktor hergestellt wird, als Polysplit bezeichnet, variiert zwischen 20 bis 50 %, und demzufolge ist das erste elastomere Polymer in der Zusammensetzung im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% vorhanden, und das zweite elastomere Polymer ist im Bereich von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden. Einstellungen erfolgen bei der Reaktortemperatur, der Katalysatorkonzentration (Monomerumwandlung), dem Polysplit und der Kettenübertragungsmittelrate; Polymere mit dem gewünschten Molekulargewicht (wie durch die Mooney-Viskosität ausgedrückt), der gewünschten MWD und der gewünschten Zusammensetzungsverteilung werden hergestellt. Die Verweilzeit in jedem Reaktor beträgt 7 bis 14 Minuten, 20 bis 200 kg Polymer werden pro Gramm Katalysator in die Reaktoren eingespeist. Die Verfahrenseigenschaften sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**[0030]** Vergleichsbeispiele 1 und 5 sind ein kommerzielles EPDM Vistalon® 707, das ein nominales elastomeres Polymer mit 70 % Ethylen, einer MWD von > 20 und einer sehr breiten CD ist.

**[0031]** Vergleichsbeispiel 2 (CPU 138B) ist ein elastomeres Polymer, das für ein mit Metallocen-Katalysator hergestelltes Material typisch ist, mit einer engen MWD, das in einem einzigen Reaktor hergestellt wird. Vergleichsbeispiel 3 (CPU 187B1) und Beispiel 4 (CPU 188F) werden durch das erfinderische Verfahren bei zwei verschiedenen Mooney-Viskositäten und Polysplit-Gehalten hergestellt. Sämtliche beispielhaften Materialien werden in Compounds überführt, wobei eine typische Rezeptur für Kabel für mittlere Spannung verwendet wird.

**[0032]** Beispiel 6 (CPU 271B) wird unter Verwendung derselben Maßschneiderungsverfahrens, wie für bei den obigen Beispielen 3 und 4 beschrieben, synthetisiert, jedoch wird das Verfahren angepasst, um ein Polymer mit Eigenschaften zu erhalten, die dem kommerziellen Vistalon 707 (Beispielen 1 und 5 oben) ähneln. Die Polymereigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**[0033]** Beim Vergleich der Extrudat-Rauigkeitsdaten (Tabellen 3 und 4) ist es klar, dass die Beispiele 2 und 3 (einzelner Reaktor, enge MWD und erfinderisches Verfahren bei hoher Mooney-Viskosität) beide einen hohen Grad an Rauigkeit im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 zeigen. Beispiele 4 und 6 bei der geringeren Mooney-Viskosität gleichen sich an das Extrusionsverhalten der Vergleichsbeispiele 1 bzw. 5 an oder übertreffen dieses.

#### Schlussfolgerung

**[0034]** Die vorliegende Erfindung ist sehr ausführlich unter Bezugnahme auf bestimmte bevorzugte Varianten davon beschrieben worden, andere Varianten sind möglich. Obwohl beispielsweise Extrusionsverfahren und -compounds beispielhaft dargestellt worden sind, sind andere Verwendungen ebenfalls vorgesehen.



TABELLE 1

## Poymereigenschaften

Polymer	Reaktor	Mooney- Viskosität ML (1+4) 125°C	Ethylen (Gew.-%)	Inhärente Viskosität (dl/g)	$M_w/M_n$
Vistalon 707	1	24	72,0	2,6	> 5
CPU 138B	1	21	71,2	1,7	2,2
CPU 187 B	1	101	68,6	3	2,2
	2	50	76,6	--	--
	Produkt	65	72,6	2,4	2,2
CPU 188 F	1	96	72,7	3	2,5
	2	5	74,3	--	--
	Produkt	10	73,8	1,5	3,4
CPU 271 B	1	87	70,8	2,9	2,4
	2	12	72,9	--	--
	Produkt	22	72,3	1,8	3,6

<sup>(1)</sup>Reaktor 1: Polymereigenschaften, die an in Reaktor 1 hergestelltem Polymer gemessen wurden

<sup>(2)</sup>Reaktor 2: Polymereigenschaften, die aus in Reaktor 1 hergestelltem Polymer, Endprodukt und Polysplit berechnet wurden

<sup>(3)</sup>Produkt: Polymereigenschaften entsprechen dem Endprodukt, das bei den Bewertungen des Compounds verwendet wurde

<sup>(4)</sup> $M_w$  = Molekulargewicht (Gewichtsmittel), Lichtstreuverfahren

<sup>(5)</sup> $M_n$  = Molekulargewicht (Zahlenmittel), Größenausschlusschromatographie

