



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 192 426** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) МПК⁷ **C 07 F 17/00, C 08 F 210/02, 2/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 97122097/04, 18.12.1997
 (24) Дата начала действия патента: 18.12.1997
 (30) Приоритет: 19.12.1996 IT MI 96/A 002661
 (43) Дата публикации заявки: 20.09.1999
 (46) Дата публикации: 10.11.2002
 (56) Ссылки: US 5510502 A, 23.04.1996. RU 2054435 C1, 20.02.1996. DE 4039451 A1, 17.06.1992. US 5117020 A, 26.05.1992.
 (98) Адрес для переписки:
 103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент", Т.С.Фомичевой

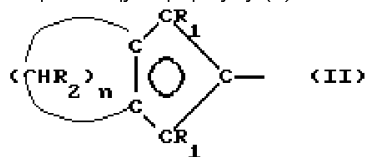
(71) Заявитель:
 ЭНИКЕМ С.П.А. (IT)
 (72) Изобретатель: САНТИ Роберто (IT),
 БОРСОТТИ Джампьеро (IT), БЬЯДЖИНИ
 Паоло (IT), ЛУЛЬИ Габриэле (IT), БАНДЗИ
 Вивьяно (IT)
 (73) Патентообладатель:
 ЭНИКЕМ С.П.А. (IT)
 (74) Патентный поверенный:
 Высоцкая Нина Николаевна

(54) **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПОНЕНТ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, СПОСОБ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ И СПОСОБ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(57) Каталитический компонент для сополимеризации этилена с альфа-олефинами, имеющий общую формулу (I)



где A - производное цикlopentadiенила, имеющее общую формулу (II)



где R₁ и R₂ выбраны из H и

C₁-C₃ алкильных радикалов и по крайней мере один из двух R₁ - H;

n = 2 - 18, целое число;

В выбран из 1) любого из производных A цикlopentadiенила, определенных выше, 2) монофункционального цикlopentadiенильного радикала (F), выбранного из цикlopentadiенила, инденила, флуоренила и соответственных алкил-, арил-, триалкилсиллилзамещенных производных;

Q (мостик между A и B) - дифункциональный радикал.

Также предложен способ получения каталитического компонента, способ гомо- и сополимеризации в присутствии каталитического компонента, описанного выше. Полученные при этом (со)полимеры могут иметь широкий диапазон молекулярных масс. 4 с. и 10 з.п.ф-лы, 1 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 192 426** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 F 17/00, C 08 F 210/02,**
2/18

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

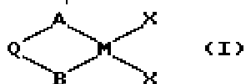
(21), (22) Application: 97122097/04, 18.12.1997
(24) Effective date for property rights: 18.12.1997
(30) Priority: 19.12.1996 IT MI 96/A 002661
(43) Application published: 20.09.1999
(46) Date of publication: 10.11.2002
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", T.S.Fornichevoj

(71) Applicant:
EhNIKEM S.P.A. (IT)
(72) Inventor: SANTI Roberto (IT),
BORSOTTI Dzhangp'etro (IT), B'JaDzhINI Paolo
(IT), LUL'I Gabriele (IT), BANDZI Viv'jano (IT)
(73) Proprietor:
EhNIKEM S.P.A. (IT)
(74) Representative:
Vysotskaja Nina Nikolaevna

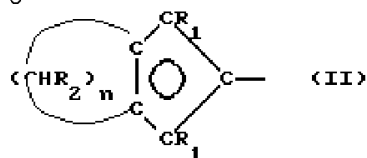
(54) CATALYTIC COMPONENT, METHOD OF ITS SYNTHESIS, METHOD OF HOMO- AND COPOLYMERIZATION OF ALPHA-OLEFINS AND METHOD OF SUSPENSION POLYMERIZATION

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology, catalysts. SUBSTANCE: invention relates to method of synthesis of catalytic component used for copolymerization of ethylene with alpha-olefins of the general formula (I):



where A means derivative of cyclopentadienyl of the general formula (II):



R_1 and R_2 are taken among H and C_1 - C_3 -alkyl radicals and at least one of two R_1 means H; n means a whole number from 2 to 18; B is taken among: 1) any of derivatives A of cyclopentadienyl determined above; 2) mono-functional cyclopentadienyl radical (F) taken among cyclopentadienyl, indenyl, florenyl and corresponding alkyl-, aryl-, trialkylsilyl-substituted derivatives; Q (bridge between A and B) means difunctional radical. Invention proposes also method of synthesis of catalytic component, method of homo- and copolymerization in the presence of catalytic component described above. Synthesized (co)polymers can show broad range of molecular masses. EFFECT: improved method of synthesis. 14 cl, 1 tbl, 1 dwg, 24 ex

Изобретение относится к каталитическим компонентам металлоценового типа и их применению для получения (со)полимеров C_2-C_{20} олефинов, в частности сополимеров этилена с C_3-C_{20} , предпочтительно C_3-C_{10} , а более предпочтительно C_3 альфа-олефинами, возможно, в присутствии диена.

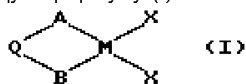
Металлоцены, имеющие в качестве лигандов производные цикlopentadiенила, известны как каталитические компоненты при получении (co)полимеров олефинов. Например, в EP-A-185918 описано получение изотактического полипропилена в присутствии каталитической системы, содержащей алюминоксан и этиленбис(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид.

В US-A-5268495 описан способ получения металлоценов, связанных мостиком с цикlopентадиенильным кольцом. Согласно этому документу мостиковые металлоцены, имеющие в качестве лигандов производные цикlopентадиенила, обладают представляющими интерес свойствами и должны быть способны к (со)полимеризации широкого диапазона олефинов.

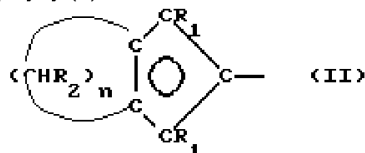
Теперь найдены новые металлоцены, способные к (со)полимеризации C_2-C_{20} олефинов, в частности к сополимеризации этилена с C_3-C_{20} , предпочтительно C_3-C_{10} , а более предпочтительно C_3 альфа-олефинами, возможно, в присутствии диена.

