

R U 2 5 7 9 1 0 3 C 1



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 579 103⁽¹³⁾ C1

(51) МПК
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 23/18 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
F16F 1/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014135381/05, 30.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.01.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.01.2012 JP 2012-017129

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP2011046795 A, 10.03.2011.
JP2008280384 A, 20.11.2008. JP2010254872 A,
11.11.2010. JP2010095682 A, 30.04.2010.
JP2006273941 A, 12.10.2006. JP2011148935 A,
04.08.2011. SU 504810 A1, 26.02.1976.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 01.09.2014

(86) Заявка РСТ:
JP 2013/000486 (30.01.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/114869 (08.08.2013)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):
НАГАТА Такэси (JP)

(73) Патентообладатель(и):
БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

(54) ВИБРОПОГЛОЩАЮЩАЯ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ, СШИТАЯ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩАЯ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ И ВИБРОПОГЛОЩАЮЩАЯ РЕЗИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к виброизоляционной резиновой смеси и сшитой виброизоляционной резиновой смеси. Описывается виброизоляционная резиновая смесь, содержащая: каучуковый компонент, включающий сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин; 0,6 частей масс. или менее серы на 100 частей масс. каучукового

компонент; и 1-5 частей масс. бисмалеимидного соединения на 100 частей масс. каучукового компонента. Изобретение позволяет получить виброизоляционную резиновую смесь, которая сохраняет основные физические свойства, термостойкость и обладает атмосферостойкостью и трещиностойкостью. 3 н. и 11 з.п. ф-лы, 2 табл., 11 пр.

R U 2 5 7 9 1 0 3 C 1

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 579 103⁽¹³⁾ C1

(51) Int. Cl.
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 23/18 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
F16F 1/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014135381/05, 30.01.2013

(24) Effective date for property rights:
30.01.2013

Priority:

(30) Convention priority:
30.01.2012 JP 2012-017129

(45) Date of publication: 27.03.2016 Bull. № 9

(85) Commencement of national phase: 01.09.2014

(86) PCT application:
JP 2013/000486 (30.01.2013)

(87) PCT publication:
WO 2013/114869 (08.08.2013)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):
NAGATA Takeshi (JP)

(73) Proprietor(s):
BRIDZHSTOUN KORPOREJSHN (JP)

R U 2 5 7 9 1 0 3 C 1

(54) VIBRATION-ABSORBING RUBBER MIXTURE, CROSS-LINKED VIBRATION-ABSORBING RUBBER MIXTURE AND VIBRATION-ABSORBING RUBBER

(57) Abstract:

FIELD: machine building.

SUBSTANCE: vibration-absorbing rubber mixture is described, it contains: rubber component containing copolymer interfaced diene compound/unlinked olefine; 0.6 mass parts or below of sulphur per 100 mass parts of rubber component; and 1-5 mass parts of bismaleimide compound per 100 mass parts of rubber

component.

EFFECT: invention ensures production of the vibration-absorbing rubber mixture, that keep main physical properties, heat resistance, as well as weather resistance and crack strength.

14 cl, 2 tbl, 11 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к вибропоглощающей резиновой смеси, сшитой вибропоглощающей резиновой смеси и вибропоглощающей резине (каждая из которых в дальнейшем также упоминается как виброизоляционная резиновая смесь, сшитая

5 виброизоляционная резиновая смесь и виброизоляционная резина соответственно). В частности настояще изобретение относится к виброизоляционной резиновой смеси и сшитой виброизоляционной резиновой смеси, которая результативно сохраняет основные физические свойства и термостойкость, с превосходной атмосферостойкостью и трещиностойкостью, а также к виброизоляционной резине с использованием

10 виброизоляционной резиновой смеси и сшитой виброизоляционной резиновой смеси.

Известный уровень техники

В автомобилях и различных транспортных средствах виброизоляционная резина используется как материал демпфера крутильных колебаний, опоры двигателя и крепления глушителя таким образом, чтобы поглощать вибрации, возникающие при работе двигателя для подавления шума. Такие виброизоляционные резины для использования в транспортных средствах должны иметь виброизоляционную функцию подавления за счет поглощения колебаний резиной под значительной нагрузкой и прочностные свойства, способные выдерживать значительную нагрузку.

Кроме того, при использовании в условиях высокой температуры, например, в 20 моторном отсеке резина также должна иметь высокую долговечность и стойкость к усадке, не говоря уже о превосходных прочностных и виброизоляционных свойствах с низким отношением динамического модуля к статическому модулю.

25 В частности, температура в моторном отсеке имеет тенденцию к увеличению в последние годы наряду с высокой мощностью двигателя и уменьшением пространства моторного отсека за счет увеличения внутреннего пространства транспортного средства, в результате чего резина часто используется в жестких условиях. Поэтому, существуют строгие требования к виброизоляционной резине для использования в автомобилях, касающиеся, например, термостойкости.

30 В целом, для улучшения термостойкости и стойкости к усадке резины эффективно снижение содержания серы. Однако пониженное содержание серы ухудшает долговечность. Чтобы преодолеть такие проблемы, патентный документ 1, например, раскрывает технологию изготовления резиновой композиции с низким содержанием серы и акрилатом цинка (ZAA). Технология добавления акрилата цинка (ZAA) или метакрилат цинка (ZMA) также раскрыта в патентной литературе 2 и 3.

35 Однако виброизоляционная резина, полученная по вышеуказанной технологии, с высоким отношением динамического модуля к статическому модулю, до сих пор далека от удовлетворительных свойств с точки зрения всех аспектов, включая термостойкость, долговечность и стойкость к усадке. Таким образом, существуют возможности для улучшения рецептуры резины.

40 Между тем, патентный документ 4 или соответствующий патентный документ 5 раскрывают технологию с использованием резиновой смеси, содержащей в качестве сшивающего агента бисмалеимид, имеющий определенную химическую структуру, и серу, чтобы тем самым улучшить термостойкость и низкое отношение динамического к статическому модулю.

45 Перечень ссылок

Патентная литература

PTL 1: JP 2008-7546A.

PTL2: JP S63-241045A.

PTL3: JP H02-28230A.

PTL 4: JP H3-258840A.

PTL5: JP 2897836 В

Краткое изложение существа изобретения

⁵ Техническая проблема

В отношении виброизоляционной резины, полученной по технологии цитируемого документа 5, можно ожидать дальнейшего улучшения с точки зрения атмосферостойкости и трещиностойкости.

Соответственно, настоящее изобретение было создано для решения вышеуказанных

¹⁰ проблем, и, в частности, имеет целью создание виброизоляционной резиновой смеси и сшитой виброизоляционной резиновой смеси, которые оптимизированы по химических компонентам, успешно сохраняя тем самым основные физические свойства, такие как твердость и упругость, и термостойкость, при этом с превосходной атмосферостойкостью и трещиностойкостью, а также создание виброизоляционной ¹⁵ резины с использованием виброизоляционной резиновой смеси и сшитой виброизоляционной резиновой смеси.

Решение проблемы

В результате интенсивных исследований для решения вышеуказанных проблем, авторы настоящего изобретения обнаружили следующее и создали настоящее ²⁰ изобретение. Обнаружение авторов заключается в том, что виброизоляционная резиновая смесь может включать определенное количество серы в качестве сивающего агента и бисмалеимидное соединение в качестве сивающего агента с тем, чтобы улучшить основные физические свойства и термостойкость резиновой смеси, и, кроме того, сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин может быть ²⁵ компонентом каучука для улучшения полученной резиновой смеси по атмосферостойкости и трещиностойкости, в результате чего вышеуказанные проблемы могут быть решены.

Настоящее изобретение было выполнено на основе вышеуказанных результатов и его основные признаки следующие:

³⁰ (1) Виброизоляционная резиновая смесь, включающая: каучуковый компонент, содержащий сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин; 0,6 частей масс. или менее серы на 100 частей масс. каучукового компонента; и 1-5 частей масс. бисмалеимидного соединения на 100 частей масс. каучукового компонента.

³⁵ (2) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой каучуковый компонент включает полимер на основе сопряженного диена.

(3) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин содержит 30 - 80% мол. фрагмента, полученного из сопряженного диенового соединения.

⁴⁰ (4) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанными пп. (1)- (2), в котором содержание цис-1,4 связей в сополимере сопряженное диеновое соединение/ несопряженный олефин составляет 50% или более во фрагменте, полученном из сопряженного диенового соединения.

⁴⁵ (5) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой среднемассовая молекулярная масса относительно полистирола сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет 10000-10000000.

(6) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn) сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет 10 или менее.

(7) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой содержание сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет 10-100 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

5 (8) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой несопряженный олефин является ациклическим олефином.

(9) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в которой несопряженный олефин имеет 2-10 атомов углерода.

10 (10) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным пп. (8)-
9, в которой несопряженный олефин является, по меньшей мере, одним соединением,
выбранным из группы, состоящей из этилена, пропилена и 1-бутена.

(11) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (10),
в которой несопряженный олефин является этиленом.

(12) Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1), в
которой полимер на основе сопряженного диена включает натуральный каучук.

15 (13) Сшитая виброизоляционная резиновая смесь, полученная сшивкой
виброизоляционной резиновой смеси в соответствии с вышеуказанным п. (1).

(14) Виброизоляционная резина, в которой используется виброизоляционная
резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (1) или сшитая виброизоляционная
резиновая смесь в соответствии с вышеуказанным п. (13).

20 Положительный эффект изобретения

В соответствии с настоящим изобретением могут быть изготовлены
виброизоляционная резиновая смесь и сшитая виброизоляционная резиновая смесь,
которые результативно сохраняют основные физические свойства и термостойкость с
превосходной атмосферостойкостью и трещиностойкостью, а также виброизоляционная
25 резина, в которой используется виброизоляционная резиновая смесь и сшитая
виброизоляционная резиновая смесь.

Описание осуществлений

Виброизоляционная резиновая смесь

30 Виброизоляционная резиновая смесь в соответствии с настоящим изобретением
содержит: каучуковый компонент, состоящий из сополимера сопряженное диеновое
соединение/несопряженный олефин; серу в количестве 0,6 частей масс. или менее на
100 частей масс. каучукового компонента; и бисмалеимидное соединение в количестве
1-5 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

Каучуковый компонент

35 Каучуковый компонент, образующий виброизоляционную резиновую смесь
настоящего изобретения, включает сополимер сопряженное диеновое соединение/
несопряженный олефин.

- Сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин

40 Сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин обладает
высокой совместимостью с другими полимерами на основе сопряженных диенов в
каучуковом компоненте так, чтобы сформировать химическую структуру с меньшим
количеством двойных связей и получить расширение кристалличности, что способствует
превосходной атмосферостойкости и трещиностойкости полученной резиновой смеси.

45 Здесь сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин относится
к сополимеру, состоящему из сопряженного диенового соединения и несопряженного
олефина, который содержит несопряженный олефин в виде мономерного звена
компоненты сополимера.

Содержание фрагмента, полученного из сопряженного диенового соединения

конкретно не ограничено и может быть выбрано соответствующим образом в зависимости от предполагаемого использования, которое предпочтительно составляет 30 - 80% мол. по следующим причинам.

Когда содержание фрагмента, полученного из сопряженного диенового соединения

- 5 в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, составляет 30% мол. или более, может быть обеспечена достаточная технологичность, в то время как содержание 80% мол. или менее увеличивает долю несопряженного олефина, чтобы улучшить атмосферостойкость.

В то же время, содержание фрагмента, полученного из несопряженного олефина в

- 10 сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, конкретно не ограничено и может быть выбрано соответствующим образом в зависимости от предполагаемого использования.

Например, с целью обеспечения атмосферостойкости и трещиностойкости содержание фрагмента, полученного из несопряженного олефина может предпочтительно составлять

- 15 20-70% мол. по следующим причинам. Когда содержание фрагмента, полученного из несопряженного олефина в сополимере сопряженное диеновое соединение/ несопряженный олефин составляет 20% мол. или более, может быть улучшена атмосферостойкость. Содержание 70% мол. или менее способно сохранять совместимость с другими полимерами на основе сопряженного диена в каучуковом

20 компоненте, чтобы тем самым повысить атмосферостойкость и трещиностойкость.

Содержание 1,4-цис связи во фрагменте, полученном из сопряженного диенового соединения в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин особенно не ограничено и может быть выбрано в зависимости от предполагаемого использования. Однако содержание 1,4-цис связи предпочтительно может составлять

- 25 50% или более.

Когда фрагмент, полученный из сопряженного диенового соединения, содержит 1,4-цис связей 50% или более, можно сохранять низкую температуру стеклования (T_g), что может улучшить физические свойства, такие как трещиностойкость и износостойкость.

Кроме того, количество цис-1,4-связей во фрагменте, полученном из сопряженного

- 30 диенового соединения, может составлять более 92%, чтобы тем самым обеспечить улучшение трещиностойкости, атмосферостойкости и термостойкости; количество может составлять 95% или более для дальнейшего улучшения трещиностойкости, атмосферостойкости и термостойкости.

Следует отметить, что количество 1,4-цис связей относится к количеству во фрагменте,

- 35 полученному из сопряженного диенового соединения, и их не следует рассматривать как отношение ко всему сополимеру.

Между тем, несопряженный олефин, используемый в качестве мономера в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, относится к несопряженному олефину за исключением сопряженного диенового соединения, и использование

- 40 несопряженного олефина позволяет обеспечить превосходную термостойкость, понижая долю количества двойных связей в основной цепи сополимера, и кристалличность для повышения степени свободы при разработке в качестве эластомера. Кроме того, ациклический олефин является предпочтительным в качестве несопряженного олефина. Кроме того, несопряженный олефин предпочтительно, имеет 2-10 атомов углерода.

