



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 143 441** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 210/16, 2/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

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

(21), (22) Заявка: 94033097/04, 12.09.1994

(24) Дата начала действия патента: 12.09.1994

(30) Приоритет: 13.09.1993 IT M I93A001963

(46) Дата публикации: 27.12.1999

(56) Ссылки: EP 0347128 A1, 20.12.89. SU 943246 A, 15.07.82. EP 0387691 A1, 19.09.90. EP 0426645 A1, 08.05.91.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, Россия, ул.Большая Спасская,
25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры"
Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:

Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(72) Изобретатель: Маурицио Галимберти (IT),
Энрико Альбиццати (IT)

(73) Патентообладатель:

Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(54) **ЭЛАСТОМЕРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение касается способа получения сополимеров на основе этилена, содержащих 35-85 мол.% этиленовых молекулярных звеньев, 15-65 мол.%, образованных из пропилена и из по меньшей мере одного α -олефина формулы $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R - C_{2-10} алкил, причем указанные сополимеры имеют следующие характеристики: произведение констант сополимеризации $\gamma_e \cdot \gamma_a$ составляет менее 1; менее 2% CH_2 -групп в молекулярной цепи находятся в последовательностях $(\text{CH}_2)_n$, где n - целое число; истинная вязкость составляет более

0,2 дл/г. Способ включает реакцию полимеризации в суспензии смеси этилена, пропилена и не менее 15 вес.% α -олефина в реакционной среде, которая состоит из жидкого пропилена и α -олефина, вместе с растворенным газообразным этиленом в присутствии не подвергнутого предварительной полимеризации катализатора на основе металлоценового катализатора. Преимущество способа в том, что частицы, полученные по этому способу, не слипаются друг с другом, что позволяет избежать феномена засорения реактора. 2 с. и 4 з.п. ф-лы, 4 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 143 441** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 210/16, 2/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94033097/04, 12.09.1994
(24) Effective date for property rights: 12.09.1994
(30) Priority: 13.09.1993 IT M I93A001963
(46) Date of publication: 27.12.1999
(98) Mail address:
129010, Moskva, Rossija, ul.Bol'shaja
Spasskaja, 25, str.3, OOO "Gorodisskij i
Partnery" Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Montell Teknolodzhi Kompani B.V. (NL)
(72) Inventor: Mauritsio Galimberti (IT),
Ehnriko Al'bitstsati (IT)
(73) Proprietor:
Montell Teknolodzhi Kompani B.V. (NL)

(54) **ELASTOMERIC ETHYLENE POLYMERS AND METHOD OF PREPARING THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE:
described is method of preparing ethylene
based copolymers containing 35-85 mol % of
ethylene molecular units, 15-65 mole % of
molecular propylene units and at least one
alpha-olefin of formula: $\text{CH}_2=\text{CHR}$ wherein R
is C_{2-10} alkyl. Said copolymers have the
following characteristics: product of
copolymerization constants $r_e r_a$ is at least 1;
less than 2% of CH_2 groups in molecular
chain are present in sequences $(\text{CH}_2)_n$ wherein
n is integer; true viscosity is more than

0.2 dl/g. Method comprises suspension
polymerization reaction of mixture of
ethylene, propylene and at least 15 wt % of
alpha-olefin in reaction medium which
consists of liquid propylene and
alpha-olefin together with dissolved gaseous
ethylene in the presence of metallocene
based-catalyst which has not been
previously subjected to polymerization.
Method is advantageous in that particles
obtained by said method do not adhere to
each other and clogging of reactor is thus
avoided. EFFECT: more efficient preparation
method. 7 cl, 5 ex, 4 tbl

Изобретение касается способа получения сополимеров на основе этилена, в частности суспензионного способа получения эластомерных сополимеров этилена.

Из эластомерных сополимеров на основе этилена в промышленном масштабе в момент подачи настоящей заявки получали лишь этилен-пропиленовые (ЭП) и этилен-пропилен-диеновые (ЭПД) эластомеры.

Промышленное получение эластомеров ЭП и ЭПД в настоящее время осуществляется лишь в присутствии катализаторов Цайглера-Натта, т.е. катализаторов на основе ванадия, путем полимеризации в растворе или суспензии.

При осуществлении процессов полимеризации в растворе сомомеры растворяются в растворителе, обычно гексане, в котором растворим получаемый полимер. При осуществлении процессов в суспензии, реакционная среда состоит в основном из жидких олефинов и полимер получается как осадок, суспензированный в жидкой фазе.

Суспензионный способ имеет ряд преимуществ перед способом полимеризации в растворе, а именно:

- нет проблем при перемешивании, связанных с вязкостью;
- очень однородная реакционная среда;
- более легкий отвод тепла реакции;
- повышенная производительность реактора за счет более высокой концентрации полимера в реакционной среде;
- более высокие выходы продуктов полимеризации;
- возможность получения полимеров с очень высоким молекулярным весом;
- экономия энергии, связанная с регенерацией полимера;
- более низкие капиталовложения в производство и себестоимость продукции.