Полученные при этом (со)полимеры могут иметь широкий диапазон молекулярных масс, могут обладать или не обладать эластомерными свойствами и потому могут найти применение в разных областях техники.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается каталитический компонент для сополимеризации этилена с C_3-C_{20} , предпочтительно C_3-C_{10} , а более предпочтительно C_3 альфа-олефинами, возможно, в присутствии диена, имеющий общую формулу (I)



где А представляет производное цикlopentadiенила, имеющее общую формулу (II)



где R_1 и R_2 выбраны из H и C_1-C_3 алкильных радикалов, предпочтительно R_2 представляет H и по крайней мере один из двух R_1 представляет H ; n представляет целое число от 2 до 18 и предпочтительно выбран из 3, 5, 6 и 10;

В выбран из:

1) любого из производных А цикlopентадиенила, определенных выше;

2) монофункционального радикала (F), выбранного из цикlopentadiенила, инденила, флоренила и соответственных алкил-, арил-,

триалкилсилилзамещенных производных;

Q (мостик между А и В) представляет дифункциональный радикал, выбранный из:

а) C₁-C₂₀ алкиленовой группы, линейной, разветвленной или циклической:

б) силаниленовой или дисиланиленовой алкилзамещенной группы;

с) алкилзамещенной силаалкиленовой группы;

М выбран из титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и предпочтительно представляет цирконий;

X выбран из галогена, водорода, C₁-C₁₀ алкильной группы, C₁-C₁₀ алкоксидной

группы, C₂-C₂₀ амидной группы,
C₂-C₂₀ карбоксильной группы

С₂-С₂₀ карбоксильной группы,
С₆-С₁₀ арильной группы,
С-С-эпоксигруппы, С-С-алкоксидной

С₆-С₁₀ арилоксигруппы, С₂-С₁₀ алкенильной группы, С₇-С₄₀ арилалкильной группы,

C ₇ -C ₄₀	алкиларильной	группы,
C ₈ -C ₄₀	арилалкенильной	группы,

предпочтительно C₁-C₃ алкильной группы или галогена, предпочтительно хлора.

Мостиновые лиганды A-Q-B и их получение описаны в одновременно рассматриваемой заявке IT-A-MI 95/002284 на патент Италии, поданной заявителем.

Некоторые примеры соединений общей формулы (I) показаны на схеме, приведенной в конце описания.

В частности, соединения, относящиеся к тем, что имеют общую формулу (I), и показанные на схеме, представляют собой:

диметилсилил-бис-(4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил)цирконийдихлорид (СР 136 А, пример 1.1 на схеме);

[1-(3-метилинден-1-ил)-1-метилэтил-4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил] цирконийдихлорид (СР 172, пример 1.2 на схеме):

[1-(инден-1-ил)-1-метилэтил]-
-4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил]
цирконийдихлорид (CP 138 E, пример 1.3 на
схеме);

диметилсилил-бис-(4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-декагидроциклопентациклододecen-2-ил)цирконийдихлорид (СР 192, пример 1.4 на схеме):

1,2-бис-(4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил)тетраметилдисицилцирконийдихлорид (СР 191 С, пример 1.5 на схеме):

1-[4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил]
-2-[3-метилинден-1-ил]

тетраметилдисилилцирконийдихлорид (СР 266 Е, пример 1.6 на схеме).

В одном из вариантов Q представляет неразветвленную, разветвленную или циклическую алкиленовую группу, имеющую

от 1 до 20 углеродных атомов. Типичными примерами являются метилен, этилен, пропилен, бутилен, пентилеи, гексилеи.

пропилен, бутулен, пентулен, гексилулен, изопропилиден ($\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$), изобутилиден ($\text{CH}_3\text{-C-C}_2\text{H}_5$), ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-C-C}_2\text{H}_5$). В другом варианте Q представляет ацилидированную или

варианте Q представляет силаниленовую или дисиланиленовую алкилзамещенную группу, например диметилсиланилен или $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$,

тетраметилдисиланилен или $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, метилэтилсиланилен, диэтилсиланилен.

В еще одном варианте группа Q состоит из кремний-углеродных последовательностей, т.е. представляет собой сила-алкиленовую алкилзамещенную группу, например $-Si(R')_2-C(R'')_2-$, где R' представляет низший алкил и R'' представляет водород или низший

алкил. Типичными примерами сила-алкиленовых групп являются:

- 1-сила-1,1-диметилэтилен;
- 2-сила-2,2-диметилпропилен;
- 1,3-дисила-1,1,3,3-тетраметилпропилен.

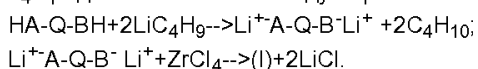
В предпочтительном варианте Q выбран из разветвленного алкилена и производных диалкилсиланилена, а более предпочтительно из изопропилидена, диметилсиланилена и тетраметилдисиланилена.

В случае, когда B одинаков с любым из радикалов (A), определенных в общей формуле (II), в продукте, имеющем общую формулу (I), группа Q образует мостиковую связь с двумя производными цикlopentadiенила, связанными с Q в положении 2 цикlopentadiенильного кольца.

Когда B представляет производное (F), отличное от (A), это производное представляет собой монофункциональный цикlopentadiенильный радикал, выбранный из цикlopentadiенила, инденила, флуоренила и соответственных алкил-, арил-, триалкил-силлил-замещенных производных; в предпочтительном варианте (F) выбран из цикlopentadiенила, инденила и флуоренила. Для упрощения будем называть эти соединения соединениями A-X-C.

В случае, когда B выбран из радикалов F, место присоединения указанных выше производных к мостику Q хорошо известно специалистам в данной области техники. Например, инденил связывается с Q из положения 1, а флуоренил связывается с Q из единственного неконденсированного положения кольца с 5 концевыми группами цепи.

Настоящее изобретение относится также к способу получения металлоценов, имеющих общую формулу (I), который включает осуществление взаимодействия соединения, имеющего общую формулу HA-Q-BH, где Q, A и B имеют значения, определенные выше, с алкилом металла, предпочтительно алкилом лития, для получения соответствующего дианиона с последующим взаимодействием с MX₄, предпочтительно тетрахлоридом циркония, для получения соединения, имеющего общую формулу (I). Схема реакций с использованием бутиллития и ZrCl₄ представляет собой следующее:



Другим объектом настоящего изобретения является способ гомо- и сополимеризации C₂-C₂₀ альфа-олефинов, в частности сополимеризации этилена с C₃-C₁₀ альфа-олефинами, а более предпочтительно с пропиленом, необязательно в присутствии диенов, в котором используют каталитическую систему, содержащую соединение, имеющее общую формулу (I).

При (со)полимеризации альфа-олефинов каталитическая система, кроме металлоцена, имеющего общую формулу (I), содержит также другой компонент (который будем называть сокатализатором), выбранный из алюмоксана и соединений, имеющих общую формулу (III) (Ra)_xNH_{4-x}B(Rd)₄ или (IV) (Ra)₃PHB(Rd)₄, или (V) B(Rd)₃, или (VI) CPh₃[B(Rd)₄], который, взаимодействуя с металлоценом, имеющим общую формулу (I),

способен создавать каталитические системы ионной природы. В вышеуказанных соединениях, имеющих общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), группы Ra (одинаковые или разные) представляют собой монофункциональные алкильные или арильные радикалы, а группы Rd (одинаковые или разные) представляют собой монофункциональные арильные радикалы, предпочтительно частично или полностью фторированные, а более предпочтительно полностью фторированные. При использовании соединений общей формулы (III), (IV), (V) или (VI) каталитическая система в основном состоит из продуктов реакции одного или нескольких металлоценов общей формулы (I), где X представляет H или гидрокарбильный радикал, с любым из соединений, имеющих общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), или их смесью, как описано в EP-A-277004, причем молярное отношение между соединением, имеющим общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), и металлоценом, имеющим общую формулу (I), находится в пределах от 0,1 до 19, предпочтительно от 0,5 до 6, а более предпочтительно от 0,7 до 4.