- 45 Таким образом, предпочтительные примеры несопряженного олефина включает α -олефины, таких как: этилен; пропилен; 1-бутен; 1-пентен; 1-гексен; 1-гептен; и 1-октен, причем этилен, пропилен и 1-бутен являются более предпочтительными, а этилен является особенно предпочтительным. Здесь несопряженный олефин не включает

стирол, α -олефин имеет двойную связь в α -положении олефина, и, таким образом, может быть эффективно сополимеризован с сопряженным диеном. Вышеприведенные примеры несопряженного олефина могут быть использованы отдельно или в комбинации двух или более. Здесь олефин относится к соединению, содержащему алифатический 5 ненасыщенный углеводород, имеющий одну или несколько двойных связей углерод-углерод.

Кроме того, сополимер обладает фиксированной кристалличностью, когда включает блок-фрагмент, состоящий из мономерных звеньев несопряженного олефина, и, таким образом, обладает превосходными механическими свойствами, такими как прочность 10 на разрыв.

Следует отметить, что сопряженное диеновое соединение, используемое в качестве мономера в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин может предпочтительно иметь 4-12 атомов углерода. Конкретные примеры сопряженного диенового соединения могут включать: 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-15 пентадиен и 2,3-диметилбутадиен, предпочтительными являются 1,3-бутадиен и изопрен. Вышеприведенные примеры сопряженного диенового соединения могут быть использованы по отдельности или в комбинации из двух или нескольких.

Следует отметить, что любой из конкретных вышеуказанных примеров сопряженного диенового соединения аналогично может быть использован для получения сополимера 20 настоящего изобретения по тому же механизму.

Среднемассовая молекулярная масса (M_w) сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин может быть особо не ограниченной. В свете применения в материале полимерной матрицы среднемассовая молекулярная масса (M_w) сополимера относительно полистирола предпочтительно составляет 10000-25 10000000, более предпочтительно 10000-1000000 и наиболее предпочтительно 50000-600000. M_w , превышающая 10000000, приводит к возможному ухудшению формуемости.

Кроме того, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин предпочтительно может составлять 10 или менее и более предпочтительно 6 или менее, молекулярно-массовое распределение 30 представлено отношением среднемассовой молекулярной массы (M_w) и среднечисленной молекулярной массой (M_n). В противном случае, молекулярно-массовое распределение более 10 делает физические свойства неоднородными.

В описании средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение могут быть определены с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с 35 использованием полистирола в качестве стандарта.

Содержание фрагментов 1, 2 аддукта (включая фрагменты 3, 4 аддукта) сопряженного диенового соединения во фрагменте, полученном из сопряженного диенового соединения, в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин особенно не ограничено и может быть выбрано соответствующим образом в 40 зависимости от предполагаемого использования, которое предпочтительно составляет 5% или менее, более предпочтительно 3% или менее и наиболее предпочтительно 2,5% или менее.

Когда содержание фрагментов 1, 2 аддукта (включая фрагменты 3, 4 аддукта) в сопряженном диеновом соединение во фрагменте, полученном из сопряженного 45 диенового соединения в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, равно 5% или менее, может быть дополнительно улучшена атмосферостойкость и озонастойкость сополимера. Между тем, когда содержание фрагментов 1, 2 аддукта (включая фрагменты 3, 4 аддукта) в сопряженном диеновом соединении во фрагменте,

полученном из сопряженного диенового соединения в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, равно 2,5% или менее, может быть дополнительно улучшена атмосферостойкость и озоностойкость сополимера.

- Следует отметить, что содержание фрагментов 1, 2 аддукта (включая фрагменты 3, 5 4 аддукта) относится к количеству фрагмента, полученного из сопряженного диенового соединения, и его не следует рассматривать как долю всего сополимера. Кроме того, содержание фрагментов 1, 2 аддукта (включая фрагменты 3, 4 аддукта) сопряженного диенового соединения во фрагменте, полученном из сопряженного диенового соединения 10 в сополимере сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, равно содержанию 1, 2 винильных связей, когда сопряженное диеновое соединение является бутадиеном.

Сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин может иметь цепочечную структуру, которая не является особенно ограниченной и может быть выбрана соответствующим образом в зависимости от предполагаемого использования.

- 15 Сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин может включать, например, блок-сополимер, статистический сополимер, градиентный сополимер и чередующийся сополимер.

Блок-сополимер

- Блок-сополимер имеет структуру, включающую одну из $(A-B)_x$, $A-(BA)_x$ и $B-(AB)_x$ 20 (здесь А представляет блок фрагмента, включающего мономерные звенья несопряженного олефина, В представляет блок фрагмента, включающего мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и x представляет целое число, равное, по меньшей мере, 1). Здесь блок-сополимер, включающий несколько структур $(A-B)$ или (BA) , относится к мультиблочному сополимеру.

- 25 Когда сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин структурирован в виде блок-сополимера, блок фрагмента, включающего мономеры несопряженного олефина, обладает фиксированной кристалличностью и, следовательно, сополимер показывает отличные механические свойства, такие как прочность на разрыв.

Статистический сополимер

- 30 Когда сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин является статистическим сополимером, мономерные звенья несопряженного олефина расположены случайным образом и, таким образом, сополимер не претерпевает фазового разделения, в результате чего температура кристаллизации фрагмента блока не может быть определена. Другими словами, можно ввести несопряженный олефин, 35 имеющий свойство термостойкости или тому подобное, в основную цепь сополимера, чтобы тем самым улучшить термостойкость.

Градиентный сополимер

- Градиентный сополимер относится к сополимеру, включающему статистический сополимер, и блок-сополимер, и сформированному из: фрагмента блока (также 40 называемого блочной структурой), по меньшей мере, одного фрагмента блока, включающего звенья мономера сопряженного диенового соединения и фрагмента блока, включающего звенья мономера несопряженного олефина; и статистического фрагмента (также называемого разупорядоченной структурой), имеющего случайно расположенные звенья мономера сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина.

Структура градиентного сополимера имеет непрерывное или дискретное распределение состава, включающего компонент сопряженного диенового соединения и компонент несопряженного олефина. В описании компонент несопряженного олефина

предпочтительно имеет цепную структуру, которая включает большое число компонентов блока несопряженного олефина с короткой цепью (низкомолекулярного), без включения такого большого числа компонентов блока несопряженного олефина с длинной цепью (с высокой молекулярной массой).

5 Чередующийся сополимер

Чередующийся сополимер относится к сополимеру, включающему сопряженное диеновое соединение и несопряженный олефин, которые расположены попеременно (структура молекулярной цепи -АВАВАВАВ-, где А представляет несопряженный олефин и В представляет сопряженное диеновое соединение).

10 Чередующийся сополимер позволяет одновременно достичь и гибкость, и адгезивность. Сополимер предпочтительно может быть, по меньшей мере, одним, выбранным из блок-сополимера и градиентного сополимера.

Содержание сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин на 100 частей масс. каучукового компонента предпочтительно составляет 10-100 частей *15* масс.

Когда содержание сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет менее 10 частей масс. не могут быть получены искомые атмосферостойкость и трещиностойкость.

20 Способ изготовления сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин

Далее приведено описание способа изготовления вышеуказанного сополимера на основе несопряженного олефина. Однако способ изготовления, подробно описанный ниже, проиллюстрирован только в качестве примера.

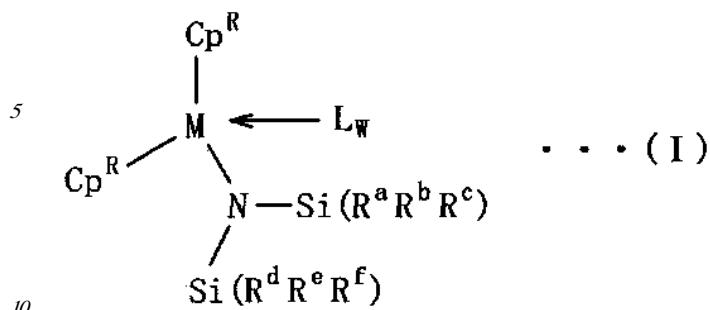
Способ изготовления сополимера на основе несопряженного олефина

25 предпочтительно включает стадию полимеризации несопряженного олефина и сопряженного диенового соединения в присутствии первой композиции катализатора полимеризации, второй композиции катализатора полимеризации или третьей композиции катализатора полимеризации, описанной ниже. Здесь в качестве способа *30* полимеризации может быть использован произвольно выбранный способ, включающий полимеризацию в растворе, суспензионную полимеризацию, полимеризацию в массе в жидкой фазе, эмульсионную полимеризацию, полимеризацию в паровой фазе и твердофазную полимеризацию. Кроме того, в случае использования растворителя в реакции полимеризации может быть использован любой растворитель, который является *35* инертным в реакции полимеризации, и его примеры могут включать толуол, гексан, циклогексан и их смеси.

Первая композиция катализатора полимеризации

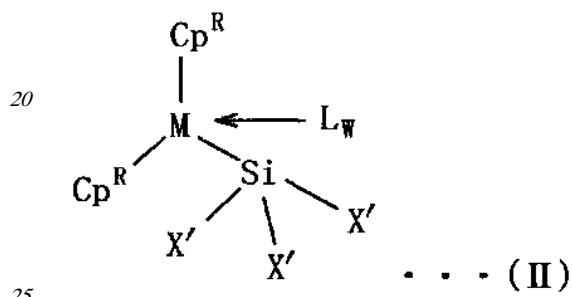
Вышеуказанная первая композиция катализатора полимеризации (далее также называемая как 'первая композиция катализатора полимеризации') иллюстрируется в виде композиции катализатора полимеризации, включающей, по меньшей мере, один *40* комплекс, выбранный из группы, состоящей из: металлоценового комплекса, представленного следующей общей формулой (I); металлоценового комплекса, представленного следующей общей формулой (II); и катионного полуметаллоценового комплекса, представленного следующей общей формулой (III):

Формула I



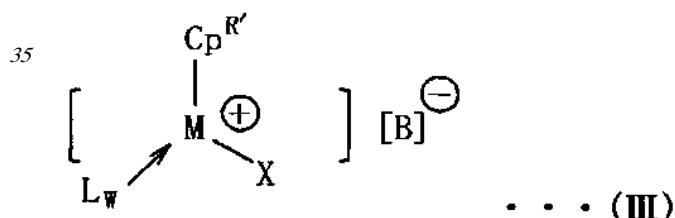
(в формуле (I), М представляет лантанид, скандий или иттрий, Cp^R каждый независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу; R^a -R_f каждый независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, имеющую 1-3 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание Льюиса; и w представляет собой целое число 0-3);

Формула 2



(в формуле (II), М представляет лантанид, скандий или иттрий, Cp^R каждый независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу; X' представляет собой атом водорода, атом галогена, алcoxигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, L представляет собой нейтральное основание Льюиса; и w представляет собой целое число от 0-3); и

Формула 3



40 (в формуле (III), М представляет лантанид, скандий или иттрий, Cp^R' каждый независимо представляет собой незамещенный или замещенный цикlopентадиенил, инденил, флуоренил; X представляет собой атом водорода, атом галогена, алcoxигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, L представляет собой нейтральное основание Льюиса; w представляет собой целое число 0-3, и $[B]^-$ представляет некоординирующий анион).

Первая композиция катализатора полимеризации может дополнительно включать

другой компонент, такой как сокатализатор, который содержится в общей композиции катализатора полимеризации, включающей металлоценовый комплекс. В описании металлоценовый комплекс является комплексным соединением, имеющим одну или

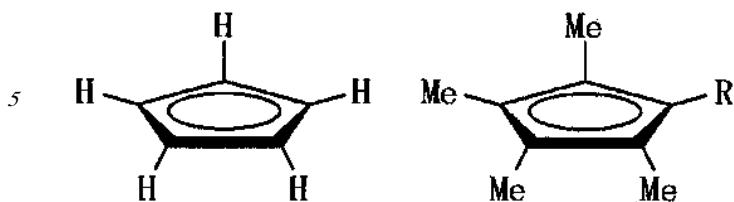
5 несколько циклопентадиенильных групп или производных циклопентадиенильных групп, связанных с центральным металлом. В частности, металлоценовый комплекс может упоминаться как полуметаллоценовый комплекс, когда количество циклопентадиенильных групп или ее производных, соединенных с центральным металлом, является единицей.

В системе полимеризации, концентрация комплекса, содержащегося в первой 10 композиции катализатора полимеризации, предпочтительно составляет 0,1-0,0001 моль/л.

В металлоценовом комплексе, представленном выше общими формулами (I) и (II), Cp^R в формулах представляет незамещенную или замещенную инденильную группу. 15 Cp^R , имеющий инденильное кольцо, в качестве основы структуры может быть представлен $C_9H_{7-x}R_x$ или $C_9H_{11-x}R_x$. В описании x представляет целое число 0-7 или 0-11. Каждый R независимо предпочтительно означает гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно имеет 1-20 атомов углерода, более предпочтительно 1-10 атомов углерода и наиболее предпочтительно 20 1-8 атомов углерода. Предпочтительные конкретные примеры гидрокарбильной группы включают металльную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. С другой стороны, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станил (Sn) и силил (Si). Кроме того, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая подобна вышеописанной 25 гидрокарбильной группе. Конкретные примеры металлоидной группы включают триметилсилильную группу. Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 2-фенилинденильную, 2-метилинденильную и 1-метил-2-фенилинденильную группу. Два Cp^R в общих формулах (I) и (II) могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

30 В полуметаллоценовом катионном комплексе, представленном общей формулой (III), $Cp^{R'}$ в формулах представляет замещенный или незамещенный циклопентадиенил, инденил или флуоренил, причем замещенный или незамещенный инденил является предпочтительным. $Cp^{R'}$ с циклопентадиенильным кольцом в качестве основы структуры 35 представлен $C_5H_{5-X}R_X$. В описании X представляет целое число 0-5. Кроме того, каждый R независимо предпочтительно представляет гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно имеет 1-20 атомов углерода, более предпочтительно 1-10 атомов углерода и наиболее предпочтительно 1-8 атомов углерода. Предпочтительные конкретные примеры гидрокарбильной группы включают металльную группу, этильную группу, пропильную группу, фенильную группу 40 и бензильную группу. Примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станил (Sn) и силил (Si)* (металлоиды в данном случае германий, олово и кремний, но не указанные радикалы). Кроме того, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая подобна вышеописанной гидрокарбильной группе. 45 Конкретные примеры металлоидной группы включают триметилсилильную группу. $Cp^{R'}$, имеющий циклопентадиенильное кольцо в качестве основы структуры, специально проиллюстрирован следующим образом:

Формула 4



(В формуле R представляет атом водорода, металльную группу или этильную группу).