Однако основная проблема способа суспензионной полимеризации связана с адгезионными свойствами каучукоподобного материала. Фактически твердые частицы полимера имеют тенденцию склеиваться друг с другом или с поверхностью стенки и с перемешивающим элементом реактора. Это в значительной степени снижает диффузию этилена в реакционной среде и, в еще большей степени, вызывает интенсивное загрязнение реактора, что очень затрудняет получение полимера.

Для того, чтобы исключить такие проблемы, в реакционную среду можно вводить растворитель, такой как толуол или циклогексан, который действует и как агент против обрастания, и как носитель системы катализатора. Было предложено также использование низкокипящего разбавителя, такого как пропан. Однако в результате этого указанные выше преимущества в значительной степени снижаются.

Другим решением, которое было предложено для того, чтобы данный способ осуществлялся в насколько возможно крупном масштабе, является ввод антистатических агентов в реактор полимеризации. Однако это решение не является абсолютно правильным, и кроме того, недостатком этого способа является ввод нежелательных соединений в конечный продукт.

Недавно был описан способ получения эластомерных сополимеров на основе этилена в присутствии металлоцен/алюмоксановых катализаторов.

В Европейской патентной заявке N 347128 описывается способ получения этилен/альфа-олефинового эластомера путем суспензионной полимеризации с использованием цирконоцен/алюмоксанового катализатора на силикагелевом носителе. Эти примеры относятся к получению этилен/пропиленовых сополимеров в жидком пропилене. В заявке говорится, что если данный нанесенный на носитель катализатор предварительно не полимеризуется с этиленом или другим альфа-олефином до его использования в процессе суспензионной полимеризации, то обязательно происходит образование отложений в реакторе в очень большой степени.

В Европейской патентной заявке N 535230 предложен способ суспензионной полимеризации для получения сополимера на основе этилена, в котором предотвращается образование отложений. Процесс согласно этому способу осуществляется в присутствии как полисилоксановой добавки, так и цирконоцен/метилалюмоксанового катализатора на силикагелевом носителе. Все эти примеры касаются этилен/пропиленовых эластомеров. В сравнительных примерах, в которых не использовалась полисилоксановая добавка, наблюдались образование отложений и забивка реактора.

В Международной патентной заявке N PCT/EP93/01528 описывается способ получения этилен/1-бутеновых или этилен/1-бутен/диеновых эластомерных сополимеров в присутствии металлоценового катализатора, где реакционная среда состоит главным образом из жидкого 1-бутена. Этот способ устраняет проблему отложений в реакторе.

Было неожиданно обнаружено, что можно получать этилен/пропиленовые или этилен/пропилен/полиеновые эластомерные сополимеры, содержащие небольшие количества одного или нескольких альфа-олефинов, путем суспензионной полимеризации, при которой отсутствует проблема отложений в реакторе; согласно изобретению реакционная среда состоит в основном из смеси жидкого пропилена и альфа-олефина, без необходимости ввода носителя катализатора и/или предполимеризационной обработки катализатора.

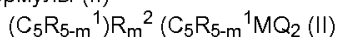
Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ получения эластомерного сополимера этилена, включающий суспензионную полимеризацию в смеси, содержащей этилен, пропилен и не менее 15 вес.% по меньшей мере одного альфа-олефина формулы (I): $\text{CH}_2 = \text{CHR}$,

в которой R представляет собой алкильный радикал, содержащий от 2 до 10 атомов углерода и, при необходимости, небольшие количества по меньшей мере одного полиена в реакционной среде, которая состоит в основном из жидкого пропилена и альфа-олефина вместе с растворенным газообразным этиленом в присутствии не подвергнутого предварительной полимеризации катализатора на основе металлоценового соединения переходного

металла из группы IIIb, IVb, Vb, VIb и лантанидов Периодической системы элементов.