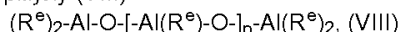
Когда в соединении общей формулы (I) X отличается от H или гидрокарбильного радикала, каталитическая система состоит из одного или нескольких металлоценов, имеющих общую формулу (I), алкилирующего соединения (VII), выбранного из триалкилалюминия, диалкилмагния или алкиллития или других алкилирующих агентов, хорошо известных специалистам в данной области техники, и любого из соединений, имеющих общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), или их смеси.

Процесс образования каталитической системы включает предварительное смешивание металлоцена общей формулы (I) с подходящим алкилирующим агентом (VII) в углеводородных растворителях, алифатических или ароматических, или их смесях при температуре в пределах от -20°C до 100°C, предпочтительно от 0°C до 60°C, а более предпочтительно от 20°C до 50°C, в течение времени от 1 минуты до 24 часов, предпочтительно от 2 минут до 12 часов, а более предпочтительно от 5 минут до 2 часов. Затем смесь вводят в контакт с соединением, имеющим общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), при указанной выше температуре в течение времени в пределах между 1 минутой и 2 часами, предпочтительно между 2 минутами и 30 минутами, и затем подают в реактор для полимеризации.

Молярное отношение между алкилирующим соединением (VII) и соединением общей формулы (I) может колебаться в пределах от 1 до 1000, предпочтительно от 10 до 500, а более предпочтительно от 30 до 300.

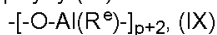
Молярное отношение между соединением, имеющим общую формулу (III), (IV), (V) или (VI), и металлоценом (I) может колебаться в пределах от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 6, а более предпочтительно от 0,7 до 4.

Что касается алюмоксана, то он представляет собой соединение алюминия, которое в линейной форме имеет общую формулу (VIII)



а в циклической форме имеет общую

формулу (IX)



где радикалы R^e (одинаковые или разные) выбраны из C_1-C_6 алкильных радикалов, C_6-C_{18} арильных радикалов или H, p представляет целое число от 2 до 50, предпочтительно от 10 до 35. Радикалы R^e предпочтительно одинаковы и выбраны из метила, изобутила, фенила или бензила, предпочтительно метила.

Когда радикалы R^e разные, они предпочтительно представляют собой метил и водород или метил и изобутил, причем водород или изобутил в качестве радикалов R^e предпочтительно присутствует в количестве от 0,01 до 40% по массе.

Алюмоксан может быть получен различными способами, известными специалистам в данной области техники. Один из способов включает, например, осуществление взаимодействия триалкилалюминия и/или моногидрида диалкилалюминия с водой (газообразной, твердой, жидкой или связанной, например такой, как кристаллизационная вода) в инертном растворителе, например толуоле. Для получения алюмоксана, имеющего разные алкильные группы R^e , осуществляют взаимодействие с водой двух разных алюминийтриалкилов ($AlR_3 + AlR'_3$) (см. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990), 429-430 и EP-A-302424).

Точная структура алюмоксана не известна.

Можно перед использованием металлоцена в полимеризационной фазе предварительно активировать его алюмоксаном. Это значительно повышает полимеризационную активность. Вышеуказанную предварительную активацию предпочтительно осуществляют в растворителе, растворяя металлоцен в растворе инертного углеводорода, предпочтительно алифатического или ароматического, а более предпочтительно в толуоле. Концентрация алюмоксана в растворе находится в пределах от 10% по массе до значения насыщения, предпочтительно от 5 до 30% по массе, относительно общей массы раствора. Металлоцен можно использовать в такой же самой концентрации, но предпочтительно его используют в количестве от 10^{-4} до 1 моль на 1 моль алюмоксана. На предварительную активацию расходуют от 5 минут до 60 часов, предпочтительно от 5 до 60 минут. Температура составляет от $-78^\circ C$ до $100^\circ C$, предпочтительно от $0^\circ C$ до $70^\circ C$.

Каталитическая система по настоящему изобретению (катализатор, имеющий общую формулу I, и сокатализатор) может быть получена путем введения катализатора в контакт с сокатализатором в присутствии или в отсутствие мономера, подлежащего полимеризации, в реакционном аппарате или вне него.

Количества катализатора и сокатализатора особо не ограничивают. Например, в случае полимеризации в суспензии концентрация катализатора находится в пределах предпочтительно от 10^{-8} до 10^{-1} моль/литр, а более предпочтительно от 10^{-7} до 10^{-5} моль/литр, с точки зрения переходного металла M. При

использовании алюмоксана молярное отношение между алюминием и переходным металлом M предпочтительно выше 10 и ниже 10000.

Кроме катализатора и сокатализатора, каталитическая система может содержать третий, необязательный компонент, обычно одно или несколько веществ, имеющих активные атомы водорода, таких как вода, спирты (например, метанол, этанол, бутанол) или электронодонорные соединения, такие как простые эфиры, сложные эфиры, амины, соединения, содержащие алкоксигруппы, такие как фенилбораты, диметилметоксиалюминий, фенилфосфат, тетраэтоксисилан, дифенилдиметоксисилан.

Катализатор и сокатализатор могут быть введены в реакционный аппарат отдельно или после предварительного их введения в контакт друг с другом. В последнем случае контакт может быть осуществлен в присутствии мономера, который затем должен быть полимеризован, что является осуществлением так называемой "предварительной полимеризации".

Возвращаясь к процессу сополимеризации, нужно сказать, что является предпочтительным удаление каталитических ядов, возможно присутствующих в мономерах, в частности в пропилене. В этом случае может быть произведена очистка алкилалюминием, например $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(изо-Bu)_3$. Эта очистка может быть осуществлена в самой полимеризационной системе или (альтернативно) до полимеризации путем введения мономеров в контакт с алкилалюминием с последующим их разделением.

Каталитическую систему по настоящему изобретению можно применять для полимеризации в суспензионной фазе (когда в качестве суспендирующего агента используют инертную среду, например пропан или бутан, возможно сам пропилен и соответственные смеси), полимеризации в газовой фазе и полимеризации в растворе. Очевидно, что катализатор по настоящему изобретению можно использовать для полимеризации в реакторе непрерывного или периодического действия.

При осуществлении полимеризации в растворителе в качестве растворителей можно использовать алифатические и ароматические углеводороды, отдельно или в смеси друг с другом.

Каталитический компонент, имеющий общую формулу (I), может быть нанесен на инертные носители. Из литературы известны подходящие способы нанесения металлоценовых компонентов на пористые твердые вещества, например диоксид кремния и оксид алюминия, возможно в присутствии сокатализатора. Нанесенную этими способами каталитическую систему можно использовать как таковую или предварительно полимеризовав с альфа-олефиновыми мономерами. Нанесение позволяет получать гетерогенные каталитические компоненты с морфологией и специфическим гранулометрическим составом, особенно подходящими для процессов полимеризации в газовой фазе.