- 10 В общей формуле (III) $Cp^{R'}$, имеющий инденильное кольцо в качестве основы структуры, определяется также, как и $Cp^{R'}$ в общей формуле (I), и предпочтительные примеры включают те же, что и $Cp^{R'}$ общей формулы (I).

15 В общей формуле (III), $Cp^{R'}$, имеющий вышеуказанное флуоренильное кольцо в качестве основы структуры, может быть представлен $C_{13}H_{9-x}R_x$ или $C_{13}H_{17-x}R_x$. Здесь X представляет целое число 0-9 или 0-17. R независимо предпочтительно обозначает гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно имеет 1-20 атомов углерода, более предпочтительно 1-10 атомов углерода и наиболее предпочтительно 1-8 атомов углерода. Предпочтительные 20 конкретные примеры гидрокарбильной группы включают металльную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. С другой стороны, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станнил (Sn) и силил (Si). Кроме того, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая подобна вышеописанной гидрокарбильной группе. Конкретный пример 25 металлоидной группы включает триметилсилильную группу.

30 Центральный металл, представленный M в общих формулах (I), (II) и (III), представляет лантанид, скандий или иттрий. Лантаниды включают 15 элементов с атомными номерами 57-71 и могут быть любым из них. Предпочтительные примеры центрального металла, представленного M, включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим (Pr), гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

35 Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (I), включает силиламидный лиганд, представленный $[-N(SiR_3)_2]$. Группы, представленные R (R^a-R^f), в общей формуле (I) в силиламидном лиганде, каждая независимо представляют атом водорода или алкильную группу, имеющую 1-3 атомов углерода, и предпочтительно, по меньшей мере, один из R^a-R^f представляет атом водорода. Катализатор может быть легко синтезирован, когда, по меньшей мере, один из R^a-R^f является атомом водорода, и занимаемый объем вокруг кремния может быть снижен, чтобы тем самым обеспечить простое введение несопряженного олефина. Для этой же цели более предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, один из R^a-R^f являлся атомом водорода, и, по меньшей мере, один из являлся атомом водорода. Предпочтительной алкильной группой является метильная группа.

40 Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (II), включает силильный лиганд, представленный $[-SiX'_3]$. X' в силильном лиганде, представленном $[-SiX'_3]$, является группой, определенной также, как и X в общей формуле (III), описанной ниже, и предпочтительные примеры включают те же, что и для X в общей формуле (III).

45 В общей формуле (III), X представляет группу, выбранную из группы, состоящей из

атома водорода, атома галогена, алcoxи группы, тиолатной группы, амидной группы, силильной группы и гидрокарбильной группы, содержащей 1-20 атомов углерода. В общей формуле (III), алcoxи группа, представленная X, может быть любой алифатической алcoxи группой, такой как метокси группа, этокси группа, пропокси

- 5 группа, n-бутокси группа, изобутоокси группа, втор-бутоокси группа и трет-бутоокси группа; и арилоксидной группой (ароматические алcoxи группы), такие как фенокси группа, 2,6-ди-трет-бутилфенокси группа, 2,6-дизопропилфенокси группа, 2,6-диеопентилфенокси группа, 2-трет-бутил-6-изопропилфенокси группа, 2-трет-бутил-6-неопентилфенокси группа и 2-изопропил-6-неопентилфенокси группы,

10 предпочтительной является 2,6-ди-трет-бутилфенокси группа.

В общей формуле (III) тиолатная группа, представленная X, может быть любой из: алифатических тиолатных групп, таких как тиометокси группа, тиоэтокси группа, тиопропокси группа, тио-n-бутокси группа, тиоизобутоокси группа, тио-втор-бутоокси

- 15 группа и тио-трет-бутоокси группа; и арилтиолатных групп, таких как тиофенокси группа, 2,6-ди-трет-бутилтиоферонокси группа, 2,6-дизопропилтиоферонокси группа, 2,6-диеопентилтиоферонокси группа, 2-трет-бутил-6-изопропилтиоферонокси группа, 2-трет-бутил-6-тионеопентилферонокси группа и 2,4,6-триизопропилтиоферонокси группа, предпочтительной является 2,4,6-

триизопропилтиоферонокси группа.

- 20 В общей формуле (III), амидная группа, представленная X, может быть любой из: алифатических амидных групп, таких как диметиламидная группа, диэтиламидная группа и дизопропиламидная группа; ариламидных групп, таких как фениламидная группа, 2,6-ди-трет-бутилфениламидная группа, 2,6-дизопропилфениламидная группа, 2,6-диеопентилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-изопропилфениламидная группа,
- 25 2-трет-бутил-6-неопентилфениламидная группа, 2-изопропил-6-неопентилфениламидная группа и 2,4,6-три-трет-бутилфениламидная группа; и бис-триалкилсиламидных групп, таких как бис-триметилсиламидная группа, предпочтительной является бис-триметилсиламидная группа.

В общей формуле (III) силильная группа, представленная X, может быть любой из

- 30 триалкилсилильной группой, трис(триметилсилил)силильной группы, бис(триметилсилил)метилсилильной группы, триметилсилил(диметил)силильной группы и триизопропилсилил(бистриметилсилил)силильной группы, предпочтительной является трис(триметилсилил)силильная группа.

В общей формуле (III) атом галогена, представленный X, может быть любым из

- 35 атома фтора, атома хлора, атома брома и атома йода, предпочтительными являются атом хлора и атом йода. Конкретные примеры гидрокарбильной группы, имеющей 1-20 атомов углерода, включают: линейные или разветвленные алифатические гидрокарбильные группы, такие как металлическая группа, этильная группа, n-пропильная группа, изопропильная группа, n-бутильная группа, изобутильная группа, втор-бутильная группа, трет-бутильная группа, неопентильная группа, гексильная группа и октальная группа; ароматические гидрокарбильные группы, такие как фенильная группа, толильная группа и нафтильная группа; аралкильные группы, такие как бензильная группа; гидрокарбильные группы, такие как триметилсилилметильная группа и бистриметилсилилметильная группа, каждый из которых содержит атом кремния, предпочтительными являются металлическая группа, этильная группа, изобутильная группа, триметилсилилметильная группа и т.п.
- 40
- 45

В общей формуле (III) предпочтительными в качестве X являются

бистриметилсиламидная группа и гидрокарбильная группа, содержащая 1-20 атомов

углерода.

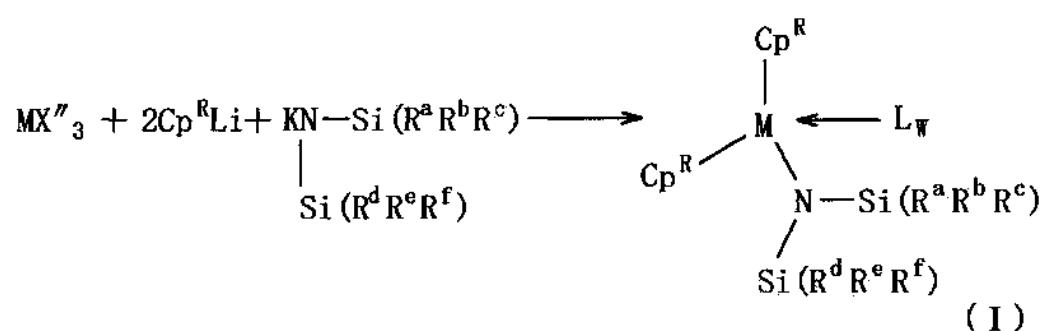
В общей формуле (III), примеры некоординирующего аниона, представленного $[B]^-$, включают анионы тетракоординированного бора. Примеры аниона тетракоординированного бора включают тетрафенилборат, тетракис(монофторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторметилфенил)борат, тетракис(тетрафторфенил)борат, тетракис(пентафторметилфенил)борат, тетракис(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифенил, пентафторметилфенил)борат, [трис(пентафторметилфенил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат, предпочтительным является тетракис(пентафторметилфенил)борат.

Металлоценовые комплексы, представленные общими формулами (I) и (II), и полуимиды оценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), могут включать 0-3, предпочтительно 0-1 нейтральных оснований Льюиса, представленных L. Примеры нейтрального основания Льюиса L включают тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, диметиланилин, trimetilfosfin, хлорид лития, нейтральные олефины и нейтральные диолефины. Когда в состав входит несколько нейтральных оснований Льюиса, представленных L, соответствующие L могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

Металлоценовые комплексы, представленные общими формулами (I)-(II), и полуимиды оценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), каждый из которых может присутствовать в виде мономера или в виде димера или мультимера, имеющего большее число мономеров.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (I), может быть получен, например, взаимодействием тригалогенидов лантанидов, скандия или иттрия в растворителе с солью инденила (например, соль калия или соль лития) и солью бис(триалкилсилил)амида (например, соль калия или соль лития). Температура реакции должна быть задана близкой к комнатной температуре и, таким образом, комплекс может быть приготовлен в мягких условиях. Кроме того, время реакции неограничено, но от нескольких часов до нескольких десятков часов. Реакционный растворитель конкретно не ограничен, предпочтительным является растворитель, который растворяет исходный материал и продукт реакции, и, например, может быть использован толуол. Далее описан пример реакции получения комплекса, представленного общей формулой (I):

Формула 5

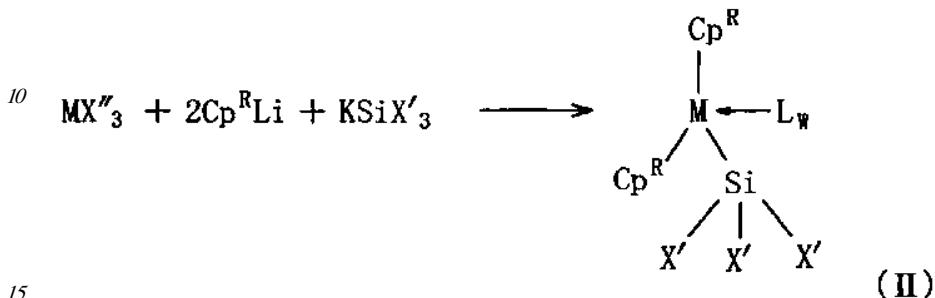


(В формуле (I) X'' представляет галогенид.)

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (II), может быть получен, например, взаимодействием тригалогенидов лантанидов, скандия или иттрия в растворителе с солью инденила (например, соль калия или соль лития) и солью силила (например, соль калия или соль лития). Температура реакции должна быть задана

близкой к комнатной температуре и, таким образом, комплекс может быть приготовлен в мягких условиях. Кроме того, время реакции неограничено, но от нескольких часов до нескольких десятков часов. Реакционный растворитель конкретно не ограничен, предпочтительным является растворитель, который растворяет исходный материал и 5 продукт реакции, и, например, может быть использован толуол. Далее описан пример реакции получения комплекса, представленного общей формулой (II):

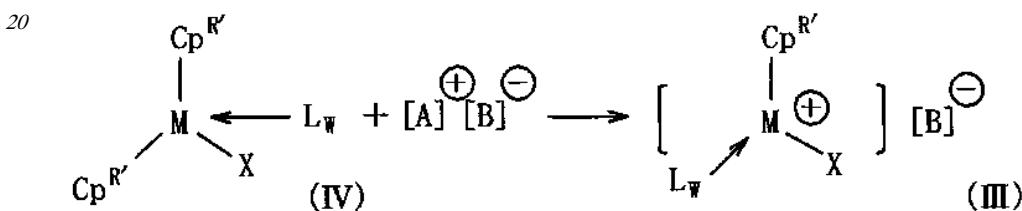
Формула 6



(В формуле (II) X' представляет галогенид.)

Полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), может быть получен, например, следующей реакцией:

Формула 7



В соединении, представленном общей формулой (IV): М представляет лантаниды, скандий или иттрий; Cp^R' независимо представляет незамещенный или замещенный циклопентадиенил, инденил или флуоренил; X представляет атом водорода, атом галогена, алcoxи группу, тиолятную группу, амидную группу, силильную группу или 30 гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода; L представляет нейтральное основание Льюиса; и w представляет целое число 0-3. Кроме того, в общей формуле $[\text{A}]^+ [\text{B}]^-$ представляет ионное соединение, $[\text{A}]^+$ представляет катион; и $[\text{B}]^-$ представляет некоординирующий анион.

35 Примеры катиона, представленного $[\text{A}]^+$, включают катион карбония, катион оксония, катион амина, катион фосфония, катион циклогептатриенила и катион ферроцения, содержащего переходный металл. Примеры катиона карбония включают катионы тризамещенного карбония, такие как катион трифенилкарбония и катион три (замещенный фенил)карбония. Конкретные примеры катиона три(замещенный фенил)карбония включают катион три(метилфенил)карбония. Примеры катиона амина включают: катионы триалкиламмония, такие как катион trimetilammonium, катион триэтиламмония, катион трипропиламмония и катион трибутиламмония; катионы N,N-диалкиланилиния, такие как катион N,N-диметиланилиния, катион N,N-диэтиланилиния и катион N,N-2,4,6-пентаметиланилиния; и катионы диалкиламмония, такие как катион дизопропиламмония и катион дициклокексиламмония. Примеры катиона фосфония включают катионы триарилфосфония, такие как катион трифенилфосфония, катион три(метилфенил)фосфония и катион три(диметилфенил). Среди этих катионов 40 предпочтительными являются катионы N,N-диалкиланилиния или катионы карбония, и катионы N,N-диалкиланилиния являются особенно предпочтительными.