Катализаторами, используемыми согласно способу по данному изобретению, являются, например, продукты, получаемые путем контактирования:

(А) металлоценового соединения формулы (II)



где М представляет собой Ti, Zr, Hf или V;

группы $C_5R_5-m^1$, одинаковые или различные, представляют собой цикlopентадиениловые кольца, одинаково или различно замещенные;

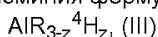
R^1 , одинаковые или различные, представляют собой атомы водорода или группу алкила, алкенила, арила, алкиларила или арилалкила, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, которая может содержать также атомы Si или Ge, или группы $Si(CH_3)_3$, или также два или четыре замещенных R^1 одной или той же цикlopентадиениловой группы могут образовывать одно или два кольца, содержащие от 4 до 6 атомов углерода;

R^2 является группой, связывающей два цикlopентадиениловых кольца и выбирается из групп CR_2^3 , $C_2R_4^3$, SiR_2^3 , $Si_2R_4^3$, $Ge_2R_3^3$, $Ge_2R_4^3$, $R_2^3SiCR_2^3$, NR^1 и PR^1 , где R^3 одинаковые или различные, имеют значения, указанные для R^1 , или два либо четыре заместителя R^3 могут образовывать одно или два кольца, содержащие от 3 до 6 атомов углерода;

Q, одинаковые или различные, представляют собой атомы галогена, атомы водорода, R^1 , OR^1 , SR^1 , NR_2^1 или PR_2^1 ;

m может составлять 0 или 1;

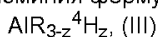
которое при желании было подвергнуто предварительной реакции с металлоорганическим соединением алюминия формулы (III):



где R^4 , одинаковые или различные, представляют собой радикалы алкила, алкенила или алкиларила, содержащие от 1 до 10 атомов углерода, и z

может составлять 0 или 1; и

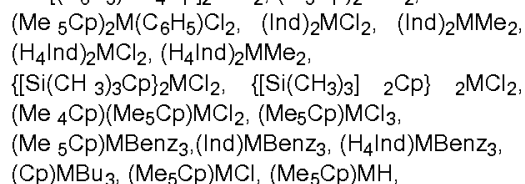
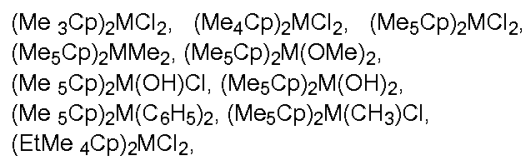
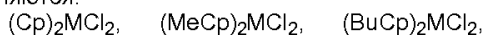
(B) алюмоксана, при желании в смеси с металлоорганическим соединением алюминия формулы (III):



в которой R^4 и z определены выше, или одного или более соединений, способных давать металлоценоалкильный катион.

В случае, когда m равно 0, особенно подходящими цикlopентадиенильными соединениями являются такие соединения, в которых группы $C_5R_5-m^1$ представляет собой цикlopентадиенил, пентаметил-цикlopентадиенил, инденил или 4,5,6,7-тетрагидроинденил, и заместители Q представляют собой атомы хлора, гидрокарбильные группы с содержанием 1-7 атомов C, предпочтительно группы метила или гидроксила.

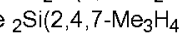
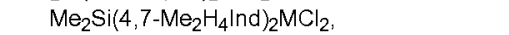
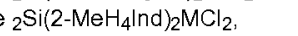
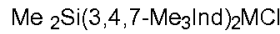
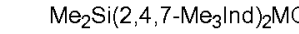
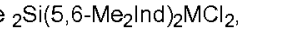
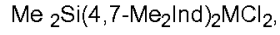
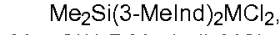
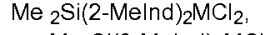
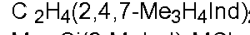
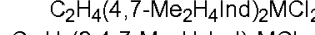
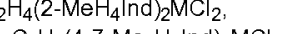
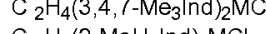
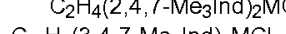
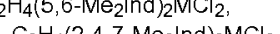
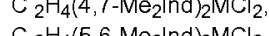
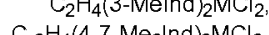
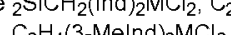
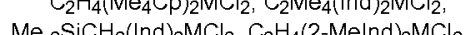
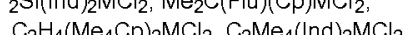
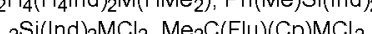
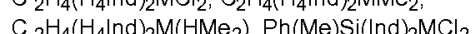
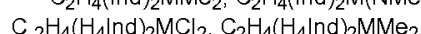
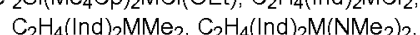
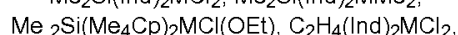
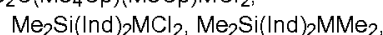
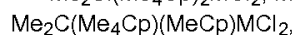
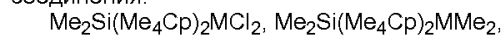
Примеры цикlopентадиениловых соединений, общей формулы (II), которыми не ограничивается настоящее изобретение, являются:



где Me - метил, Et - этил, Bu - бутил, Cp - цикlopентадиенил, Ind - инденил, H_4Ind - 4,5,6,7-тетрагидроинденил, Benz - бензил, M представляет собой Ti, Zr, Hf или V, предпочтительно Zr.