Температура полимеризации находится приблизительно в пределах от $-78^\circ C$ до

200 °С, предпочтительно от -20°С до 100°С. Нет особых ограничений на давление олефина в реакционной системе, хотя предпочтительно давление находится в пределах от атмосферного давления до 5 МПа.

В процессе полимеризации можно регулировать молекулярную массу любым известным методом, например путем подходящего выбора температуры и давления полимеризации или путем введения водорода.

Олефинами, которые могут быть полимеризованы способом по настоящему изобретению, являются альфа-олефины (включая этилен), имеющие от 2 до 20 углеродных атомов, предпочтительно от 2 до 10 углеродных атомов. Типичными примерами альфа-олефинов, которые могут быть (со)полимеризованы способом по настоящему изобретению, являются этилен, пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен, 1-эйкозен.

Диены, которые, видимо, можно сополимеризовать с альфа-олефинами, в частности с C₂-C₃ олефинами, выбирают, как известно специалистам в данной области техники, из:

- диенов с линейной цепью, таких как 1,4-гексадиен и 1,6-октадиен;

- ациклических диенов с разветвленной цепью, таких как 5-метил-1,4-гексадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 3,7-диметил-1,7-октадиен, дигидромирцен и дигидрооцимен;

- алициклических диенов с одним кольцом, таких как 1,4-циклогексадиен, 1,5-циклооктадиен, 1,5-циклододекадиен;

- диенов, имеющих алициклические кольца с мостиковой связью, таких как метилтетрагидроинден, дициклопентадиен, бицикло[2,2,1]гепта-2,5-диен, алкенил-, алкилиден-, циклоалкенил- и циклоалкилиденнорборнены, такие как 5-метилен-2-норборнен (MNB), 5-этилиден-2-норборнен (ENB), 5-пропенил-2-норборнен, 5-изопропенил-2-норборнен, 5-циклогексидилен-2-норборнен.

Из неконъюгированных диенов, обычно используемых для получения указанных сополимеров, предпочтительными являются диены, содержащие по крайней мере одну двойную связь в деформированном кольце. Наиболее предпочтительным третьим мономером является 5-этилиден-2-норборнен (ENB).

В случае получения ЭПДМ (тройных этилен-пропилен-диеновых сополимеров) содержание диена в полимере составляет менее 15% по массе, предпочтительно от 2 до 10%, а содержание пропилена указано выше.

Более конкретно, еще одним объектом настоящего изобретения является способ получения в суспензионной фазе этилен- α -олефиновых сополимеров или этилен- α -олефин-диеновых терполимеров, предпочтительно этилен-пропиленовых (ЭПМ) или этилен-пропилен-диеновых (ЭПДМ), с содержанием пропилена от 10 до 75% по массе, предпочтительно от 15 до 70% по массе, который (способ) включает следующие стадии:

1) α -олефин и возможный диен,

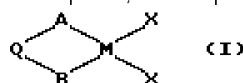
необязательно разбавленные углеводородом, подают в полимеризационный реактор при давлении, позволяющем использовать указанный α -олефин в сжиженном виде;

2) к смеси, полученной на стадии (1), добавляют этилен в количестве, достаточном для обеспечения требуемого отношения этилена к α -олефину в жидкой фазе;

3) добавляют каталитическую систему, содержащую один или несколько металлоценов и один или несколько сокатализаторов, выбранных из алюмоксана и соединений, имеющих общую формулу (III) (Ra)_xNH_{4-x}B (Rd)₄ или (IV) (Ra)₃PHB(Rd)₄, или (V) B(Rd)₃, или (VI) CPh₃[B(Rd)₄], возможно, в присутствии алкилирующего соединения (VII);

4) смеси, полученной на стадии (3), дают реагировать в течение времени, достаточного для обеспечения полимеризации этилен-альфа-олефиновой системы и возможного диена,

отличающийся тем, что каталитическая система содержит металлоцен, выбранный из металлоценов, имеющих общую формулу (I)



где A, B, Q, M, X имеют значения, определенные выше.

В случае получения ЭПДМ содержание диена в полимере составляет менее 15% по массе, предпочтительно от 2 до 10%, а содержание пропилена указано выше.

Процесс получения ЭП(Д)М состоит в полимеризации в суспензионной фазе этилена и альфа-олефина, предпочтительно пропилена и возможного диена, необязательно разбавленных углеводородом, предпочтительно низкокипящим C₃-C₅, а более предпочтительно пропаном. В этой смеси суспендируют каталитическую систему, состоящую из металлоцена общей формулы (I) и сокатализатора, выбранного из MAO и соединений, имеющих общую формулу (III)-(VI), и, возможно, алкилирующего соединения (VII). Эта каталитическая система присутствует в количестве, обеспечивающем получение достаточного количества полимера, содержащего возможный диен.

Концентрация возможного диена в реакторе (в процентах по объему) составляет от 0,05 до 10%, предпочтительно от 0,2 до 4%.

Для иллюстрации настоящего изобретения ниже описан вариант его осуществления с использованием процесса в суспензии.

В реактор с мешалкой непрерывно подают жидкий пропилен вместе с этиленом и возможным диеном, необязательно разбавленными низкокипящим углеводородом C₃-C₅. Реактор содержит жидкую фазу, в основном состоящую из жидкого пропилена, возможных диеновых мономеров, необязательного низкокипящего углеводорода вместе с растворенным в нем газообразным этиленом, и газообразную фазу, содержащую пары всех указанных компонентов. Как известно специалистам в данной области техники, этилен вводят в реактор в виде газа в паровую фазу в реакторе или диспергированным в жидкой фазе.

Компоненты каталитической системы (катализатор, сокатализатор, необязательное алкилирующее соединение и возможный выноситель) могут быть загружены в реактор через дополнительные клапаны либо в газообразной, либо в жидкой фазе, предпочтительно в жидкой фазе.

Полимеризация происходит в жидкой фазе с образованием сополимера, растворимого или нерастворимого в самой фазе, при этом время пребывания суспензии в реакторе колеблется в пределах от 10 минут до 10 часов, предпочтительно от 30 минут до 2 часов, причем большее время пребывания дает конечные полимеры с низким содержанием каталитических остатков.

Температуру реактора можно регулировать путем охлаждения реактора посредством змеевика или рубашки с циркулирующей охлаждающей жидкостью или, что является более предпочтительным, путем выпаривания и конденсации альфа-олефина (и возможного низкокипящего углеводорода) и повторной подачи их в реактор.

Этилен подают в реактор при давлении, превышающем давление в реакторе. Содержание этилена в полимере определяется соотношением между парциальным давлением этилена и полным давлением в полимеризационном реакторе. Указанное парциальное давление этилена обычно поддерживают в пределах от 0,5 до 50 бар (50-5000 кПа), более предпочтительно от 1 до 15 бар (100-1500 кПа). Температуру реактора поддерживают в пределах от -10°C до 90°C, более предпочтительно от 20°C до 60°C. При этих рабочих условиях этилен, альфа-олефин и возможный диен полимеризуются с образованием сополимера ЭП(Д)М.