В общей формуле $[A]^+[B]^-$, представляющее ионное соединение, используемое в вышеуказанной реакции, является соединением, полученным комбинацией любых вышеописанных некоординирующих анионов и любых вышеописанных катионов.

Предпочтительные примеры включают тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилина и тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония. Ионное соединение, представленное общей формулой $[A]^+[B]^-$, добавляют в количестве предпочтительно 0,1-10 молей и более предпочтительно около 1 моля на моль металлоценового комплекса. Когда полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), используют в реакции полимеризации, полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), может быть непосредственно введен в систему полимеризации или альтернативно соединение, представленное общей формулой (IV), а также ионное соединение, представленное общей формулой $[A]^+[B]^-$, могут быть введены отдельно в систему полимеризации, чтобы таким образом сформировать в реакционной системе полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III). Кроме того, полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), может быть сформирован в реакционной системе взаимодействием металлоценового комплекса, представленного общей формулой (I) или (II), и ионного соединения, представленного общей формулой $[A]^+[B]^-$.

Структуры металлоценового комплекса, представленного общей формулой (I) или (II), и полуметаллоценового катионного комплекса, представленного общей формулой (III), предпочтительно определяют с помощью рентгеноструктурной кристаллографии.

Сокатализатор, который может содержаться в первой композиции катализатора полимеризации, может быть произвольно выбран из компонентов, используемых в качестве сокатализатора относительно общей композиции катализатора полимеризации, содержащей металлоценовый комплекс. Предпочтительные примеры сокатализатора включают алюмоксаны, органические соединения алюминия и вышеуказанные ионные соединения. Эти сокатализаторы могут быть включены отдельно или в комбинации двух или большего числа.

Алюмоксан предпочтительно является алкилалюмоксаном. Примеры алкилалюмоксана включают метилалюмоксан (МАО) и модифицированные метилалюмоксаны. Кроме того, предпочтительные примеры модифицированного метилалюмоксана включают MMAO-3A (производства Tosoh Finechem Corporation).

Содержание алюмоксана в первой композиции катализатора полимеризации в виде отношения элементов (Al/M) элементарного алюминия Al алюмоксана к центральному металлу M в металлоценовом комплексе предпочтительно составляет около 10-1000, более предпочтительно около 100.

С другой стороны, предпочтительный пример органических соединений алюминия может включать органическое соединение алюминия, представленное общей формулой $AIR'R''$ (где R и R' каждый независимо представляют C_1-C_{10} гидрокарбильную группу или атом водорода и R'' представляет C_1-C_{10} гидрокарбильную группу). Примеры органического соединения алюминия включают: триалкилалюминий; диалкилалюминий хлорид; алкилалюминий дихлорид; и диалкилалюминия гидрид, предпочтительным является триалкилалюминий. Кроме того, примеры триалкилалюминия включают триэтилалюминий и триизобутилалюминий. Содержание органического соединения алюминия в первой композиции катализатора полимеризации предпочтительно

составляет 1-50 молей и более предпочтительно около 10 молей на моль металлоценового комплекса.

Кроме того, в первой композиции катализатора полимеризации металлоценовый комплекс, представленный общими формулами (I) и (II), и полуметаллоценовый комплекс, представленный общей формулой (III), может быть объединен с соответствующим сокатализатором, чтобы тем самым увеличить содержание цис-1,4-связей и молекулярной массы получаемого полимера.

Вторая композиция катализатора полимеризации

Далее описана вышеуказанная вторая композиция катализатора полимеризации

10 (далее также называемая "вторая композиция катализатора полимеризации").

Предпочтительный пример второй композиции катализатора полимеризации может включать:

композицию катализатора полимеризации, включающую:

компонент (A): соединение редкоземельного элемента или реагент соединения

15 редкоземельного элемента и основание Льюиса, без связи между редкоземельным элементом и углеродом; и

компонент (B), по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, состоящей из: ионного соединения (B-1), состоящего из некоординирующего аниона и катиона; алюмоксана (B-2); и, по меньшей мере, один тип галогенсодержащего соединения (B-20 3) из кислот Льюиса, комплексного соединения галогенида металла и основания Льюиса, и органического соединения, содержащее активный галоген.

Когда вторая композиция катализатора полимеризации содержит, по меньшей мере, один вид ионного соединения (B-1) и галогенсодержащее соединение (B-3), композиция катализатора полимеризации дополнительно содержит:

25 компонент (C): металлоорганическое соединение, представленное следующей общей формулой (X):



(В формуле (X), Y является металлом, выбранным из 1 группы, 2 группы, 12 группы

30 и 13 группы Периодической таблицы; R¹ и R² являются одинаковыми или различными гидрокарбильными группами, каждая из которых имеет 1-10 атомов углерода, или атомом водорода, и R является гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода, в которой R³ может быть таким же или отличным от вышеуказанных R¹ или

35 R², а равно 1 и b и с оба равны 0, когда Y является металлом, выбранным из 1 группы Периодической таблицы, а и b равны 1 и с равно 0, когда Y является металлом, выбранным из 2 группы и 12 группы Периодической таблицы, а, b и с все равны 1, когда Y является металлом, выбранным из 13 группы Периодической таблицы).

Ионное соединение (B-1) и галогенсодержащее соединение (B-3) не имеют атомов углерода, вводимого в компонент (A), и, таким образом, компонент (C) становится необходимым в качестве источника вводимого углерода в компонент (A). Здесь, композиция катализатора полимеризации еще может включать компонент (C), даже если композиция катализатора полимеризации включает алюмоксан (B-2). Кроме того, вышеуказанная вторая композиция катализатора полимеризации может дополнительно включать другой компонент, такой как сокатализатор, который содержится в катализитической композиции полимеризации на основе общего соединения редкоземельного элемента.

В системе полимеризации, концентрация компонента (A), содержащегося во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно составляет 0,1-0,0001 моль/

л.

Компонент (А), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, является соединением редкоземельного элемента или реагентом на основе соединения редкоземельного элемента и основанием Льюиса. Здесь соединение редкоземельного элемента или реагент на основе соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса не имеют прямой связи, образованной между редкоземельным элементом и углеродом. Когда соединение редкоземельного элемента или реагент на его основе не имеют прямой связи, образованной между редкоземельным элементом и углеродом, полученное соединение является стабильным и простым в обращении. Здесь соединение редкоземельного элемента относится к соединению, содержащему лантанид, скандий или иттрий, лантаниды включают элементы с атомными номерами 57-71 Периодической таблицы. Конкретные примеры лантанидов включают лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, голмий, эрбий, тулий, иттербий и лютей. Вышеуказанные примеры компонента (А) могут быть включены 10 отдельно или в комбинации двух или большего их числа.

Соединение редкоземельного элемента предпочтительно является солью или комплексным соединением двухвалентного или трехвалентного редкоземельного металла, и более предпочтительно соединением редкоземельного элемента, содержащим один или два вида лигантов, выбранных из атома водорода, атома галогена и остатка 20 органического соединения. Кроме того, соединение редкоземельного элемента или реагент на основе соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса представлены следующей общей формулой (XI) или (XII):



(В формуле (XI) или (XII), M^{11} представляет собой лантанид, скандий, или иттрий; X^{11} каждый независимо представляет атом водорода, атом галогена, аллокси группу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу, остаток альдегида, остаток кетона, остаток карбоновой кислоты, остаток трикарбоновой кислоты или остаток 30 фосфорного соединения; L^{11} представляет основание Льюиса и w представляет 0-3.)

Конкретные примеры группы (лиганды), формирующей связь с редкоземельным элементом соединения редкоземельного элемента, включают: атом водорода; алифатические аллокси группы, такие как метокси группа, этокси группа, пропокси 35 группа, *n*-бутокси группа, изобутокси группа, втор-бутокси группа и трет-бутокси группа; фенокси группу, 2,6-ди-трет-бутилфенокси группу, 2,6-дизопропилфенокси группу, 2,6-диеопентилфенокси группу, 2-трет-бутил-6-изопропилфенокси группу, 2-трет-бутил-6-неопентилфенокси группу и 2-изопропил-6-неопентилфенокси группу; алифатические тиолатные группы, такие как тиометокси группа, тиоэтокси группа, 40 тиопрокси группа, тио-*n*-бутокси группа, тиоизобутокси группа, тио-втор-бутокси группа и тио-трет-бутокси группа; арилтиолатные группы, такие как тиофенокси группа, 2,6-ди-трет-бутилтиофенокси группа, 2,6-дизопропилтиофенокси группа, 2,6-диеопентилтиофенокси группа, 2-трет-бутил-6-тионеопентилфенокси группа, 2-изопропил-6-тионеопентилфенокси группа и 45 2,4,6-триизопропилтиофенокси группа; алифатические амидные группы, такие как диметиламидная группа, диэтиламидная группа, дизопропиламидная группа; ариламидные группы, такие как фениламидная группа, 2,6-ди-трет-бутилфениламидная группа, 2,6-дизопропилфениламидная группа, 2,6-диеопентилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-изопропилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-неопентилфениламидная

группа, 2-изопропил-6-неопентилфениламидная группа и 2,4,6-трет-бутилфениламидная группа; бистриалкилсиламидные группы, такие как бис-триметилсиламидная группа; силильные группы, такие как триметилсилильная группа, трис(триметилсилил)силильная группа, бис(триметилсилил)метилсилильная группа, триметилсилил(диметил)силильная группа и триизопропилсилил(бистриметилсилил)силильная группа; атомы галогена, такие как атом фтора, атом хлора, атом брома и атом йода. Другие примеры могут включать: остатки альдегида, такого как салициловый альдегид, 2-гидрокси-1-нафталдегид и 2-гидрокси-3-нафтальдегид; остатки гидроксиленона, такие как 2'-гидроксиацетоферон, 2'-гидроксибутироферон и 2'-гидроксипропиофенон; остатки дикетона, такие как ацетилацетон, бензоилацетон, пропионилацетон, изобутил ацетон, валериалацетон и этилацетилацетон; остатки карбоновой кислоты, такой как изовалериановая кислота, каприловая кислота, октановая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, циклопентанкарбоновая кислота, 15 нафтеновая кислота, этилгексановая кислота, пивалиновая кислота, версатиковая кислота (торговое наименование продукта, изготовленного Shell Chemicals Japan Ltd., синтетическая кислота, состоящая из смеси изомеров C10 монокарбоновой кислоты), фенилуксусная кислота, бензойная кислота, 2-нафтеновая кислота, малеиновая кислота и янтарная кислота; остатки тиокарбоновых кислот, таких как гексантиовая кислота, 20 2,2-диметилбутантиовая кислота, декантиовая кислота и тиобензойная кислота; остатки сложного эфира фосфорной кислоты, такие как дибутилфосфорная кислота, дипентилфосфорная кислота, дигексилфосфорная кислота, дигептилфосфорная кислота, диоктилфосфорная кислота, (2-этилгексил)фосфорная кислота, бис(1-метилгептил)фосфорная кислота, дилаурилфосфорная кислота, диолеилфосфорная кислота, 25 дифенилфосфорная кислота, бис(р-нонилфенил)фосфорная кислота, бис(полиэтиленгликоль-р-нонилфенил)фосфорная кислота, (бутил)(2-этилгексил)фосфорная кислота, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфорная кислота и (2-этилгексил)(р-нонилфенил)фосфорная кислота; остатки эфира фосфоновой кислоты, такие как монобутиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир 30 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир фенилфосфоновой кислоты, моно-п-нонилфениловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир фосфоновой кислоты, моно-1-метилгептиловый эфир фосфоновой кислоты и моно-р-нонилфениловый эфир фосфоновой кислоты; остатки фосфиновой кислоты, такой как дибутилфосфиновая кислота, бис(2-этилгексил)фосфиновая кислота, 35 бис(1-метилгептил)фосфиновая кислота, дилаурилфосфиновая кислота, диолеилфосфиновая кислота, дифенилфосфиновая кислота, бис(р-нонилфенил)фосфиновая кислота, бутил(2-этилгексил)фосфиновая кислота, (2-этилгексил)(2-метилгексил)(1-метилгептил)фосфиновая кислота, (2-этилгексил)(р-нонилфенил)фосфиновая кислота, бутилфосфиновая кислота, 2-этилгексилфосфиновая кислота, 1-метилгептилфосфиновая кислота, олеилфосфиновая кислота, лаурилфосфиновая кислота, фенилфосфиновая кислота и р-нонилфенилфосфиновая кислота. Эти лиганды могут быть использованы по отдельности или в комбинации двух или нескольких из них.

Что касается компонента (A), используемого во втором композиции катализатора полимеризации, примеры основания Льюиса, взаимодействующие с соединением 45 редкоземельного элемента, могут включать: тетрагидрофуран; диэтиловый эфир; диметиланилин; триметилфосфин; хлорид лития, нейтральные олефины и нейтральные диолефины. Здесь, в случае, когда соединение редкоземельного элемента вступает в реакцию с несколькими основаниями Льюиса (в случае, когда w означает 2 или 3, в

формуле (XI) и (XII)), основания Льюиса L^{11} в каждой формуле могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

Компонент (B), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, является, по меньшей мере, одним соединением, выбранным из группы, состоящей из: ионного соединения (B-1); алюмоксана (B-2); и галогенсодержащего соединения (B-3). Общее содержание компонента (B) во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно составляет 0,1-50 моля на моль компонента (A).