В случае, когда m = 1, особенно подходящими цикlopентадиениловыми соединениями являются такие, в которых группы $C_5R_5-m^1$ представляют собой группы цикlopентадиенила, инденила, 2-метил-инденила, 4,7-диметилинденила, 2,4,7-триметил-инденила, 4,5,6,7-тетрагидроинденила, 2-метил-4,5,6,7-тетрагидроинденила, 4,7-диметил-4,5,6,7-тетрагидроинденила, 2,4,7-триметил-4,5,6,7-тетрагидроинденила или флюоренила; R^2 является двухвалентной группой $((CH_3)_2Si$, C_2H_4 или $C(CH_3)_2$, и заместителями Q являются атомы хлора или группы гидрокарбонила с содержанием 1-7 атомов C, предпочтительно группы метила.

Примерами цикlopентадиениловых соединений общей формулы (II), не являющихся ограничением настоящего изобретения, являются следующие соединения:

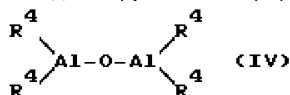


где Me - метил, Cp - цикlopентадиенил, Ind - инденил, Flu - флюоренил, Ph - фенил, H_4Ind - 5,5,6,7-тетрагидроинденил,

М - Ti, Zr, Hf или V, предпочтительно Zr.

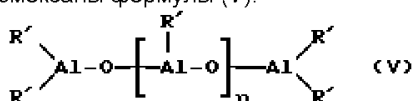
Другим классом соединений переходного металла, используемых в катализаторах согласно данному изобретению, являются моноциклопентадиениловые соединения "органической геометрии" такого типа, который описан, например, в Европейских патентных заявках EP-420436 и EP-520732.

Металлоорганическими соединениями алюминия, используемыми в катализаторе согласно данному изобретению, являются, например, линейные, разветвленные или циклические алюмоксаны, содержащие не менее одной группы типа (IV):

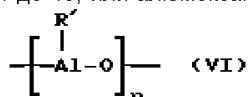


где заместители R^4 , одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой R^1 или группу $-O-Al(R^4)_2$, причем необязательно некоторые R^4 могут представлять атомы галогена или водорода.

В частности, можно использовать алюмоксаны формулы (V):



в случае линейных соединений, где n равно 0, или целому числу, составляющему от 1 до 40, или алюмоксаны формулы (VI):

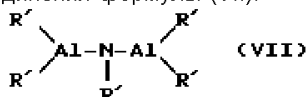


в случае циклических соединений, где n является целым числом, составляющим от 2 до 40.

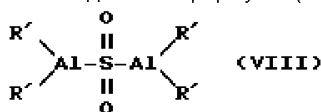
Радикалы R^1 представляют собой предпочтительно метил, этил, изобутил. Примерами алюмоксанов, используемых согласно настоящему изобретению, являются метилалюмоксан (MAO) и тетраизобутилкалюмоксан (ТИБАО).

Особым классом металлоорганических соединений алюминия, используемым в катализаторе согласно данному изобретению, является класс соединений, получаемых путем реакции алкилалюминия или алкилгидридов с водой, в молярном соотношении в пределах, соответственно, от 1:1 до 100:1. Соединения данного типа описываются в Европейской патентной заявке EP-575875.

Металлоорганические соединения алюминия, которые используются также в катализаторах согласно настоящему изобретению, представляют собой соединения формулы (VII):



или соединения формулы (VIII):



где R^1 определено выше.

Молярное соотношение алюминия к металлу металлоценового соединения обычно составляет примерно от 10:1 до 10000:1, предпочтительно примерно от 100:1

до 5000:1.

Примерами соединений, способных давать металлоценалкоильный катион, которым не ограничивается настоящее изобретение, являются соединения формулы Y^+Z^- , где Y^+ представляет собой кислоту по Бренстеду, которая способна давать протон и которая необратимо реагирует с заместителем Q соединения формулы (II), и Z^- представляет собой совместимый анион, который не является координационным, способен стабилизировать активные каталитические вещества, получаемые в результате реакции двух соединений, и который достаточно лабилен для отвода с олефинового субстрата. Анион Z^- содержит предпочтительно один или несколько атомов бора. Анион Z^- , наиболее предпочтительно, представляет собой анион формулы BAg^- , где заместители Ag, одинаковые или отличные друг от друга, представляют собой радикалы арила, такие как радикалы фенила, пентафторфенила, бис(трифторметил)фенила. Особенно предпочтительным является тетраиспентафторфенилборат. Кроме того, соединения формулы BAg_3 также пригодны для использования. Соединения данного типа описаны, например, в опубликованной Международной патентной заявке WO 092/00333.