Конечная обработка реакционной смеси зависит от молекулярной массы полученного сополимера. Фактически, способ по настоящему изобретению обеспечивает возможность получения (в зависимости от рабочих условий, а более конкретно от металлоцена, использованного для полимеризации) сополимеров, имеющих различную молекулярную массу и потому могущих быть использованными в разных областях применения.

Сополимеры с M_w до 10^5 могут быть использованы, например, в качестве основы для получения присадок для смазочных масел и для газойля с дисперсионной характеристикой и вязкостатичностью или и тем, и другим.

Сополимеры и терполимеры по настоящему изобретению с более высокими значениями M_w , соответствующими вязкости по Муни (ML1+4, 100) выше 25, могут найти применение в производстве вулканизованных конечных изделий, таких как трубы, уплотнения, покрытие для электрических кабелей и другие технические изделия, с использованием известных в данной области техники составов, содержащих в качестве сшивающих агентов пероксиды (в случае сополимеров) или серу с ускорителями (в случае терполимеров).

Следующие далее примеры даны для лучшего понимания настоящего изобретения.

Пример 1.

Синтез

диметилсилил-бис-(4,5,6,7,8-пентагидроазуле н-2-ил)цирконийдихлорида (CP 136 A).

К раствору 2,2 г (0,0068 моль) бис-(2,4,5,6,7,8-гексагидроазулен-2-ил)диметилсилана, полученного так, как описано в примере 1 заявки IT-A-MI 95/002284 на патент Италии, в 100 мл этилового эфира добавляют 8,5 мл (0,0136 моль) 1,6 М раствора LiMe в этиловом эфире при комнатной температуре. Смесь перемешивают 4 часа и затем охлаждают до -70°C и добавляют 1,8 г (0,0077 моль) $ZrCl_4$. Дают температуре подняться до комнатной и перемешивают еще 2 часа, после чего смесь фильтруют, промывают этиловым эфиром и затем гексаном. Экстрагируют смесь метиленхлоридом, концентрируют ее и фильтруют. Твердое вещество промывают небольшим количеством метиленхлорида, а затем гексаном и, наконец, высушивают с получением 0,4 г комплекса (12% выход по использованному лиганду).

1H ЯМР ($CDCl_3$, δ м. д. относ. TMC): 5,38 (с, 4H); 2,8 (м, 8H); 2,0 (м, 8H); 1,65 (м, 4H); 0,81 (с, 6H).

^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ относ. TMC): -4,49; 29,26; 31,30; 32,60; 101,60; 115,50; 143,16.

Пример 2.

Синтез

[1-(3-метилинден-1-ил)-1-метилэтил]-4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-илцирконийдихлорида (CP 172).

К смеси 4,5 г (0,0336 моль) 2,4,5,6,7,8-гексагидроазулена, полученного в соответствии с примером 1 заявки A-MI 95/002707 на патент Италии, 70 мл MeOH и 10 мл ацетона добавляют 0,3 г t-BuOK и полученную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 20 часов. Затем добавляют еще 2,7 г t-BuOK и нагревание с обратным холодильником продолжают еще 25 часов. Затем смесь вливают в воду и экстрагируют этиловым эфиром. Этиловый экстракт после нейтрализации и обезвоживания выпаривают и остаток очищают путем элюирования на колонке с силикагелем с использованием петролейного эфира. В результате получают 3,8 г производного фульвена - 2-изопропилиден-2,4,5,6,7,8-гексагидроазулен а - в виде желтого твердого вещества (65% выход).

К эфирному раствору 4,2 г (0,032 моль) 1-метилиндена в 100 мл этилового эфира добавляют при комнатной температуре 12,4 мл 2,5 М раствора LiBu в гексане. Смесь перемешивают 3 часа, после чего добавляют 3,8 г (0,022 моль) 2-изопропилиден-2,4,5,6,7,8-гексагидроазулен при -70°C. Дают температуре подняться и перемешивают смесь в течение 48 часов. Реакционную смесь гидролизуют в воде и экстрагируют этиловым эфиром с получением после выпаривания твердого вещества, которое очищают на колонке с силикагелем с использованием петролейного эфира в качестве элюента. В результате получают 4,5 г (0,0148 моль) 2-[1-(3-метил-1H-инден-1-ил)-1-метилэтил]-1,4,5,6,7,8-гексагидроазулена, которые растворяют в 200 мл этилового эфира, и к полученному раствору добавляют 18,8 мл 1,6 М раствора LiMe в этиловом эфире, после

чего смесь перемешивают в течение ночи. Образуется слегка желтый осадок. Смесь охлаждают до -70°C и добавляют к ней 3,51 г (0,015 моль) тетрагидроциркония. Доводят температуру до комнатной, при этом масса принимает темно-коричневато-желтый цвет. Смесь фильтруют, промывают этиловым эфиром, который при этом становится желтым, и затем экстрагируют метилхлоридом (2•100 мл). Доводят раствор до малого объема, после чего добавляют 20 мл этилового эфира. Выпадает в осадок твердое вещество, которое отфильтровывают, промывают эфиром и гексаном и затем высушивают. В результате получают 1,0 г комплекса. Через два дня из желтого эфирного маточного раствора выпадают большие оранжевые кристаллы, которые отфильтровывают и промывают гексаном с получением 2,1 г чистого комплекса. Итого получают 3,1 г комплекса (45% выход, вычисленный по использованному лиганду).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ м. д. относ. TMC): 7,55 (д, 2H); 7,25 (м, 1H); 6,95 (м, 1H); 5,65 (с, 1H); 5,43 (д, 1H); 2,8-2,5 (м, 4H); 2,45 (с, 3H); 1,9-1,6 (м, 7H); 1,40 (м, 2H).

Пример 3.

Синтез [1- (инден-1-ил)-1-метилэтил]-4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-илцирконийдихлорида (CP 138 E).

В соответствии с описанным в примере 2 заявки IT-A-MI 95/A 002284 на патент Италии получают 3,5 г (0,0121 моль) 2-[1-(1H-инден-1-ил)-1-метилэтил]-1,4,5,6,7,8-гексагидроазулена, которые растворяют в 200 мл эфира и к раствору добавляют 15,2 мл 1,6 М раствора LiMe в эфире при комнатной температуре. По окончании добавления смесь оставляют перемешиваться на всю ночь. Образуется слегка желтый осадок. Смесь охлаждают до -70°C и добавляют к ней 2,83 г (0,0121 моль) твердого тетрагидроциркония. Доводят температуру до комнатной, при этом масса принимает темно-коричневато-желтый цвет. Смесь фильтруют, промывают этиловым эфиром, который при этом становится желтым, и затем экстрагируют метилхлоридом (2•100 мл). Доводят раствор до малого объема, после чего добавляют 20 мл этилового эфира. Выпадает в осадок твердое вещество, которое отфильтровывают, промывают эфиром и гексаном и затем высушивают. В результате получают 0,8 г комплекса. Через два дня из желтого эфирного маточного раствора выпадают большие оранжевые кристаллы, которые отфильтровывают и промывают гексаном с получением 1,6 г чистого комплекса. Итого получают 2,4 г комплекса (0,0053 моль, 44% выход).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ м. д. относ. TMC): 7,59 (м, 2H); 7,30 (м, 1H); 7,05 (м, 1H); 6,90 (д, 1H); 6,00 (д, 1H); 5,42 (д, 1H); 5,25 (д, 1H); 2,60 (м, 4H); 2,15 (с, 3H); 1,86 (с, 3H); 1,80 (м, 4H); 1,40 (м, 2H).