Ионное соединение, представленное формулой (B-1), состоит из некоординирующего аниона и катиона и его пример включает: ионное соединение, которое реагирует с соединением редкоземельного элемента в качестве компонента (A), или с реагентом, полученным из основания Льюиса и соединением редкоземельного элемента формирования катионного соединения переходного металла. Здесь, примеры некоординирующего аниона включают: тетрафенилборат, тетракис(монофторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторметилфенил)борат, тетрафторфенил)борат, (пентафторметилфенил)борат, тетракис(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифенилпентафторметилфенил)борат, [трис(пентафторметилфенил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат. Между тем, примеры катиона могут включать катион карбония, катион оксония, катион аммония, катион фосфония, катион циклогептатриенила и катион ферроцения, содержащего переходный металл. Конкретные примеры катиона карбония включают катионы тризамещенного карбония, такие как катион трифенилкарбония и катион три(замещенный фенил)карбония, и более конкретные примеры катиона три(замещенный фенил)карбония включают катион три(метилфенил)карбония и катион три(диметилфенил)карбония. Примеры катиона аммония включают: катионы триалкиламмония, такие как катион триметиламмония, катион триэтиламмония, катион трипропиламмония и катион трибутиламмония (такой как катион три(*n*-бутил)аммония); катионы N,N-диалкиламина, такие как катион N,N-диметиламина, катион N,N-диэтиламина и катион N,N-2,4,6-пентаметиламина; и катионы диалкиламмония, такие как катион диизопропиламмония и катион дициклогексиламмония. Конкретные примеры катиона фосфония включают катионы триарилфосфония, такие как катион трифенилфосфония, катион три(метилфенил)фосфония и катион три(диметилфенил)фосфония. Таким образом, ионное соединение предпочтительно может быть соединением, полученным комбинацией любого из вышеописанных некоординирующих анионов и любого из вышеописанных катионов. Их конкретные примеры предпочтительно включают тетракис(пентафторметилфенил)борат N,N-диметиламина и тетракис(пентафторметилфенил)борат трифенилкарбония. Эти ионные соединения могут быть включены отдельно или в комбинации двух или нескольких из них. Содержание ионного соединения во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно составляет 0,1-10 молей и более предпочтительно около 1 моля на моль компонента (A).

Алюмоксан, представленный (B-2), является соединением, полученным взаимодействием органического соединения алюминия с катализатором конденсации, и его примеры включают: алюмоксан цепочечного типа или циклический алюмоксан, оба, имеющие повторяющееся звено, представленное общей формулой $(-Al(R')O-)$ (где R' представляет гидрокарбильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода, и может быть частично замещен атомом галогена и/или аллокси-группой, и степень полимеризации повторяющегося звена предпочтительно составляет по меньшей мере 5 более предпочтительно по меньшей мере 10). Здесь конкретные примеры R' включают

метальную группу, этильную группу, пропильную группу и изобутильную группу, предпочтительной является металльная группа. Кроме того, примеры органического соединения алюминия, используемого в качестве исходного материала алюмоксана, могут включать: триалкиалюминий, такой как триметилалюминий, триэтилалюминий, 5 триизобутилалюминий и т.п.; и их смеси, особенно предпочтительным является триметилалюминий. Например, алюмоксан, полученный с использованием в качестве исходного материала смеси триметилалюминия и трибутилалюминия, может быть соответствующим образом использован. Содержание алюмоксана во второй композиции катализатора полимеризации составляет предпочтительно около 10-1000 в пересчете 10 на отношение элементов (Al/M), алюминия Al алюмоксана к редкоземельному элементу M, образующему компонент (A).

Галогенсодержащее соединение, представленное формулой (В-3), включает, по меньшей мере, одно соединение из: кислоты Льюиса; комплексное соединение галогенида металла и основания Льюиса; и органического соединения, содержащего активный 15 галоген и способного вступать в реакцию, например, с соединением редкоземельного элемента в качестве компонента (A), или с реагентом, полученным из основания Льюиса и соединения редкоземельного элемента для формирования катионного соединения переходного металла, галогенированное соединение переходного металла, и соединение с дефицитом заряда центрального переходного металла. Содержание 20 галогенсодержащего соединения во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно составляет 1-5 молей на моль компонента (A).

Примеры кислоты Льюиса могут включать: борсодержащее галогенсодержащее соединение, такое как $B(C_6F_5)_3$ и алюминий-содержащее галогенсодержащее соединение, 25 такое как $Al(C_6F_5)_3$, и также может включать галогенсодержащее соединение, содержащее элемент III группы, IV группы, V группы, VI группы и VIII группы Периодической таблицы. Их предпочтительные примеры включают галогенид алюминия или металлоорганический галогенид. Предпочтительные примеры галогена включают хлор и бром. Конкретные примеры кислоты Льюиса включают: метилалюминий 30 дигромид; метилалюминий дихлорид; этилалюминий дигромид; этилалюминий дихлорид; бутилалюминий дигромид; бутилалюминий дихлорид; диметилалюминий бромид; диметилалюминий хлорид; диэтилалюминий бромид; диэтилалюминий хлорид; дигубиталюминий бромид; дигубиталюминий хлорид; метилалюминий сесквибромид; 35 метилалюминий сесквихлорид; этилалюминий сесквибромид; этилалюминий сесквихлорид; дихлорид дигубитолова; трибромид алюминия; трихлорид сурьмы; пентахлорид сурьмы; трихлорид фосфора; пентахлорид фосфора; тетрахлорид олова; 40 тетрахлорид титана; и гексахлорид вольфрама, особенно предпочтительными являются диэтилалюминий хлорид, этилалюминий сесквихлорид, этилалюминий дихлорид, диэтилалюминий бромид, этилалюминий сесквибромид и этилалюминий дигромид.

Предпочтительные примеры галогенида металла, образующего комплексное 45 соединение галогенида металла и основания Льюиса, включают: хлорид бериллия, бромид бериллия; йодид бериллия; хлорид магния; бромид магния; йодид магния; хлорид кальция; бромид кальция; йодид кальция; хлорид бария; бромид бария; йодид бария; хлорид цинка; бромид цинка; йодид цинка; хлорид кадмия; бромид кадмия; йодид кадмия; хлорид ртути; бромид ртути; йодид ртути; хлорид марганца; бромид марганца; йодид марганца; хлорид рения; бромид рения; йодид рений; хлорид меди; бромид меди; йодид меди; хлорид серебра; бромид серебра; йодид серебра; хлорид золота; йодид золота и бромид золота, более предпочтительными являются хлорид магния, хлорид кальция, хлорид бария, хлорид марганца, хлорид цинка и хлорид меди, особенно

предпочтительными являются хлорид магния, хлорид марганца, хлорид цинка и хлорид меди.

Предпочтительные примеры основания Льюиса, образующего комплексное соединение галогенида металла и основания Льюиса, включают: соединения фосфора; 5 карбонильное соединение; соединение азота; простой эфир; и спирт. Их конкретные примеры включают: трибутилфосфат; три-2-этилгексилфосфат; трифенилфосфат; трикрезилфосфат; триэтилфосфин; трибутилфосфин; трифенилфосфин; и диглицерилфосфат; ацетилацетон; бензоилацетон; пропионитрилацетон; валериалацетон; этилацетилацетон; метилацетоацетат; этилацетоацетат; фенилацетоацетат; 10 диметилмалонат; дифенилмалонат; уксусная кислота; октановая кислота; 2-этоксигексеновая кислота; олеиновая кислота; стеариновая кислота; бензойная кислота; нафтеновая кислота; версатиковая кислота; триэтиламин; N,N-диметилацетамид; тетрагидрофуран; дифениловый эфир; 2-этилгексиловый спирт; олеиловый спирт; стеариловый спирт; фенол; бензиловый спирт; 1-деканол и лауриловый спирт, более 15 предпочтительными являются три-2-этилгексилфосфат, трикрезилфосфат; ацетилацетон, 2-этилгексановая кислота, версатиковая кислота, 2-этилгексиловый спирт; 1-деканол и лауриловый спирт.

Основание Льюиса приводят во взаимодействие с галогенидом металла в соотношении 0,01-30 молей, предпочтительно 0,5-10 молей на 1 моль галогенида металла.

20 Использование реагента, полученного в результате реакции с основанием Льюиса, может уменьшить остаточное содержание металла в полимере.

Пример органического соединения, содержащего активный галоген, включает бензилхлорид.

Компонент (С), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, 25 является органическим соединением, представленным общей формулой (Х):



(в формуле (Х), Y является металлом, выбранным из 1 группы, 2 группы, 12 группы и 13 группы Периодической таблицы; R¹ и R² являются одинаковыми или различными 30 гидрокарбильными группами, каждая из которых имеет 1-10 атомов углерода, или атомом водорода; и R³ является гидрокарбильной группой, содержащей 1-10 атомов углерода, в которой R³ может быть таким же или отличным от вышеуказанных R¹ или R², а равно 1 и b и с оба равны 0, когда Y является металлом, выбранным из 1 группы 35 Периодической таблицы, а и b равны 1 и с равен 0, когда Y является металлом, выбранным из 2 группы и 12 группы Периодической таблицы, а, b, с все равны 1, когда Y является металлом, выбранным из 13 группы Периодической таблицы), и алюминийорганическое соединение предпочтительно представлено общей формулой (Ха):



(в формуле (Ха), R¹¹ и R¹² являются одинаковыми или различными гидрокарбильными 45 группами, каждая из которых имеет 1-10 атомов углерода, или атомом водорода; и R¹³ является гидрокарбильной группой с 1-10 атомами углерода, в которой R¹³ могут быть такими же или отличными от вышеуказанных R¹¹ или R¹²). Примеры алюминийорганического соединения общей формулы (Х) включают: trimetilaluminii, trietilaluminii, tri-n-propilaluminii, triisopropilaluminii, tri-n-

бутилалюминий, триизобутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, трифенилтитаналиюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий; гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-n-пропилалюминия, гидрид ди-n-бутилалюминия, гидрид дизобутилалюминия, гидрид дигексилалюминия, гидрид дизогексилалюминия, гидрид диоктилалюминия, гидрид диизооктилалюминия; дигидрид этилалюминия, дигидрид n-пропилалюминия, дигидрид изобутилалюминия, предпочтительными являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, гидрид диэтилалюминия и гидрид дизобутилалюминия. Алюминийорганические соединения в качестве компонента (С) могут быть включены отдельно или в комбинации из двух или более. Содержание алюминийорганического соединения во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно составляет 1-50 молей и более предпочтительно примерно 10 молей на моль компонента (А).

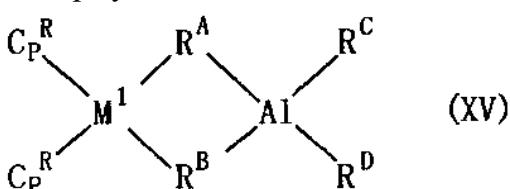
Далее, приведено описание структуры и характеристик соединений, которые входят в качестве катализатора полимеризации, во вторую композицию катализатора. Примеры катализатора полимеризации включают композитный катализатор на основе металлоцена для использования в полимеризации, которые представлены следующей формулой (А):



(в формуле (А), R каждый независимо представляет незамещенной или замещенной инденильную группу, R координирует M; M является лантанидом, скандием или иттрием; X каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, X является μ -координирован M и Q, Q представляет элемент 13 группы Периодической таблице, Y, каждый независимо, представляет гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, или атом водорода, Y координирован Q, a и b, каждый равен 2).

Предпочтительный пример композитного катализатора на основе металлоцена включает композитный катализатор на основе металлоцена, представленного следующей общей формулой (XV):

Формула 8



(В формуле (XV), M¹ представляет лантанид, скандий или иттрий, Cp^R каждый независимо представляет незамещенную или замещенную инденильную группу; R^A-R^B каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, R^A-R^B μ -координирован M¹ и Al, и R^C и R^D каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, или атом водорода).

Сополимер может быть получен с использованием этих композитных катализаторов на основе металлоцена. Кроме того, использование этих композитных катализаторов на основе металлоцена, таких как композитный катализатор на основе алюминия, например, может уменьшить или исключить количество алкилалюминия, который используется на стадии синтеза сополимера. В то же время, использование обычной катализитической системы требует большое количество алкилалюминия, который используется для синтеза сополимера. Например, в традиционной катализитической системе требуется алкилалюминия, по меньшей мере, 10 эквивалентов по отношению

к металлическому катализатору, в то время как композитное соединение на основе металлоцена настоящего изобретения может давать превосходный катализический эффект за счет добавления всего около 5 эквивалентов алкилалюминия. μ -Координация относится к координации, которая формирует сшитую структуру.

5 В композитном катализаторе на основе металлоцена, металл, представленный М в формуле (А), является лантанидом, скандием или иттрием. Лантаниды включают 15 элементов с атомными номерами 57-71, и могут быть любым из них. Предпочтительные примеры металла, представленного М, включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим (Pr), гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

10 В формуле (А), R каждый независимо представляет незамещенный или замещенный инденил, R координирует металл M. Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 1,2,3- trimetiliинденильную группу, гептаметилинденильную группу, и 1,2,4,5,6,7-gексаметилинденильную группу.

В формуле (А), Q представляет элемент 13 группы Периодической таблицы.

15 Конкретные примеры включают: бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

В формуле (А), X независимо представляет гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, X μ -координирует M и Q. Здесь, примеры гидрокарбильной группы, имеющей 1-20 атомов углерода, включают: металльную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, 20 гептильную группу, октальную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу. Здесь μ -координация относится к типу координации, формирующей сшитую структуру.

25 В формуле (А), Y каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, содержащую 1-20 атомов углерода, или атом водорода, Y координирует Q. Здесь примеры гидрокарбильной группы, имеющей 1-20 атомов углерода, включают металльную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октальную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, 30 пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

35 В формуле (XV), металл, представленный M¹, является лантанидом, скандием или иттрием. Лантаниды включают 15 элементов с атомными номерами 57-71 и могут быть любым из них. Предпочтительные примеры металла, представленного M¹, включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим (Pr), гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

40 В формуле (XV) Cp^R представляет незамещенный или замещенный инденил. Cp^R, имеющий инденильное кольцо, в качестве основной структуры может быть представлен C₉H_{7-x}R_x или C₉H_{11-x}R_x. Здесь X представляет целое число 0-7 или 0-11, R каждый независимо предпочтительно обозначает гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно имеет 1-20 атомов углерода, более предпочтительно 1-10 атомов углерода и наиболее предпочтительно 1-8 атомов углерода. Конкретные примеры гидрокарбильной группы соответственно включают металльную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. Между тем, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станнил (Sn) и силил (Si). Кроме того, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая подобна вышеописанной гидрокарбильной группе. Конкретным

примером металлоидной группы является триметилсилильная группа.