Катализаторы, используемые в способе данного изобретения, могут быть нанесены также на инертные носители. Это достигается путем осаждения металлоценового соединения (A) или продукта реакции этого соединения с компонентом (B) или компонента (B) и в последующем металлоценового соединения (A) на инертные носители, такие как силикагель, окись алюминия, стирол-дивинил бензолные сополимеры или полиэтилен.

Особым классом пористых органических носителей, который может быть использован при осуществлении способа данного изобретения, является класс соединений, описанных в Европейской патентной заявке N 94110168.5.

Компоненты катализатора могут контактировать друг с другом до процесса полимеризации. Продолжительность контактирования обычно составляет от 5 до 20 минут.

Согласно конкретному выполнению данного изобретения, способ данного изобретения осуществляется в смеси жидкого пропилена и 1-бутена в присутствии катализатора, который включает продукт реакции между:

(A)

этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконийдихлоридом и

(B)

соединением, выбранным из числа тетраизобутил-диалюмоксана (ТИБАО) и продукта реакции между триизобутилалюминием (ТИБАЛ) и водой.

В этом случае весовые количества 1-бутена в жидкой фазе составляют обычно от 15% до 90%, и предпочтительно от 20% до 50%. Весовые количества этилена, растворенного в реакционной смеси, составляют обычно от 8% до 45% и предпочтительно от 0 до 5%. Возможное количество (весовое) диена обычно

составляет от 0 до 5%. Количество жидкого пропилена составляет количество, дополняющее баланс до 100%.

Полимеризация согласно способу данного изобретения может осуществляться либо периодически, либо как непрерывный процесс.

Температура полимеризации обычно составляет в пределах от 0 до 200 °С, в частности, от 20 до 100 °С, и особенно в пределах от 30 до 80 °С.

Выход продуктов полимеризации зависит от чистоты металлоценового компонента катализатора. Следовательно, металлоценовые соединения, получаемые по способу данного изобретения, могут использоваться как таковые или подвергаться очистке.

В частности, способом данного изобретения можно получать эластомерные сополимеры этилена, содержащие от 35 до 85%, предпочтительно от 60 до 80% (мол.) этиленовых звеньев, от 10 до 65%, предпочтительно от 15 до 50% (мол.) молекулярных звеньев, происходящих от пропилена и из по меньшей мере одного альфа-олефина формулы (I): $CH_2 = CHR$,

где R определено выше, и от 0 до 5%, предпочтительно от 0 до 3% (мол.) молекулярных звеньев, образованных из полиена, причем сополимеры по изобретению имеют следующие характеристики:

- произведение констант сополимеризации $\Gamma_c \cdot \Gamma_a$ является величиной менее чем 1, и предпочтительно менее чем 0,8;

- менее чем 2%, предпочтительно, менее чем 1% групп CH_2 содержится в цепи в виде последовательности $(CH_2)_n$, где n является целым числом;

- истинная вязкость выше 0,2 дЛ/г.

Анализ распределения сомономерных звеньев осуществляли методом ^{13}C -ЯМР. Оценку данных анализа осуществляли как описано в нижеследующих публикациях: M. KaKugo и др. *Macromolecules* 15, 1150-1152 (1982); - L.Sun., S.Lin, J. Polym Sci-Part A-Polym. Chem. 28, 1237, (1990);

- E.T.Hsieh, J.C.Randall. *Macromolecules* 15, 353, (1983);

- H.N.Cheng, J. Polym. Phys 21, 573, (1983).

Произведение констант сополимеризации $\Gamma_c \cdot \Gamma_a$, где Γ_c является константой сополимеризации этилена и Γ_a является константой сополимеризации сомономерных звеньев, рассчитывается в случае этилен/пропилен/1-бутеновых тер-полимеров согласно следующей формуле:

$$\Gamma_c \cdot \Gamma_a = 4 (\text{ЭЭ})(\text{ПП} + \text{ББ})/(\text{ЭП} + \text{ЭБ})^2,$$

где ЭЭ, ПП, ББ, ЭП и ЭБ представляют собой, соответственно, последовательности этилен/этилен, пропилен/пропилен, бутен/бутен, этилен/пропилен и этилен/бутен.

Для использования в способе данного изобретения предпочтительны альфа-олефины формулы (I), например, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, аллил-триметил-силан 1-бутен.

Используемые полиены включают:

- полиены, способные давать ненасыщенные молекулярные звенья, такие как:

линейные несопряженные диены, такие как транс-1,4-гексадиен, цис-1,4-гексадиен,

6-метил-1,5-гептадиен, 3,7-диметил-1,6-октадиен, 11-метил-1,10-додекадиен;

моноциклические диолефины, такие как, например, цис-1,5-циклооктадиен и 5-метил-1,5-циклооктадиен;

бициклические олефины, такие как, например, 4,5,8,9-тетрагидроинден и 6- и/или 7-метил-4,5,8,9-тетрагидроинден;

алкенил или алкилиденнорборнены, такие как, например, 5-этилиден-2-норборнен, 5-изопропилиден-2-норборнен, экзо-5-изопропенил-2-норборнен;

полициклические диолефины, такие как, например, дициклопентадиен, трицикло-[6.2.1.0.2.7]4,9-ундекадиен и их 4-метилвые производные;

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

- сопряженные диены, такие как, например, бутадиен и изопрен.