TABELLE 2

## Verfahrenseigenschaften

Polymer	Reaktor	Temperatur (°C)	Katalysatorwirk- samkeit	Polysplit
Vistalon 707	1	--	--	--
CPU 138 B	1	65	31	100
CPU 187 B	1	46	9	20
	2	70	19	80
CPU 188 F	1	35	6	24
	2	72	17	76
CPU 271 B	1	50	5	45
	2	70	16	55

- 
- (1) Polysplit = Prozentanteil an Polymer, das in diesem Reaktor erzeugt wurde
- (2) Reaktor 2: Katalysatorwirksamkeit, die auf einer Gesamtbasis gemessen wurde

TABELLE 3

Härtungseigenschaften und Verarbeitbarkeit von Formulierungen für mittlere Spannungen

BEISPIEL		1	2	3	4
Polymer		V 707	CPU 138 B	CPU 187 B	CPU 188 F
Compound Mooney-Viskosität (1+4) 125°C	MU	24	27	59	12
ODR 200°C, 3° Arc					
M <sub>L</sub>	dN.m	7	7	20	3
M <sub>H</sub>	dN.m	50	94	116	49
t <sub>2</sub>	min	0,8	0,5	0,5	1,0
t <sub>90</sub>	min	1,9	1,6	1,5	2,1
Härtungsgeschwindigkeit	dN.m/min	46,3	105	131	57
M <sub>H</sub> - M <sub>L</sub>	dN.m	43	87	96	46
Presshärtung, 20 min bei 165°C					
Härte	Shore A	83	80	87	85
100% Modul	MPa	4,0	4,5	6,0	4,4
200% Modul	MPa	6,3	8,8	10,8	7,4
300% Modul	MPa	7,3	--	--	--
Reißfestigkeit	MPa	7,6	10,0	12,2	8,2
Dehnung	%	415	255	270	285
Extrudatrauigkeit, R <sub>t</sub>	µm				
13 (mm/min)		9	28	87	26
51		22	83	46	17
76		24	94	91	14
Extrudatrauigkeit, R <sub>s</sub>	µm				
13 (mm/min)		1,3			3,0
51		2,9			1,2
76		3,1			1,4

TABELLE 4

Härtungseigenschaften und Verarbeitbarkeit von Formulierungen für mittlere Spannungen mit CPU 271B

BEISPIEL		5	6
Polymer		V 707	CPU 271 B
Compound Mooney-Viskosität (1+4) 125°C	MU	25	23
ODR 200°C, 3° ARc			
M <sub>L</sub>	dN.m	7	7
M <sub>H</sub>	dN.m	56	63
t <sub>2</sub>	min	0,6	0,6
t <sub>90</sub>	min	1,6	1,7
Härtungsgeschwindigkeit	dN.m/min	63	70
M <sub>H</sub> - M <sub>L</sub>	dN.m	49	56
Presshärtung, 20 min bei 165°C			
Härte	Shore A	81	80
100% Modul	MPa	3,8	3,8
200% Modul	MPa	6,1	6,8
300% Modul	MPa	7,4	--
Reißfestigkeit	MPa	7,5	8,3
Dehnung	%	320	285
Extrudatraugigkeit, R <sub>t</sub>	µm		
13 (mm/min)		8	11
25		10	14
51		16	18
76		20	13
Extrudatraugigkeit, R <sub>s</sub>	µm		
13 (mm/min)		0,9	1,3
25		1,2	1,5
51		2,2	2,3
76		2,6	1,8

### Patentansprüche

1. Elastomere Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymerzusammensetzung, die eine verbesserte Verarbeitbarkeit bei der Extrusion zu einem Compound aufweist und die
- (a) mindestens ein erstes elastomeres Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymer, wobei das erste elastomere Polymer
    - i) das in dem elastomeren Polymer vorhandene Ethylen im Bereich von 70 bis 80 Gew.-% und
    - ii) das  $\alpha$ -Olefin aufweist, das den Rest des elastomeren Polymers ausmacht, wobei das erste elastomere Polymer eine Mooney-Viskosität im Bereich von 80 bis 120 (ML 1 + 4 bei 125°C) aufweist, und
  - b) mindestens ein zweites elastomeres Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Polymer umfasst, wobei das zweite elastomere Polymer
    - i) das in dem elastomeren Polymer vorhandene Ethylen im Bereich von 40 bis 80 Gew.-% und
    - ii) das  $\alpha$ -Olefin aufweist, das den Rest des elastomeren Polymers ausmacht,
 wobei das zweite elastomere Polymer eine Mooney-Viskosität von 1/5 bis 1/20 derjenigen des ersten elastomeren Polymers aufweist.