Пример 4.

Синтез

диметилсилил-бис-(4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-декагидроциклопентациклододецен-2-ил)цирконийдихлорида (CP 192).

В 50 мл этилового эфира растворяют 2,2 г (0,0047 моль)

бис-(4,5,6,7,8,9,10,11,12,13-декагидро-2H-циклопентациклододецен-2-ил)диметилсилана, полученного так, как описано в примере 3 заявки IT-A-MI 95/002707 на патент Италии, и добавляют 5,9 мл 1,6 М раствора LiMe в эфире. Смесь перемешивают 1,5 часа, охлаждают до -70°C и добавляют к ней 1,1 г (0,0047 моль) твердого ZrCl_4 . Суспензию оставляют доходить до комнатной температуры, перемешивают еще 2 часа, фильтруют и экстрагируют метилхлоридом. Раствор концентрируют и твердое вещество, выпавшее в осадок, отфильтровывают, промывают небольшим количеством эфира, а затем гексаном и наконец высушивают с получением 0,66 г (0,0011 моль) комплекса с выходом 23% по использованному хлориду циркония.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ м. д. относ. TMC): 5,51 (с, 4H); 2,59 (т, 8H); 1,6 (м, 8H); 1,30 (м, 24H); 0,63 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ относ. TMC): -5,01; 22,84; 25,12; 25,14; 25,94; 29,50; 114,18; 141,07.

Пример 5.

Синтез

1,2-бис-(4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил)тетраметилдисилицирконийдихлорида (CP 191C).

Суспензию 5,1 г (0,036 моль) литиевой соли 2,4,5,6,7,8-гексагидроазулена, полученного так, как описано в заявке IT-A-MI 95/002731 на патент Италии, охлаждают до -70°C и добавляют к ней по каплям 3,4 г (0,018 моль) 1,2-дихлортетраметилдисициана. В течение ночи дают температуре подняться до уровня комнатной температуры. Реакционную смесь гидролизуют и экстрагируют петролевым эфиром. После выпаривания растворителя получают 6,5 г твердого продукта, который после измельчения в метаноле дает 4,6 г (0,012 моль, 67% выход) чистого 1,2-бис-(2,4,5,6,7,8-гексагидроазулен-2-ил)тетраметилдисициана. Этот лиганд растворяют в 160 мл этилового эфира и добавляют в раствор 15 мл 1,6 М раствора LiMe в этиловом эфире. Отделяют каучукоподобное твердое вещество. Затем добавляют 50 мл ТГФ, в котором твердое вещество растворяется с последующим образованием белого кристаллического осадка. Смесь перемешивают в течение часа и охлаждают до -70°C . Добавляют 3,2 г (0,0137 моль) ZrCl_4 и дают температуре подняться до

комнатной температуры. Фильтруют смесь и белое твердое вещество промывают этиловым эфиром, а затем гексаном. Остаток экстрагируют метилхлоридом (3•50 мл). Уменьшают объем до 20 мл и полученное твердое вещество отфильтровывают и промывают небольшим количеством метилхлорида. В результате получают 0,82 г комплекса (13% выход).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ м. д. относ. TMC): 6,29 (с, 4H); 2,8 (дт, 4H); 2,55 (дд, 4H); 2,05 (м, 2H); 1,90 (м, 4H); 1,55 (кв, 2H); 1,18 (кв, 4H); 0,40 (с, 12H).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ относ. TMC): -2,3; 28; 30; 32; 116; 124; 138,5.

Пример 6.

Синтез

1-[4,5,6,7,8-пентагидроазулен-2-ил]

-2-[3-метиленден-1-ил]тетраметилдисилицир конийдихлорида (CP 266 E).

В 200 мл ТГФ растворяют 5,1 г (0,036 моль) литиевой соли 2,4,5,6,7,8-гексагидроазулена, полученного так, как описано в примере 5, и раствор поддерживают при -70°C. Добавляют по каплям 9,0 г (0,048 моль) 1,2-дихлортетраметилдисициана. Дают температуре подняться до комнатной температуры и затем выпаривают растворитель. Остаток растворяют в пентане и раствор фильтруют. Выпаривают пентан, твердое вещество растворяют в 75 мл ТГФ и добавляют (при -70 °C) к раствору литий-1-метиленденила, полученного из 8,5 г (0,065 моль) 1-метилендена в 150 мл ТГФ и 25 мл 2,5 М раствора LiBu в гексане. Дают температуре вернуться к комнатной температуре, после чего смесь гидролизуют с водой и экстрагируют петролевым эфиром. После выпаривания растворителя остаток очищают путем элюирования на колонке с силикагелем с использованием петролевого эфира и затем петролевого эфира, содержащего 5% метилхлорида. В результате получают 10,4 г продукта.

В 150 мл этилового эфира растворяют 3,1 г (0,0082 моль) ранее полученного лиганда и добавляют 6,5 мл 2,5 М раствора LiBu в гексане. Происходит немедленная реакция с образованием осадка. Смесь оставляют перемешиваться в течение 8 часов, после чего охлаждают до -60°C и добавляют 2,1 г (0,009 моль) твердого ZrCl₄. Дают температуре подняться до комнатной температуры, после чего три часа перемешивают. Далее полученную суспензию фильтруют и фильтрат концентрируют до 15 мл. Полученное твердое вещество отфильтровывают и промывают два раза небольшим количеством этилового эфира, а затем пентаном. После высушивания получают 1,3 г комплекса (29% выход).

¹JMP (CDC1₃, δ м. д. относ. TMC): 7,74 (дд, 1H); 7,62 (дд, 1H); 7,26 (м, 2H); 6,68 (с, 1H); 6,38 (д, 1H); 5,78 (д, 1H); 2,66 (м, 4H); 2,50 (с, 3H); 1,88 (м, 4H); 1,40 (м, 2H); 0,59 (с, 3H); 0,52 (с, 3H); 0,48 (с, 3H); 0,47 (с, 3H).

ПОЛИМЕРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ 1-16

Синтез этилен-пропиленовых сополимеров и этилен-пропилен-диеновых терполимеров.

Процессы полимеризации проводили в 3,3-литровом реакторе к давлению реакторе с термостатным регулированием и с магнитной мешалкой следующим образом. После продувки реактора пропиленом, содержащим триизобутилалюминий (5%, масса/объем), и промывки свежим пропиленом подают при 23 °C 2 литра жидкого пропилена "полимеризационного сорта" и, возможно, третий мономер (ENB). Затем доводят реактор до заданной температуры, необходимой для полимеризации, и вводят гексановый раствор с 10% TIBA (триизобутилалюминий), что соответствует 1,5 ммоль A1. Затем с помощью погружной трубы добавляют в заданном соотношении необязательный водород и этилен в газообразной форме, чтобы обеспечить требуемое парциальное давление.