Сополимеры, в которых содержание молекулярных звеньев, образованных от этилена, близко к верхнему пределу, составляющему 85 мол.%, имеют энтальпии плавления, которые могут превышать 20 Дж/г.

При осуществлении способа данного изобретения могут быть получены сополимеры с истинной вязкостью более чем 2,0 дЛ/г, предпочтительно более чем 3,0 дЛ/г. Истинная вязкость может достигать значения 4,0 дЛ/г и более.

Обычно указанные выше сополимеры, получаемые согласно данному изобретению, имеют узкое распределение молекулярного веса. Константа распределения молекулярного веса представлена как отношение M_w/M_n для сополимеров согласно данному изобретению, и обычно составляет менее 3,5, предпочтительно менее 3.

Распределение молекулярного веса можно изменять, используя смеси различных металлоценовых соединений или осуществляя процесс полимеризации с поэтапным изменением температуры процесса и/или концентрации регулятора молекулярного веса.

Структура указанных получаемых сополимеров является в высокой степени региорегулярной. Фактически, при осуществлении анализа методом ^{13}C -ЯМР, сигналы, обусловленные последовательностями групп $(CH_2)_n$, где n является целым числом, обычно не обнаруживаются.

Указанные сополимеры обычно растворимы в обычных растворителях, таких как, например, гексан, гептан и толуол.

Эластомерные сополимеры, получаемые способом данного изобретения, отличаются ценными свойствами, такими как низкое содержание золы и равномерность распределения молекулярного веса сомономеров в полимерных звеньях.

Данные сополимеры могут вулканизироваться с использованием рецептур и способов, известных для ЭП и ЭПД каучуков, при осуществлении процесса, например, в присутствии перекиси серы. Получаются в результате каучуки с ценными эластомерными свойствами.

Каучуки, получаемые из этих сополимеров, могут перерабатываться в

изделия общепринятыми способами обработки для термопластичных материалов (формование в пресс-форме, продавливание, инжекционное формование и т.д.). Получаемые в результате изделия с интересными эластичными свойствами находят широкое применение, типичное для альфа-олефиновых эластомеров.

В частности, продукты, получаемые из сополимеров с высоким содержанием этиленовых молекулярных звеньев, могут успешно использоваться как покрытия для проводов и кабелей.

Данное изобретение иллюстрируется нижеследующими примерами, которые его не ограничивают.

Определение характеристик

Содержание пропилена и альфа-олефина в сополимере определяли путем ^{13}C -ЯМР анализа.

Анализ сополимеров методом ^{13}C -ЯМР осуществляли с использованием прибора Bruker AC200, при температуре 120°C , с использованием образцов, приготавливаемых путем растворения примерно 300 г, полимера в $2,5\text{ см}^3$ смеси трихлорбензола/ $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ в соотношении 3:1. Зарегистрированные спектры имели следующие параметры:

замедление релаксации = 12 секунд

число сканирований = 2000:2500

истинная вязкость измерялась в тетрагидронафталине при температуре 135°C .

Измерение методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществлялись с использованием прибора DSC-7 Перкин Элмер Ко. Лтд., согласно следующему методу. Примерно 10 мг образца, полученного при полимеризации, охлаждали до -25°C и затем нагревали при 200°C со скоростью сканирования, соответствующей $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образец выдерживали при температуре 200°C в течение пяти минут и затем его охлаждали со скоростью сканирования, соответствующей $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Затем осуществляли второе сканирование таким образом, как и первое. Данные, полученные при этом сканировании, те же, что и данные, полученные при первом сканировании.

Распределение молекулярного веса определяли методом гелепроникающей хроматографии, используя прибор WATERS 150 в ортодихлорбензоле при температуре 135°C .

Приготовление компонентов катализатора
Дихлорид

этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)циркония приготавливали согласно способу, описанному Н.Н.Бринтзингер и др., J. Organometal Chem., 288, стр. 63, 1985 г.

Метилалюмоксан (МАО)

Использовался коммерческий продукт (изготовитель - фирма Шеринг, мол. вес - 1400) в 30% (вес.) толуольном растворе. После удаления в вакууме летучей фракции, стекловидный материал измельчали до образования белого порошка и этот продукт далее обрабатывали в вакууме (0,1 мм рт.ст.) в течение четырех часов при температуре 40°C . Полученный таким путем порошок имел хорошие характеристики сыпучести.