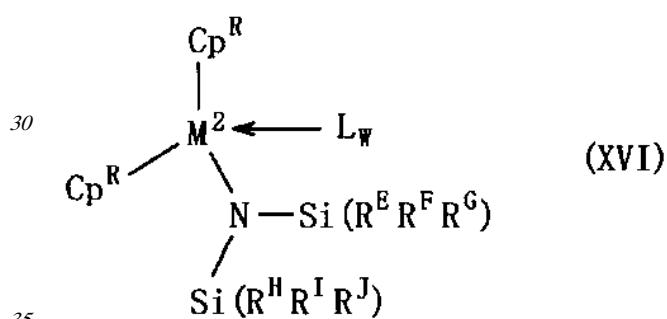
Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 2-фенилинденильную и 2-метилинденильную группу. Два Cp^R в формуле (XV) могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

В формуле (XV), R^A и R^B каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, R^A и R^B μ -координированы M¹ и Al. Здесь примеры гидрокарбильной группы, имеющей 1-20 атомов углерода, включают: металльную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октальную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу. Здесь μ -координация относится к типу координации, формирующей сшитую структуру.

В формуле (XV), R^C и R^D каждый независимо представляет гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, или атом водорода. Здесь примеры гидрокарбильной группы, имеющей 1-20 атомов углерода, включают: металльную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октальную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

Композитный катализатор на основе металлоцена может быть получен, например, взаимодействием с алюминийорганическим соединением, представленным AlR^KR^LR^M в растворителе металлоценового комплекса, представленного следующей формулой (XVI):

Формула 9



(в формуле (XVI), M представляет лантанид, скандий или иттрий, Cp^R каждый независимо представляет незамещенную или замещенную инденильную группу; R^B-R^J независимо представляют атом водорода или алкильную группу, имеющую 1-3 атомов углерода; L представляет нейтральное основание Льюиса; и w представляет целое число 0-3). Реакцию можно проводить при температуре, близкой к комнатной температуре, и таким образом композитный катализатор на основе металлоцена может быть получен в мягких условиях. Время реакции неограничено и может составлять от около нескольких часов до нескольких десятков часов. Используемый в реакции растворитель конкретно не ограничен, и предпочтительно может быть использован любой растворитель, включая, например, толуол и гексан, которые способны растворять исходный материал и продукт. Структура композитного катализатора на основе металлоцена предпочтительно может быть определена с помощью ¹H-ЯМР и рентгеноструктурной

криystallographii.

В металлоценовом комплексе, представленном формулой (XVI), Cp^R представляет незамещенный или замещенный инденил или замещенную инденильную группу и является такой же, как Cp^R , определенный в формуле (XV). Кроме того, металл, представленный M, в формуле (XVI) является лантанидом, скандием или иттрием и является тем же металлом, что представлен M¹ в формуле (XV).

Металлоценовый комплекс, представленный формулой (XVI), включает

силиламидный лиганд, представленный $[-N(SiR_3)_2]$. Группы, представленные R (R^E-R^J), в силиламидном лиганде, каждые, независимо представляют атом водорода или алкильную группу, имеющую 1-3 атомов углерода, и предпочтительно, по меньшей мере, один из R^E-R^J представляет атом водорода. Катализатор легко может быть синтезирован, по меньшей мере, с одним из R^E-R^J , представляющим атом водорода.

Кроме того, металльная группа является предпочтительной в качестве алкильной группы.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (XVI), дополнительно включает 0-3, предпочтительно 0-1 нейтральных оснований Льюиса, представленных L. Примеры нейтрального основания Льюиса L включают тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, диметиламилин, trimetilfosfin, хлорид лития, нейтральные олефины и нейтральные диолефины. Когда несколько нейтральных оснований Льюиса, представленных L, включены в комплексе, соответствующие L могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (XVI), может присутствовать в виде мономера или в виде димера или мультимера, имеющего большее число мономеров.

Между тем, алюминийорганическое соединение, используемое для получения композитного катализатора на основе металлоцена, представлено $AlR^K R^L R^M$, где R^K и R^L каждый независимо представляют одновалентную гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, или атом водорода, и R^M представляет одновалентную гидрокарбильную группу, имеющую 1-20 атомов углерода, в которой R^M может быть одинаковым с или отличным от вышеописанных R^K и R^L. Примеры одновалентной гидрокарбильной группы, имеющей от 1-20 атомов углерода, включают: металльную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октальную группу, децильную группу, додецильную группу, тридекильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

Конкретные примеры алюминийорганического соединения включают

40 триметилалюминий, триэтилалюминий, три-n-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-n-бутилалюминий, триизобутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминия, гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-n-пропилалюминия, гидрид ди-n-бутилалюминия, гидрид дизобутилалюминия, гидрид дигексилалюминия, гидрид 45 дизогексилалюминия, гидрид диоктилалюминия, гидрид дизооктилалюминия, дигидрид этилалюминия, дигидрид n-пропилалюминия и дигидрид изобутилалюминия, предпочтительными являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, гидрид диэтилалюминия и гидрид дизобутилалюминия. Эти алюминийорганические соединения

могут быть включены отдельно или в комбинации из двух или более. Содержание алюминийорганического соединения, используемого для получения композитного катализатора на основе металлоцена, предпочтительно составляет 1-50 молей и более предпочтительно около 10 молей на соль металлоценового комплекса.

⁵ Третья композиция катализатора полимеризации

Вышеуказанная третья композиция катализатора полимеризации (далее также упоминается как 'третья композиция катализатора полимеризации') характеризуется включением композитного катализатора на основе металлоцена и аниона бора и предпочтительно может дополнительно включать другой компонент, такой как ¹⁰ сокатализатор, который входит в общую композицию катализатора, содержащую катализатор на основе металлоцена. Здесь третья композиция катализатора полимеризации также называется двухкомпонентным катализатором, который включает композитный катализатор на основе металлоцена и анион бора. Третья композиция катализатора полимеризации дополнительно содержит анион бора аналогично ¹⁵ композитному катализатору на основе металлоцена, что позволяет произвольно контролировать содержание каждого компонента мономера в сополимере.

В третьей композиции катализатора полимеризации конкретный пример аниона бора, формирующего двухкомпонентный катализатор, включает анион четырехкоординированного бора. Их примеры могут включать: тетрафенилборат,

²⁰ тетракис(монофторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторменил)борат, тетракис(тетрафторфенил)борат, (пентафторменил)борат, тетракис(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифторметилфенил)борат, [трис(пентафторменил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат, предпочтительным является тетракис(пентафторменил)борат.

²⁵ Анион бора может быть использован в качестве ионного соединения, связанного с катионом. Примеры катиона включают катион карбония, катион оксония, катион аммония, катион амина, катион фосфония, катион циклогептатриенила и катион ферроцения, содержащего переходный металл. Примеры катиона карбония включают катионы тризамещенного карбония, такие как катион трифенилкарбония и катион три

³⁰ (замещенный фенил)карбония, и более конкретно пример катиона три(замещенный фенил)карбония включает катион три(метилфенил)карбония. Примеры катиона амина включают: катионы триалкиламмония, такие как катион trimetilammonium, катион триэтиламмония, катион трипропиламмония и катион трибутиламмония; катионы N,N-диалкиланилиния, такие как катион N,N-диметиланилиния, катион N,N-диэтиланилиния

³⁵ и катион N,N-2,4,6-пентаметиланилиния; и катионы диалкиламмония, такие как катион диизопропиламмония и катион дициклогексиламмония. Конкретные примеры катиона фосфония включают катионы триарилфосфония, такие как катион трифенилфосфония, катион три(метилфенил)фосфония и катион три(диметилфенил)фосфония. Из этих катионов, катионы N,N-диалкиланилиния или карбониевые катионы являются

⁴⁰ предпочтительными и катионы N,N-диалкиланилиния являются особенно предпочтительными. Таким образом, предпочтительные примеры ионного соединения включают тетракис(пентафторменил)борат N,N-диметиланилиния и тетракис(пентафторменил)борат трифенилкарбония. Ионное соединение, включающее анион бора и катион, может предпочтительно быть добавлено до содержания 0,1-10 молей и ⁴⁵ более предпочтительно около 1 моля на моль композитного катализатора на основе металлоцена.

Здесь, в третьей композиции катализатора полимеризации необходимо использовать композитный катализатор на основе металлоцена и анион бора. Однако присутствие

аниона бора в реакционной системе для реакции металлоценового катализатора, представленного формулой (XVI), с алюминийорганическим соединением не позволяет синтезировать композитный катализатор на основе металлоцена, представленный формулой (XV). Таким образом, при получении третьей композиции катализатора

5 полимеризации композитного катализатора на основе металлоцена должен быть синтезирован заранее и синтезированный таким образом композитный катализатор на основе металлоцена должен быть выделен и очищен перед объединением с анионом бора.

Предпочтительные примеры сокатализатора, которые могут присутствовать в

10 третьей композиции катализатора полимеризации, могут включать

алюминийорганическое соединение, представленное $\text{AlR}^K\text{R}^L\text{R}^M$, и также алюмоксаны. Алюмоксан предпочтительно является алкилалюмоксаном. Примеры алкилалюмоксана включают метилалюмоксан (МАО) и модифицированные метилалюмоксаны. Кроме 15 того, предпочтительные примеры модифицированного метилалюмоксана включают MMAO-3A (производства Tosoh Finechem Corporation). Эти примеры алюмоксана могут присутствовать отдельно или в комбинации двух или нескольких их типов.

Процесс полимеризации

При использовании вышеописанных катализатора полимеризации или композиции 20 катализатора полимеризации, описанной выше в получении сополимера на основе несопряженного олефина, который должен содержаться в композиции резиновой смеси согласно настоящему изобретению, сополимер может быть изготовлен подобным же образом обычным способом получения сополимера реакцией полимеризации с использованием катализа полимеризации координированными ионами. Здесь, в случае 25 осуществления способа получения сополимера настоящего изобретения с использованием композиции катализатора полимеризации, способ может быть осуществлен любым из следующих способов. То есть, например, (1), компоненты, образующие композицию катализатора полимеризации, могут быть введены в реакционную систему полимеризации по отдельности, включающую в качестве мономеров несопряженный олефин и сопряженное диеновое соединение, чтобы таким 30 образом получить композицию катализатора полимеризации в реакционной системе, или (2) композиция катализатора полимеризации, приготовленная предварительно, может быть введена в реакционную систему полимеризации. Кроме того, способ (2) также включает приготовление металлоценового комплекса (активные частицы), активированного с помощью сокатализатора. Количество металлоценового комплекса, 35 который должен присутствовать в композиции катализатора полимеризации, предпочтительно задается равным 0,0001-0,01 моля на моль общего количества несопряженного олефина и сопряженного диенового соединения.

Кроме того, в способе изготовления сополимера может быть использован агент, обрывающий цепь, такой как этанол и изопропанол, чтобы остановить полимеризацию.

40 Кроме того, реакция полимеризации предпочтительно может быть выполнена в атмосфере инертного газа, предпочтительно в атмосфере азота или аргона. Температура полимеризации реакции полимеризации конкретно не ограничена, и предпочтительно находится в диапазоне, например, -100-200°C, и также может быть установлена близкой к комнатной температуре. Повышение температуры полимеризации может снизить 1,4-45 цис-селективность в реакции полимеризации. Реакцию полимеризации предпочтительно осуществляют под давлением в диапазоне 0,1-10 МПа, чтобы в достаточной степени ввести в систему полимеризации сопряженное диеновое соединение и несопряженный олефин. Кроме того, время реакции полимеризации конкретно не ограничено и

предпочтительно может быть в диапазоне, например, от 1 секунды до 10 дней, которое может быть выбрано соответствующим образом в зависимости от условий, таких как тип полимеризуемых мономеров подлежащего, тип катализатора и температура полимеризации.

⁵ Кроме того, при полимеризации несопряженного олефина и сопряженного диенового соединения, концентрация сопряженного диенового соединения (моль/л) и концентрация несопряженного олефина (моль/л) в начале сополимеризации предпочтительно удовлетворяют следующему соотношению:

концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового

¹⁰ соединения $\geq 1,0$;

более предпочтительно удовлетворяют следующему соотношению:

концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового соединения $\geq 1,3$; и

наиболее предпочтительно удовлетворяют следующему соотношению:

¹⁵ концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового соединения $\geq 1,7$.

Отношение концентрации несопряженного олефина к концентрации сопряженного диенового соединения задается равным, по меньшей мере, 1, чтобы тем самым эффективно ввести несопряженный олефин в реакционную смесь.

²⁰ - Полимер на основе сопряженного диена

Каучуковый компонент, входящий в состав виброизоляционной резиновой смеси настоящего изобретения, предпочтительно может включать полимер на основе сопряженного диена, так как это может улучшить трещиностойкость.

²⁵ Полимер на основе сопряженного диена относится к сополимеру (полимер), в котором отсутствует несопряженный олефин в виде мономерного звена компонента (часть сополимера). Здесь, стирол исключен из списка несопряженных олефинов.

Тип полимера на основе сопряженного диена конкретно не ограничен и может быть выбран соответствующим образом в зависимости от предполагаемого использования. Его примеры включают: натуральный каучук (NR), различные типы полибутадиенового каучука (BR), синтетический изопреновый каучук (IR), различные типы стирол-бутадиенового сополимерного каучука (SBR), этилен-пропиленовый каучук (EPR), стирол-изопреновый сополимерный каучук, изопрен-изопрен-бутадиеновый сополимерный каучук, изопрен-бутадиеновый сополимерный каучук, акрилонитрил-бутадиен-стирольный каучук (NBR) и полихлоропрен. Приведенные выше примеры полимера на основе сопряженного диена могут быть использованы отдельно или в комбинации двух или более его типов.