2. Elastomere Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das erste elastomere Polymer in dem elastomeren Polymer im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% vorhanden ist und das zweite elastomere Polymer im Bereich von 50 bis 80 Gew.-% vorhanden ist, beide bezogen auf das Gesamtgewicht der elastomeren Polymerzusammensetzung.
3. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das erste und das zweite elastomere Polymer einen  $M_w/M_n$  von 2 bis 4 aufweisen.
4. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die elastomere Polymerzusammensetzung einen  $M_w/M_n > 2$  aufweist.
5. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die elastomere Polymerzusammensetzung einen  $M_w/M_n > 3,5$  aufweist.
6. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die elastomere Polymerzusammensetzung einen Metallgehalt, wie durch Röntgenfluoreszenz bestimmt, von weniger als 0,01 Gew.-% aufweist.
7. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die elastomere Polymerzusammensetzung im Wesentlichen frei von Calcium ist.
8. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das  $\alpha$ -Olefin Propylen ist.
9. Elastomere Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die mit Metallocenkatalysator hergestellt ist.
10. Elektrisch leitfähige Vorrichtung, die die Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

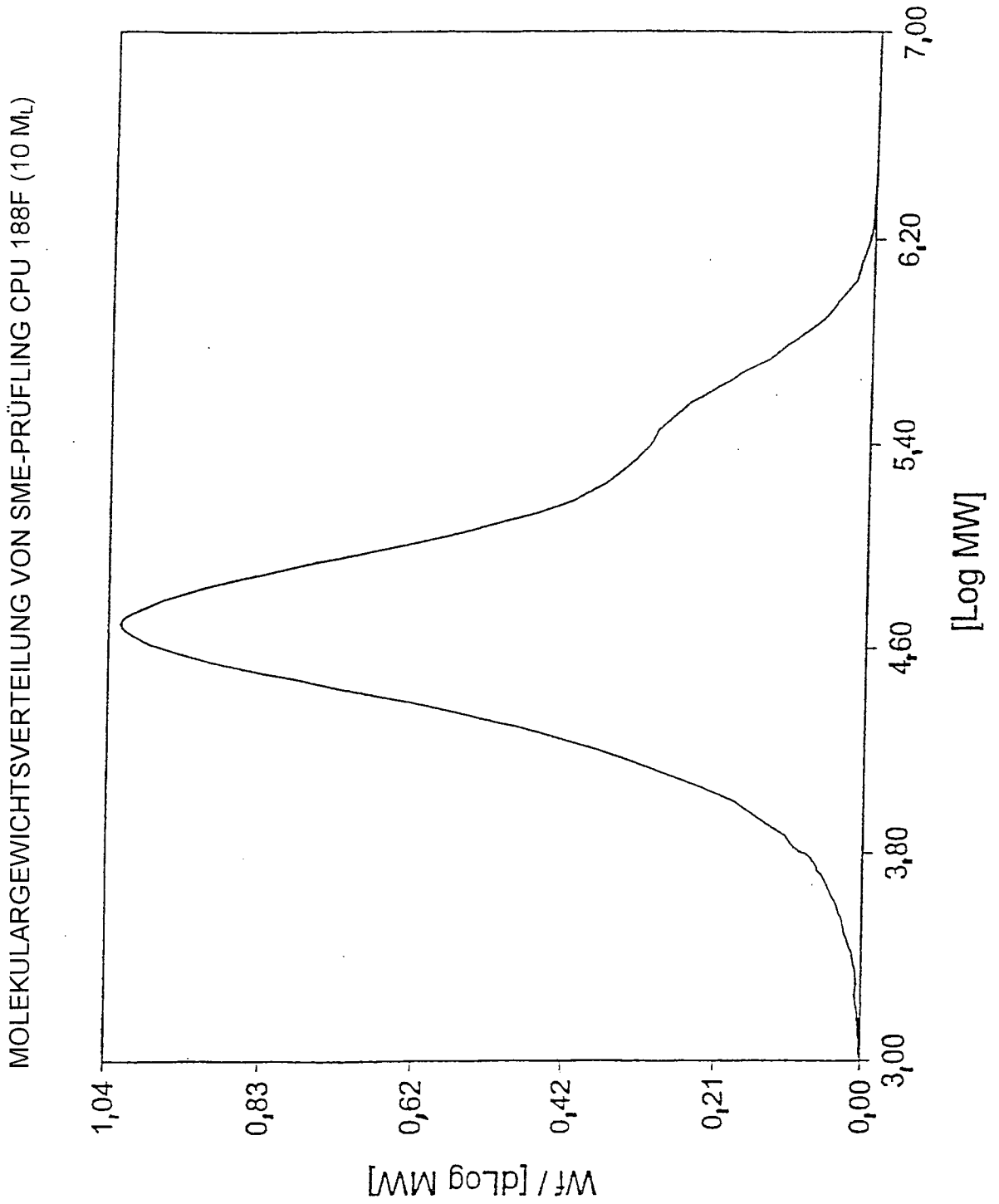


Fig. 1