Процессы полимеризации

Примеры 1 - 3

В автоклав емкостью 4,25 литра, снабженный мешалкой, манометром, температурным индикатором, системой подачи катализатора, трубками для подачи мономеров и термостатирующей рубашкой, дегазированный путем промывки этиленом при температуре 80°C , вводили при комнатной температуре воду, этилен, пропилен и 1-бутен в количествах, указанных в таблице 1. Затем автоклав нагревали при температуре на 5°C ниже температуры полимеризации. Раствор катализатора приготавливали следующим образом. В толуольный раствор (2 мл толуола/мг металлоцена)

этилен-бис-(4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконийдихлорида вводили толуольный раствор триизобутилалюминия (ТИБАл) (0,2 г ТИБАл/мл раствора). Смесь выдерживали при перемешивании при температуре 20°C в течение пяти минут, затем раствор впрыскивали в автоклав под давлением смеси этилена/пропилена, взятых в таком отношении, чтобы в реакционной смеси поддерживался постоянный состав. Затем температуру повышали до значения, требуемого для полимеризации. Условия полимеризации даны в таблице 3. Образования отложений в реакторе не наблюдалось. Получаемый полимер отделялся путем удаления непрореагировавших мономеров, и затем он высушивался в вакууме. Данные, характеризующие получаемый полимер, приведены в таблице 2. Спектр ^{13}C -ЯМР не обнаружил никакого пика, показывающего присутствие последовательностей $-(\text{CH}_2)_n$, находящихся между третичными углеродными атомами, где n является целым числом.

Пример А (сравнительный)

Данный пример осуществлялся согласно процедуре, описанной в примере 1, но содержание жидкого 1-бутена в реакционной смеси было меньше наименьшего предела согласно данному изобретению.

Условия полимеризации приводятся в таблице 1.

Получаемый полимер обнаруживался как единая масса с плотной набивкой в реакторе. Данные характеристик получаемого полимера приводятся в таблице 2.

Пример 4

Пример осуществлялся таким образом, как описано в примере 1, но при отсутствии воды и с использованием метилалюмоксана (МАО) вместо ТИБАл. Условия полимеризации приводятся в таблице 1. Образования отложений в реакторе не наблюдали. Данные характеристик полученного полимера приводятся в таблице 2.

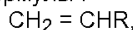
Пример 5

В автоклав емкостью 4,25 л, снабженный мешалкой, манометром, температурным индикатором, системой подачи катализатора, трубками для подачи мономеров и термостатирующей рубашкой, дегазированный путем промывки этиленом при температуре 80°C , вводили при комнатной температуре воду, этилен, пропилен и 1-гексен в количествах, указанных в табл. 3. Раствор катализатора готовили как описано в примере 1, причем в качестве катализатора использовали

диметилсиландиилбис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконий дихлорид и триизобутилалюминий (TIBAL) в качестве алкилалюминиевого соединения сокатализатора. Реакцию полимеризации проводили при температуре 50°C при общем давлении 22,7 бар в течение 60 мин; другие условия полимеризации приведены в табл. 3. Явление засорения реактора не наблюдали. Получаемый полимер отделяли путем удаления непрореагировавших мономеров и затем высушивали в вакууме. Данные, характеризующие получаемый полимер, приведены в табл. 4. В спектре ^{13}C -ЯМР не было обнаружено никакого пика, показывающего присутствие последовательностей $-(\text{CH}_2)_n$, находящихся между третичными углеродными атомами, где n является целым числом.

Формула изобретения:

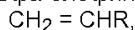
1. Эластомерные сополимеры этилена, содержащие от 35 до 85 мол.% этиленовых молекулярных звеньев, от 15 до 65 мол.% звеньев, образованных из пропилена и из по меньшей мере одного альфа-олефина формулы I



где R представляет собой алкильный радикал, содержащий от 2 до 10 атомов углерода,

причем указанные сополимеры имеют следующие характеристики: произведение констант сополимеризации $\gamma_e \cdot \gamma_a$ составляет величину менее 1; менее чем 2% групп CH_2 в молекулярной цепи находятся в последовательностях $(\text{CH}_2)_n$, где n является целым числом; истинная вязкость составляет более 0,2 дП/г.