³⁵ Из тех, натуральный каучук (NR) является подходящим, за счет высокой совместимости с сополимером сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин, с тем чтобы дополнительно улучшить атмосферостойкость и трещиностойкость.

⁴⁰ (Сера)

Виброизоляционная резиновая смесь настоящего изобретения содержит серу в количестве 0,6 части масс. на 100 частей масс. каучукового компонента. Сера служит вулканизатором резиновой смеси, чтобы тем самым обеспечить улучшение прочности.

Предпочтительно сера может присутствовать в количестве 0,6 части масс. или менее, ⁴⁵ предпочтительно 0,4 части масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

Содержанием серы более 0,6 частей масс. может ухудшить термостойкость. С точки зрения обеспечения прочности, нижний предел содержания серы предпочтительно может составлять 0,2 части масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

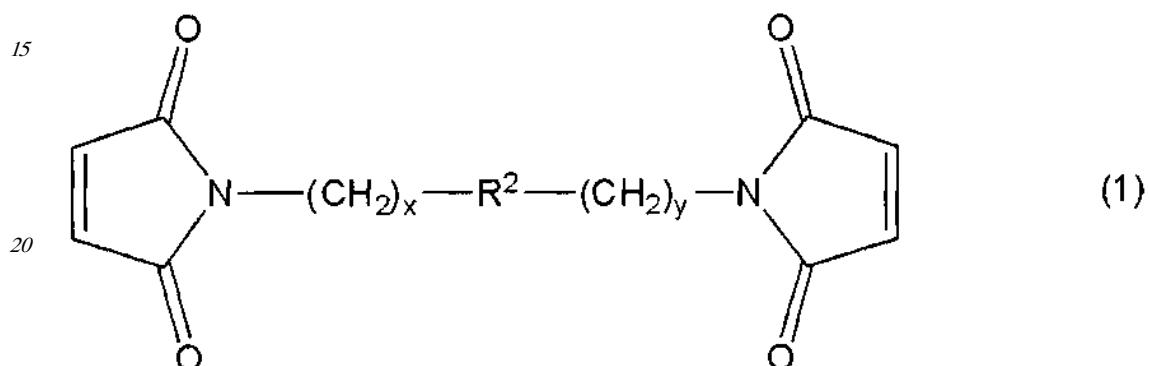
(Бисмалеимидное соединение)

Виброизоляционная резиновая смесь настоящего изобретения содержит бисмалеимидные соединения в количестве 1-5 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

Бисмалеимидные соединения служат в качестве сосшивающих агентов, а также способны развивать реакцию вулканизации в каучуке при использовании в сочетании с серой, чтобы тем самым подавить ухудшение основных физических свойств виброизоляционной резины.

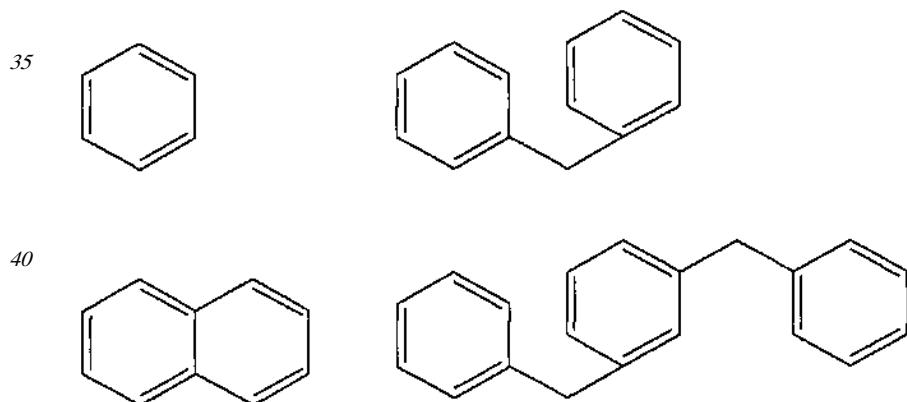
Примеры бисмалеимидных соединений конкретно не ограничены и могут быть использованы любые из тех, которые широко известны. В соответствии с настоящим изобретением бисмалеимидные соединения, представленные следующей структурной формулой, могут быть соответствующим образом использованы:

Формула 10



В вышеуказанной формуле, X и Y каждый независимо представляет целое число 0-25, 20, и более предпочтительно целое число 0-10. Кроме того, R² представляет ароматическую группу с 5-18 атомами углерода, или ароматическую группу, включающую алкильную группу с 7-24 атомами углерода. В частности, примером может быть ароматическая группа следующей конфигурации. В структуре, показанной на ниже, две атомные связи не показаны. Однако в следующих структурах двухвалентная группа образована двумя атомными связями от двух атомов углерода, выбранных произвольно:

Формула 11



Конкретные примеры бисмалеимидного соединения, представленного вышеуказанной структурной формулой, включают: N,N'-о-фениленбисмалеимид, N,N'-m-фениленбисмалеимид, N,N'-p-фениленбисмалеимид, N,N'-(4,4-дифенилметандиизоцианат) бисмалеимид, 2,2-бис[4-(4-малеимидфенокси)фенил]пропан и бис(3-этил-5-метил-4-малеимидфенил)метан. В настоящем изобретении могут быть соответствующим образом

использованы N,N'-м-фениленбисмалеимид и N,N'-(4,4-дифенилметандиизоцианат) бисмалеимид.

Вышеуказанные примеры бисмалеимидного соединения могут быть использованы по отдельности или в комбинации из двух или более их типов. Их содержание должно 5 составлять 1-5 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента. Содержание бисмалеимидного соединения ниже 1 части масс. приводит к ухудшению физических свойств, в то время как содержание, превышающее 5 частей масс. увеличивает плотность сшивки резины, что может привести к ухудшению физических свойств и долговечности.

(Другие компоненты)

10 Виброизоляционная резиновая смесь настоящего изобретения может дополнительно содержать масло.

Примеры масла конкретно не ограничены и могут быть использованы любые из широко известных. Конкретные примеры масла могут включать: технологические масла, такие как ароматическое нефтяное масло, нафтеноное масло и парафиновое 15 масло; растительные масла, такие как кокосовое масло; синтетические масла, такие как алкилбензольное масло; и касторовое масло. Эти примеры масел могут быть использованы по отдельности или в комбинации из двух или более их типов.

Кроме того, резиновая композиция настоящего изобретению может содержать газовую сажу в качестве наполнителя. Примеры газовой сажи не имеют особых 20 ограничений и может быть использована любая из широко известных в качестве газовой сажи. Конкретные примеры могут включать: PBCN, GPF, FEF, FT, MT, и в настоящем изобретении может быть использована соответствующим образом FEF. Эти примеры газовой сажи могут быть использованы отдельно или в комбинации двух или более их типов.

25 Кроме того, с точки зрения достижения низкого отношения динамического к статическому модулю в резине, газовая сажа предпочтительно может иметь поглощение йода 10-70 г/кг и маслопемкость DBT 25-180 мл/100 г.

Здесь газовая сажа может быть введена в количестве 10-80 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента для достижения низкого отношения динамического 30 модуля к статическому модулю.

Также в качестве наполнителя может быть введен диоксид кремния, и силикагель с удельной площадью поверхности по поглощению азота (рассчитанной по методу БЭТ) 35 70-230 м²/г, соответственно могут быть использованы для достижения низкого отношения динамического модуля к статическому модулю. Используемый диоксид кремния предпочтительно может быть введен в количестве 10-80 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

В соответствии с настоящим изобретением с целью ускорения вулканизации может быть введен ускоритель вулканизации, такой как оксид цинка (ZnO) или жирная кислота. Примером жирной кислоты может быть любая насыщенная или ненасыщенная жирная 40 кислота, с прямой цепью или разветвленной цепью, жирная кислота без особых ограничений в отношении числа атомов углерода. Конкретные ее примеры могут включать жирную кислоту, имеющую 1-30 атомов углерода, предпочтительно 15-30 атомов углерода, в частности циклогексановую кислоту (циклогексанкарбоновую 45 кислота), наftenовую кислоту, такую как алкилцикlopентанкарбоновую, имеющую боковую цепь, насыщенную жирную кислоту, такую как гексановая кислота, октановая кислота, декановая кислота (включая разветвленную карбоновую кислоту, такую как неодекановая кислота), додекановую кислоту, тетрадекановую кислоту, гексадекановую кислоту и октадекановую кислоту (стеариновая кислота), ненасыщенные жирные

кислоты, такие как метакриловая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, линоленовая кислота, и смоляную кислоту, такую как кислота канифоли, кислоты таллового масла и абиетиновая кислота. Эти примеры жирных кислот могут быть включены отдельно или в комбинации двух или более их типов. В настоящем

изобретении могут соответствующим образом использоваться оксид цинка и стеариновая кислота. Содержание добавки ускорителя вулканизации предпочтительно может составлять 1-15 частей масс., более предпочтительно 2-10 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

Резиновая композиция настоящего изобретения может содержать антиоксиданты.

Антиоксиданты не имеет особых ограничений и могут быть использованы любые из широко известных. Их примеры могут включать антиоксидант на основе фенола, антиоксидант на основе имидазола и антиоксидант на основе амина. Содержание антиоксидантов, как правило, составляет 0,5-10 частей масс., предпочтительно 1-5 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

При получении резиновой смеси настоящего изобретения отсутствуют конкретные ограничения способов компаундирования вышеуказанных компонентов и все материалы компонентов могут быть смешаны одновременно или могут быть смешаны в две стадии или три стадии. Для смешения могут быть использованы смесители, такие как валковый каландр, резиносмеситель и закрытый смеситель Бенбери. Кроме того, в случае формирования резиновой смеси в форме листа или форме ленты могут быть использованы широко известные формовочные машины, такие как экструдер и пресс-машины.

(Виброизоляционная резина, резиновая смесь)

Признаком виброизоляционной резины настоящего изобретения является использование вышеуказанной виброизоляционной резиновой смеси или вулканизированной виброизоляционной резиновой смеси.

Например, виброизоляционная резина может быть изготовлена формированием виброизоляционной резиновой смеси настоящего изобретения и затем вулканизацией. Вулканизация может быть выполнена в любых соответствующих условиях и проводится в течение 5-120 минут обычно при температуре 140-180°C, предпочтительно 150-170°C.

Виброизоляционная резина настоящего изобретения имеет превосходные основные физические свойства, низкое отношение динамического модуля к статическому модулю и термостойкость, с превосходными атмосферостойкостью и трещиностойкостью и может быть применена для использования в виброизоляционных деталях. Отсутствуют конкретные ограничения по применению виброизоляционных деталей, которые предпочтительно могут быть использованы в транспортных средствах с заметно высокими требованиями к характеристикам, особенно к виброизоляционным деталям автомобилей.

Примеры виброизоляционных деталей автомобилей могут включать: опору двигателя; гаситель крутильных колебаний; резиновую втулку; опору стойки; закрепленный бампер; вспомогательную резиновую деталь; опору детали; втулку стабилизатора; пневматическую подвеску; промежуточную опору карданного вала; резиновые детали карданного вала; виброизоляционный рычаг; вспомогательный гаситель; резину кузова самосвала; втулку маятникового рычага; втулку рулевой колонки; резину муфты сцепления; опору кузова; опору глушителя; динамический амортизатор и резиновые шланги. Среди них виброизоляционная резина особенно может подходить для использования в опоре двигателя. Кроме того, виброизоляционная резина подходит для использования в промежуточной опоре карданного вала, которая должна обладать

атмосферостойкостью.

Примеры

Далее настоящее изобретение описано со ссылкой на примеры. Однако настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается приведенными примерами.

5 Примеры 1-11 и сравнительные примеры 1-4

Компоненты таблицы 1 смешивают в соотношении, соответствующем компаундированию, показанного в ней, и смешивают для получения резиновой смеси, которая используется в качестве образцов.

Способ получения EBR, представленный в таблице 1, приведен ниже.

10 (Получение этилен-бутадиенового сополимера (EBR1))

160 мл раствора в толуоле добавляют в 400 мл стеклянный устойчивый к давлению реактор, который высушен в достаточной степени, и затем вводят этилен при 0,8 МПа. При этом, в перчаточном боксе в атмосфере азота в стеклянную емкость помещают 28,5 мкмоля бис(диметилсилил)амида бис(2-фенилинденил)гадолиния [(2-PhC₉H₆)₂GdN

15 (SiHMe₂)₂], 34,2 мкмоля тетракис(пентафторфенил)бората диметиланилиния

[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] и 1,43 ммоля гидрида диизобутилалюминия, которые растворяют в 8 мл толуола, для получения раствора катализатора. После этого раствор катализатора вынимают из перчаточного бокса и добавляют 28,2 мкмоль гадолиния к раствору мономера, в котором затем проводят полимеризацию при комнатной температуре в течение 5 минут. После этого 100 мл раствора в толуоле, содержащего 15,23 г (0,28 моля) 1,3-бутадиена, добавляют при одновременном снижении давления вводимого этилена со скоростью 0,2 МПа/мин и затем полимеризацию продолжают в течение еще 90 минут. После полимеризации 1 мл раствора в изопропаноле, содержащего 5% масс. 2,2'-метилен-бис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5), добавляют, чтобы остановить реакцию. Затем дополнительно добавляют большое количество метанола, чтобы выделить сополимер, и сополимер сушат в вакууме при 70°C для получения сополимера (EBR1, блок-сополимер). Выход полученного таким образом EBR1 составляет 12,50 г.

Полученный таким образом EBR1 характеризуют и анализируют следующим методом для исследования микроструктуры, содержания этилена, среднемассовой молекулярной массы (Mw), молекулярно-массового распределения (Mw/Mn), температуры плавления блочного полиэтилена EBR1 (пик температуры ДСК), структуры цепи. Результаты исследований приведены в таблице 2.