Катализатор приготавливают следующим

образом. В стеклянной воронке, которую держат в атмосфере

азота, приготавливают раствор металлоцена в 10 мл безводного толуола и добавляют к нему 30%-ный раствор метилалюминоксана (MAO) в толуоле (коммерческий продукт WITCO под названием Eucosen A1 5100/30T) в количестве, необходимом для обеспечения требуемого отношения Al/Zr.

Полученный раствор выливают в стальной цилиндр, который держат в атмосфере азота, и быстро вводят в реактор посредством избыточного давления азота. Давление в реакторе поддерживают постоянным, подавая этилен из баллона с регулированием массы. Через час подачу этилена прекращают, дегазируют оставшиеся мономеры и охлаждают реактор до комнатной температуры.

Полимер выгружают, гомогенизируют с помощью валкового смесителя и затем идентифицируют.

В таблице показано: C2 = содержание этилена в жидкой фазе (мольный %); ENB = содержание ENB в жидкой фазе (мольный %); T = температура в °C; H₂ = количество водорода (регулятора молекулярной массы), подаваемого в реактор перед полимеризацией, выраженное в молях на литр; MAO/Zr = молярное отношение между сокатализатором и Zr; Выход = выход продукта полимеризации (кг полученного полимера/г подаваемого Zr за час работы); C3 = содержание пропилена в полученном полимере (мас. %); ENB = содержание ENB в полученном полимере (мас. %); η = характеристическая вязкость полимера в дл/г; Муни = вязкость по Муни ML (1+4, 100 °C); M_w = среднemasовая молекулярная масса; M_w/M_n = отношение между среднemasовой молекулярной массой и среднечисленной молекулярной массой.

ПОЛИМЕРНОЕ ИСПЫТАНИЕ 17

В отличие от предшествующих примеров это испытание проводили с использованием каталитической системы, полученной по методу ионных пар. В стеклянную пробирку емкостью 100 мл с прокачкой азота вводят 2 мл толуола, 0,3 мг (5,53·10⁻⁷ моль) металлоцена CP 191 C, полученного так, как описано в примере 5, и 10%-ный раствор Al(iso-Bu)₃ в гексане, так чтобы молярное отношение Al/Zr было равно 300.

Раствор термостатически регулируют в течение 1 часа при 20°C при перемешивании, затем разбавляют его 1 мл толуола и добавляют 0,2%-ный раствор (C₆H₅)₃C[B(C₆F₅)₄] в толуоле, так чтобы молярное отношение B/Zr было равно 4.

Затем полученный раствор сразу же подают в стойкий к давлению реактор, в который ранее было подано 2 литра пропилена и 0,9·10⁻³ моль Al(iso-Bu)₃, термостатически регулируют при 45°C и насыщают этиленом с обеспечением 20%-ного молярного содержания этилена в жидкой фазе.

Через час полимеризации загружают 270 г сополимера, содержащего 39% (по массе) пропилена и имеющего вязкость по Муни ML (1+4, 100°C), равную 23.

Выход продукта полимеризации равен

5400 килограммов на грамм циркония в час.

Этот пример показывает, что катализаторы по настоящему изобретению позволяют получать этилен-пропиленовые сополимеры с высокой производительностью, используя в качестве альтернативного МАО катализатора активатор, способный к созданию ионной пары путем взаимодействия с металлоценами, имеющими общую формулу (I).

Физико-химический анализ и определение характеристик

На полученных полимерах производят следующие измерения.

- Содержание пропилена и содержание ENB:

Определение проводят методом ИК-спектроскопии на полимерах в виде пленки толщиной 0,2 мм с использованием спектрофотометра FTIR (с Фурье-преобразованием) Перкина-Элмера (Perkin-Elmer) модели 1760.

- Характеристическая вязкость:

Измерения проводят при 135 °С с полимером, растворенным в орто-дихлорбензоле. Время падения для растворителя и растворов измеряют с помощью вискозиметра Уббеллоде (Ubbelohde) при увеличивающихся концентрациях полимера при исследовании.

Экстраполяция вязкостей, уменьшенных и относящихся к нулевой концентрации, дает значение характеристической вязкости.

- Молекулярно-массовое распределение:

Анализ осуществляют путем гель-проникающей хроматографии в орто-дихлорбензоле при 135°С с использованием прибора Уотерса (Waters) ALC/GPC 135. Калибровочную кривую, используемую для вычисления молекулярной массы, получают с помощью монодисперсных стандартных образцов полистирола, используя уравнение Марка-Хувинка (Mark-Houwink), действительное для линейного полиэтилена и полипропилена. Молекулярные массы корректируют относительно состава посредством уравнения Шолте (Sholte) (J. Appl. Polym. Sci. 1984, 29, страницы 3363-3782).

- Вязкость по Муни (1+4):

Ее определяют при 100 °С, пользуясь вискозиметром Монсанто (Monsanto) "1500 S", по методу ASTM D 1646/68.

ИСПЫТАНИЕ 18. Вулканизация

Смесь для вулканизации была приготовлена с использованием следующего состава (количество на 100 частей ЭПДМ, полученного при испытании 15): углеродная сажа 55 частей; оксид цинка 5 частей; пероксид 5 частей; сера 1,5 части; ускорители 2,25; парафиновое масло 30 частей.

Смесь вулканизуют в рамном прессе при 165°С в течение 40 минут при 18 МПа.

Механические характеристики определяли на вулканизованных образцах для испытания, взятых из отформованных листов.

Оказалось, что предел прочности при растяжении (метод ASTM D 412-68) = 101 кг/см², относительное удлинение при разрыве (ASTM D 412-68) = 925%, остаточное удлинение при 200% (ASTM D 412-68) = 12, твердость по Шору А = 54.

Используя металлоцены СР 172 (испытания 1 и 2), СР 138 Е (испытание 3),

СР 136 А (испытания 9-11) и СР 192 (испытание 16), получают сополимеры с низкой молекулярной массой, пригодные для получения присадок для смазочных масел, в частности металлоцен СР 192 обеспечивает возможность получения особо узкого молекулярно-массового распределения (испытание 16), а металлоцен СР 172 отличается высокой каталитической активностью. Испытание 2 показывает, что с тем же самым металлоценом СР 172 могут быть получены терполимеры с низкой молекулярной массой, содержащие ENB.

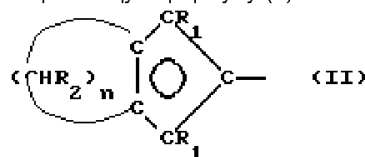
При использовании металлоценов СР 191 С и СР 266 Е получают сополимеры и терполимеры с высокой молекулярной массой, особенно пригодные для получения вулканизованных эластомеров, на что показывают также результаты, полученные при определении механических характеристик после вулканизации полимера, полученного при испытании 15.