2. Способ получения эластомерных сополимеров этилена, отличающийся тем, что указанный способ включает реакцию полимеризации в суспензии смеси, включающей этилен, пропилен и не менее чем 15 вес.% по меньшей мере одного альфа-олефина формулы I

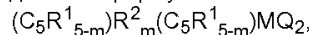


где R представляет собой алкильный радикал, содержащий от 2 до 10 атомов углерода,

в реакционной среде, которая состоит в основном из жидкого пропилена и альфа-олефина, вместе с растворенным газообразным этиленом и способ осуществляют в присутствии не подвергнутого предварительной полимеризации катализатора на основе металлоценового соединения переходного металла, выбранного из группы IIIb, IVb, Vb, VIb и группы лантанидов Периодической таблицы элементов.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что катализатор содержит продукт, получаемый

путем контактирования: (A) металлоценового соединения формулы II



где M представляет собой титан, цирконий, гафний или ванадий;

группы $\text{C}_5\text{R}^1_{5-m}$, одинаковые или различные, представляют собой одинаковым или различным образом замещенные цикlopentadiенильные кольца;

R^1 , одинаковые или различные, представляют собой атомы водорода или радикалы алкила, алкенила, арила, алкиларила или арилалкила, содержащие от 1 до 20 атомов углерода, которые могут также содержать атомы Si или Ge, или группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, либо также два или четыре замещенных R^1 той же цикlopentadiенильной группы могут образовывать одно или два кольца, содержащие от 4 до 6 атомов углерода;

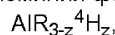
R^2 является группой, связывающей два цикlopentadiенильных кольца, которая выбрана из числа следующих групп: CR_2^3 , C_2R_4^3 , SiR_2^3 , Si_2R_4^3 , GeR_2^3 , Ge_2R_4^3 , R_2^3Si с R^3 , NR^1 и PR^1 , где R^3 , одинаковые или различные, имеют значения, как R^1 , или два или четыре заместителя R^3 могут образовывать одно или два кольца, содержащие от 3 до 6 атомов углерода;

Q, одинаковые или различные, представляют собой атомы галогена, атомы водорода, группы R^1 , OR^1 , SR^1 , NR_2^1 или PR_2^1 ,

m может быть равно 0 или 1,

(B) алюмоксана или одного или более соединений, способных образовывать металлоценалкильный катион.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что металлоценовое соединение и/или алюмоксан предварительно взаимодействуют с металлоорганическим соединением алюминия формулы III



в которой R^4 , одинаковые или различные, представляют собой радикалы алкила, алкенила или алкиларила, содержащие от 1 до 10 атомов углерода, и z может быть равно 0 или 1.

5. Способ по любому из пп. 3 и 4, отличающийся тем, что катализатор включает продукт реакции между: (A) этилен-бис(4,5,6,7-тетрагидроинденил)цирконийдихлоридом и (B) соединением, выбранным из тетраизобутилдиалюмоксана (TIBAO) и продукта реакции между триизобутилалюминием (TIBAL) и водой.

6. Способ по любому из пп.2 - 5, отличающийся тем, что альфа-олефином является 1-бутен.

Таблица 1

Пример	ммол·10 ⁻³	Al ммол	Al/H ₂ O мол	C ₂ жидкая фаза		C ₃ жидкая фаза	
				грамм	вес. %	грамм	вес. %
1	1.875	1.875	2	174.6	13.19	500	37.76
2	1.875	1.875	2	196.0	15.55	700	55.51
3	1.875	3.75	2	207.3	16.63	800	64.15
Сравнительный	1.875	3.75	2	228.8	17.9	900	70.3
	0.937	1.875	-	207.3	16.63	800	64.15
Пример	C ₄ жидкая фаза		Давление общее, °C	Температура, °C	Время мин	Выход грамм	Активность кг полимер/г Zr
	грамм	вес. %					
1	694.4	49.05	23.5	50	60	126	736.8
2	364.8	28.93	27.8	50	60	244	1426.8
3	239.5	19.21	29.7	50	120	466	2725.1
Сравнительный	151.1	11.81	31.3	50	60	414	824.5
	239.5	19.21	30.3	50	60	43	502.9

Т а б л и ц а 2

Пример	Этилен % мол	Пропи- лен % мол	1-бу- тен % мол	Соб- ствен. вязкость, дл/г	$r_c \cdot r_a$	M_w/M_n	ДСК	
							T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
1	76.2	13.6	10.2	5.66	0.31	2.0	36.9	2.3
2	72.7	21.7	5.6	4.76	0.43	2.4	39.5	3.7
3	63.6	31.6	4.8	3.17	0.69	2.4	40.0	0.5
4	62.3	31.5	6.2	3.89	не определено			

Т а б л и ц а 3

Zr ммол 10^{-3}	Al ммол	Al/H ₂ O мол	C ₂ жид- кая фаза грамм	C ₃ жид- кая фаза грамм	C ₆ жид- кая фаза грамм	Выход грамм	Актив- ность кг полимер г Zr
1,875	1,875	2	194	557	722	56	32,74

Т а б л и ц а 4

Этилен % мол	Пропилен % мол	1-гексен % мол	Собств. вязкость дл/г	$r_e \cdot r_a$	M_w/M_n
72,3	20,9	6,8	3,61	0,63	2,1