Формула изобретения:

1. Каталитический компонент для (со)полимеризации этилена с C₃-C₂₀, предпочтительно C₃-C₁₀, а более предпочтительно C₃ альфа-олефинами, возможно, в присутствии диена, имеющий общую формулу (I)



где А - производное цикlopentadiенила, имеющее общую формулу (II)



где R₁ и R₂ выбраны из H и C₁-C₃ алкильных радикалов, предпочтительно R₂ - H и по крайней мере один из двух R₁ - H; n = 2 - 18, целое число предпочтительно выбрано из 3, 5, 6 и 10;

В выбран из 1) любого из производных А цикlopentadiенила, определенных выше; 2) монофункционального

циклопентадиенильного радикала (F), выбранного из цикlopentadiенила, инденила, флуоренила и соответственных алкил-, арил-, триалкилсиллилзамещенных производных;

Q (мостик между А и В) - дифункциональный радикал, выбранный из а) C₁-C₂₀ алкиленовой группы, линейной, разветвленной или циклической; б) силаниленовой или дисиланиленовой алкилзамещенной группы; в) силалкиленовой алкилзамещенной группы;

М выбран из титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия;

Х выбран из галогена, водорода, C₁-C₁₀ алкильной группы, C₁-C₁₀ алкоксидной группы, C₂-C₂₀ амидной группы, C₂-C₂₀ карбоксильной группы, C₆-C₁₀ арильной группы, C₆-C₁₀ арилоксигруппы, C₂-C₁₀ алкенильной группы, C₇-C₄₀ арилалкильной группы, C₇-C₄₀ алкиларильной группы, C₈-C₄₀ арилалкенильной группы.

2. Каталитический компонент по п. 1,

отличающийся тем, что М - цирконий.

3. Каталитический компонент по п. 1, отличающийся тем, что n выбран из 3, 5, 6 и 10.

4. Каталитический компонент по п. 1, отличающийся тем, что Х выбран из галогена, гидроксида, углеводородного радикала.

5. Каталитический компонент по п. 4, отличающийся тем, что галогеном является хлор.

6. Каталитический компонент по п. 1, отличающийся тем, что Q выбран из разветвленных производных алкиленов, из диалкилсиланиленов и из тетраалкилзамещенных дисиланиленов.

7. Каталитический компонент по п. 6, отличающийся тем, что Q выбран из изопропилидена, диметилсиланилена и тетраметилдисиланилена.

8. Каталитический компонент по п. 1, отличающийся тем, что когда группа В отлична от группы А, то группа В выбрана из цикlopentадиилена, инденила и флуоренила.

9. Каталитический компонент по п. 1, отличающийся тем, что R₂ - Н и по крайней мере один из двух R₁ - Н.

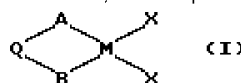
10. Способ получения каталитического компонента, охарактеризованного в п. 1, имеющего общую формулу (I), отличающийся тем, что осуществляют взаимодействие соединения, имеющего общую формулу НА-Q-ВН, где Q, А и В имеют значения, определенные для формулы (I), с алкилом металла с получением соответствующего дианиона с последующим взаимодействием с МХ₄ с получением каталитического компонента, имеющего общую формулу (I).

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что М - Zr, алкил металла представляет собой алкиллитий, а соединением МХ₄ является тетрахлорид циркония.

12. Способ гомо- и сополимеризации C₂-C₂₀ альфа-олефинов, в частности полимеризации этилена с C₃-C₁₀ альфа-олефинами, а более предпочтительно с пропиленом, необязательно в присутствии диенов, отличающийся тем, что используют каталитическую систему, содержащую

каталитический компонент по п. 1, имеющий общую формулу (I).

13. Способ получения в суспензии этилен-α-олефиновых сополимеров или этилен-α-олефин-диеновых терполимеров, предпочтительно этилен-пропиленовых (ЭПМ) или этилен-пропилен-диеновых (ЭПДМ) с содержанием пропилена 10 - 75 мас. %, который включает следующие стадии: 1) α-олефин и возможно диен, необязательно разбавленные углеводородом, подают в полимеризационный реактор под таким давлением, которое позволяет использовать указанный α-олефин в охлажденном виде; 2) к смеси, полученной на стадии (I), добавляют этилен в количестве, достаточном для обеспечения требуемого отношения этилена к α-олефину в жидкой фазе; 3) добавляют каталитическую систему, содержащую один или несколько металлоценов и один или несколько сокатализаторов, выбранных из алюмоксана и соединений, имеющих общую формулу (Ra)_xNH_{4-x}B(Rd)₄ (III), или (Ra)₃PHB(Rd)₄ (IV), или B(Rd)₃ (V), или CPh₃[B(Rd)₄] (VI), где Ra - одинаковые или разные монофункциональные алкильные или арильные радикалы, Rd - одинаковые или разные монофункциональные арильные радикалы, возможно, в присутствии алкилирующего соединения (VII); 4) смесь, полученную на стадии (3), подвергают взаимодействию в течение времени, достаточного для обеспечения полимеризации этилен-альфа-олефиновой системы и возможного диена, отличающийся тем, что каталитическая система содержит металлоцен, выбранный из каталитических компонентов, имеющих общую формулу (I)



где А, В, Q, М, Х имеют значения, определенные в п. 1.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что этилен-пропиленовые (ЭПМ) или этилен-пропилен-диеновые (ЭПДМ) сополимеры получают с содержанием пропилена 15 - 70 мас. %.

Метод	Испыта- ние	C2 %	ENB %	T (°C)	H2	MAO/Zr /мол. /	Выход	C3 %	ENB %	η дл./г	Муни	Mw 1/1000	Mw/Mn
CP 172	1	20	—	40	—	4200	3600	38	—	—	—	3	2.7
CP 172	2	20	0.4	40	—	3800	2550	38	3.7	—	—	5	2.4
CP 138	3	20	—	40	—	3000	1740	54	—	—	—	2.5	2.5
CP 266 E	4	20	—	45	—	5000	1800	32	—	—	>120	—	—
CP 266 E	5	10	—	45	—	4200	1300	49	—	—	100	244	2.5
CP 266 E	6	12	—	45	0.45	2500	900	49	—	—	68	198	2.4
CP 266 E	7	14	0.5	45	0.45	2600	610	43	0.5	—	53	—	—
CP 266 E	8	14	1	45	0.45	2000	500	43	1.5	—	56	—	—
CP 136 A	9	3	—	40	—	1170	100	37	—	0.45	—	—	—
CP 136 A	10	4.5	—	40	—	940	250	23	—	0.7	—	46	2.2
CP 136 A	11	8	—	40	—	2300	240	17	—	0.8	—	—	—
CP 191 C	12	16	—	40	0.45	4040	2000	48	—	1.7	66	197	2.3
CP 191 C	13	20	—	45	0.45	4900	4600	54	—	1.6	76	—	—
CP 191 C	14	18	0.4	40	0.45	4800	2570	45	1.3	1.9	90	—	—
CP 191 C	15	18	1	40	0.45	4800	2580	55	2.1	1.8	79	251	2.6
CP 192	16	15	—	40	—	5050	300	38	—	0.47	—	26.5	1.9