(Получение этилен-бутадиенового сополимера (EBR2))

100 мл раствора в толуоле добавляют в 400 мл стеклянный устойчивый к давлению реактор, который высушен в достаточной степени, и затем вводят этилен при 0,8 МПа. При этом, в перчаточном боксе в атмосфере азота в стеклянную емкость помещают 28,5 мкмоля бис(диметилсилил)амида бис(2-фенилинденил)гадолиния [(2-PhC₉H₆)₂GdN (SiHMe₂)₂], 34,2 мкмоля тетракис(пентафторфенил)бората диметиланилиния

[Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] и 1,43 ммоля гидрида диизобутилалюминия, которые растворяют в 8 мл толуола, для получения раствора катализатора. После этого раствор катализатора вынимают из перчаточного бокса и добавляют 28,2 мкмоль гадолиния к раствору мономера, в котором затем проводят полимеризацию при комнатной температуре в течение 5 минут. После этого 30 мл раствора в толуоле, содержащего 4,57 г (0,085 моля)

1,3-бутадиена, добавляют при одновременном снижении давления вводимого этилена со скоростью 0,2 МПа/мин и затем полимеризацию продолжают в течение еще 60 минут. Далее следующую операцию повторяют три раза в общей сложности: "давление этилена на входе вновь доводят до 0,8 МПа и полимеризацию проводят в течение 5 минут.

После чего добавляют 30 мл раствора в толуоле, содержащего 4,57 г (0,085 моль) 1,3-бутадиена, при одновременном снижении давления этилена на входе со скоростью 0,2 МПа/мин, после чего полимеризацию проводят в течение еще 60 минут". После полимеризации 1 мл раствора в изопропаноле, содержащего 5% масс. 2,2'-метилен-бис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5), добавляют, чтобы остановить реакцию. Затем дополнительно добавляют большое количество метанола, чтобы выделить сополимер, и сополимер сушат в вакууме при 70°C для получения сополимера (EBR2, мультиблок-сополимер). Выход полученного таким образом EBR2 составляет 14,00 г.

Полученный таким образом EBR2 характеризуют и анализируют следующим методом

10 для исследования микроструктуры, содержания этилена, среднемассовой молекулярной массы (M_w), молекулярно-массового распределения (M_w/M_n), температуры плавления блочного полиэтилена EBR1 (пик температуры ДСК), структуры цепи. Результаты исследований приведены в таблице 2.

(Получение этилен-бутадиенового сополимера (EBR3))

15 150 мл раствора в толуоле добавляют в 2 л реактор из нержавеющей стали, который высущен в достаточной степени, и затем вводят этилен при 0,8 МПа. При этом, в перчаточном боксе в атмосфере азота в стеклянную емкость помещают 14,5 мкмоля бис(диметилсилил)амида бис(2-фенилинденил)гадолиния $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$, 14,1 мкмоля тетракис(пентафтфорфенил)бората диметиланилиния $[\text{Me}_2\text{NHPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 20 и 0,87 ммоля гидрида дизобутилалюминия, которые растворяют в 5 мл толуола, для получения раствора катализатора. После этого раствор катализатора вынимают из перчаточного бокса и добавляют 14,1 мкмоль гадолиния к раствору мономера и проводят полимеризацию при 50°C в течение 5 минут. После этого, 20 мл толуольного раствора, содержащего 3,05 г (0,056 моль) 1,3-бутадиена добавляют при одновременном снижении давления этилена на входе со скоростью 0,2 МПа/мин и затем полимеризацию дополнительно проводят в течение 15 минут. Далее, повторяют три раза в общей сложности операцию, в которой "давление этилена на входе вновь доводят до 0,8 МПа 25 и полимеризацию проводят в течение 5 минут. После чего добавляют 40 мл раствора в толуоле, содержащего 6,09 г (0,113 моля) 1,3-бутадиена, при одновременном снижении давления этилена на входе со скоростью 0,2 МПа/мин, после чего полимеризацию проводят в течение еще 30 минут". После полимеризации 1 мл раствора в изопропаноле, 30 содержащего 5% масс. 2,2'-метилен-бис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5), добавляют, чтобы остановить реакцию. Затем дополнительно добавляют большое количество метанола, чтобы выделить сополимер, и сополимер сушат в вакууме при 70°C для 35 получения сополимера (EBR3, мультиблок-сополимер). Выход полученного таким образом EBR3 составляет 24,50 г.

Полученный таким образом EBR3 характеризуют и анализируют следующим методом для исследования микроструктуры, содержания этилена, среднемассовой молекулярной массы (M_w), молекулярно-массового распределения (M_w/M_n), температуры плавления блочного полиэтилена EBR1 (пик температуры ДСК), структуры цепи. Результаты исследований приведены в таблице 2.

(Получение этилен-бутадиенового сополимера (EBR4))

Сополимер (EBR4, мультиблок-сополимер) получают таким же образом, что и при 45 получении EBR3, за исключением того, что бис(диметилсилил)амид бис(2-фенилинденил)гадолиния $[(2\text{-PhC}_9\text{H}_6)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$ заменяют на бис(диметилсилил)амид бис(2-фенил-1-метилинденил)гадолиния $[(2\text{-Ph-1-MeC}_9\text{H}_5)_2\text{GdN}(\text{SiHMe}_2)_2]$. Выход EBR4, полученного таким образом, составляет 28,55 г. Полученный таким образом EBR4 характеризуют

и анализируют следующим методом для исследования микроструктуры, содержания этилена, среднемассовой молекулярной массы (M_w), молекулярно-массового распределения (M_w/M_n), температуры плавления блочного полиэтилена EBR1 (пик температуры ДСК), структуры цепи. Результаты исследований приведены в таблице 2.

5 EBR1-EBR4 анализируют следующим способом.

(1) Микроструктура сополимера (содержание 1,2-винильных связей, содержание цис-1,4 связей)

Микроструктура (содержание 1,2-винильных связей) бутадиенового фрагмента в сополимере определяется по интегральному отношению компоненты 1,2-винильной

10 связи (5,0-5,1 ppm) к сумме компонент бутадиеновой связи (5-5,6 ppm) в ^1H -ЯМР спектре (100°C, стандарт d-тетрахлорэтан: 6 ppm), и микроструктура (содержание цис-1,4 связей) бутадиенового фрагмента в сополимере определяется по интегральному отношению цис-1,4 компоненты (26,5-27,5 ppm) к сумме компонент бутадиеновой связи (26,5-27,5 ppm + 31,5-32,5 ppm) в ^{13}C -ЯМР спектре (100°C, стандарт d-тетрахлорэтан: 7,38 ppm).

15 (2) Содержание в сополимере фрагмента производного этилена

Содержание (% мол.) фрагмента производного этилена в сополимере определяется из интегрального отношения суммы компонент этиленовой связи (28,5-30,0 ppm) к сумме компонент бутадиеновой связи (26,5-27,5 ppm + 31,5-32,5 ppm) на основе ^{13}C -ЯМР

20 спектра (100°C, стандарт d-тетрахлорэтан: 7,38 ppm).

(3) Среднемассовая молекулярная масса (M_w) и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n)

Среднемассовую молекулярную массу (M_w) и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) относительно полистирола для каждого сополимера получают гель-

25 проникающей хроматографией с использованием колонки [ГПХ: HLC-8121GPC/HT (изготовлена Tosoh Corporation): двух детекторов GMHhr-H(S)HT (изготовлен Tosoh Corporation): дифференциального рефрактометра (RI)] с использованием монодисперсного полистирола в качестве стандарта. Температура измерения составляет 140°C.

30 (4) Температура плавления блочного полиэтилена (ДСК пик температуры) из сополимера

Кривую ДСК для каждого сополимера получают с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с JIS K 7121-1987, чтобы тем самым измерить температуру плавления блочного полиэтилена (пик температуры ДСК). При измерениях, в качестве образцов используют каучуковые компоненты, полученные погружением каждого сополимера в большое количество тетрагидрофурана в течение 48 часов, чтобы удалить все компоненты, растворимые в тетрагидрофуране с последующей сушкой сополимера, чтобы устранить эффект, вызываемый примесями, такими как гомополимер и остатки катализатора.

35 (5) Идентификация сополимера

Распределение по длинам последовательностей звеньев сополимера А анализируют с использованием озонолиза-ГПХ, описанного в документе (Polymer Preprints, Japan, Vol.42, №4, с. 1347). Среднемассовую молекулярную массу (M_w) и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) относительно полистирола для каждого сополимера получают

40 гель-проникающей хроматографией с использованием колонки [ГПХ: HLC-8121GPC/HT (изготовлена Tosoh Corporation): двух детекторов GPCHT-803 (изготовлен Showa Denko): дифференциального рефрактометра (PJ)] с использованием монодисперсного полистирола в качестве стандарта. Температура измерения составляет 140°C].

Оценка свойств вулканизированной резины

Образцы каждой резиновой смеси вулканизируют при 160°C в течение 10 минут, которые затем оценивают с помощью следующих методов испытаний.

(1) Физические свойства резины (твердость (Hs). Относительное удлинение при

растяжении (Eb), предел прочности при растяжении (Tb))

Образцы примеров и сравнительных примеров испытывают на твердость Hs (°) в соответствии с JIS K6253 (тип А).

Образцы примеров и сравнительных примеров испытывают на относительное удлинение при растяжении Eb (%) в соответствии с JIS K6251.

Для образцов примеров и сравнительных примеров определяют предел прочности при растяжении (МПа Tb) в соответствии с JIS K6251.

Измеренные значения приведены в таблице 1.

(2) Термостойкость (Испытание на старение при нагреве)

Испытуемые образцы вулканизированной резины, полученные в примерах и

сравнительных примерах, выдерживают в условиях 100°C в течение 500 часов в соответствии с JIS K6257 и затем измеряют удлинение при растяжении (Eb) и предел прочности при растяжении (Tb), чтобы рассчитать их степень изменения (%).

Рассчитанные значения приведены в таблице 2.

(3) Озоностойкость (Атмосферостойкость)

Образцы вулканизированной резины, полученные в примерах и сравнительных примерах, разрезают на испытуемые образцы размером 20 мм × 100 мм × 1,0 мм, и их поверхность промывают ацетоном. Сразу же после промывки образцы оставляют в термостате с температурой 40°C и концентрацией озона 50 pphm, при этом применяется динамическое удлинение 0-20%, затем состояние образцов на наличие трещин

определяют невооруженным глазом.

Озоностойкость оценивают как «плохая», когда сформированные трещины настолько значительные, что они могут привести к разрыву резины по трещине, и оценивают как "хорошая", когда мелкие трещины настолько мелкие, что они не являются фатальными.

Результаты оценки показаны в таблице 1.

(4) Трещиностойкость (постоянная деформация)

Из образцов вулканизированной резины, полученных в примерах и сравнительных примерах, готовят испытуемые образцы N: JIS3 и создают трещины 0,5 мм в центре образца. Образец подвергают повторяющемуся тесту на усталость при постоянной деформации от 0 до 100% при 35°C для определения числа усталостных деформаций до разрушения образца, чтобы, таким образом, оценить трещиностойкость.

Результаты измерений оценивают, принимая за 100 результат, полученный для сравнительного примера 1, более высокая величина индекса указывает на более лучшую трещиностойкость (постоянная деформация). Результаты оценки показаны в таблице 1.

40

45

Таблица 1

| | | Пример | | | | | | | | | | | Сравнительный пример | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Химический компонент (части масс.) | Натуральный каучук *1 | 70 | 90 | - | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| | EBR1 | 30 | 10 | 100 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | - | - | - | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | EBR2 | 30 | 10 | 100 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | 30 | - | - | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | EBR3 | 30 | 10 | 100 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | - | 30 | - | - | 30 | 30 | 30 |
| | EBR4 | 30 | 10 | 100 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | - | - | 30 | - | 30 | 30 | 30 |
| | Газовая сажа А *2 | 30 | 30 | 30 | 30 | - | - | 15 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | Газовая сажа В *3 | - | - | - | - | 40 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Газовая сажа С *4 | - | - | - | - | - | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Дискил кремния *5 | - | - | - | - | - | - | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Силиконовый связывающий агент *6 | - | - | - | - | - | - | 1,5 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Нафтеновое масло *7 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| | Стеариновая кислота | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | Оксид цинка | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| 15 | WAX *8 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| | Антиоксидант А *9 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | Антиоксидант В *10 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | Сера | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,7 | 0,4 |
| | Сшивящий агент А-1 *11 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | 6,0 |
| | Сшивящий агент А-2 *12 | - | - | - | 2,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Ускоритель вулканизации *13 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|---------|---------|---------|
| Физические свойства резины | Твёрдость резины Hs (°) | 55 | 52 | 60 | 55 | 54 | 57 | 55 | 54 | 55 | 56 | 57 | 51 | 58 | 53 | 59 |
| | Eb (%) | 560 | 600 | 460 | 570 | 540 | 550 | 570 | 600 | 550 | 540 | 530 | 610 | 500 | 600 | 480 |
| | Tb (МПа) | 26 | 25,5 | 25,3 | 26,4 | 26,6 | 28,0 | 29 | 24,3 | 26,2 | 25,8 | 25,4 | 23,9 | 28,3 | 27,6 | 22,9 |
| Термостойкость | Степень изменения Eb (%) | -18 | -20 | -11 | -20 | -23 | -20 | -19 | -13 | -16 | -15 | -15 | -25 | -40 | -31 | -13 |
| | Степень изменения Tb (%) | -24 | -27 | -16 | -28 | -35 | -30 | -27 | -18 | -21 | -19 | -20 | -35 | -52 | -42 | -18 |
| Атмосферостойкость | | хорошая | плох | хорошая | хорошая | хорошая |
| Трещиностойкость | | 121 | 110 | 170 | 120 | 115 | 133 | 139 | 135 | 124 | 128 | 126 | 100 | 105 | 136 | 92 |

30

35

40

45

Таблица 2

| | EBR1 | EBR2 | EBR3 | EBR4 |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Структура цепи | блочная | блочная | блочная | блочная |
| Mw ($\times 1000$) | 350 | 283 | 205 | 221 |
| Mw/Mn | 2,20 | 2,80 | 9,15 | 3,13 |
| Содержание винильных связей (%) | 1,2 | 1,2 | 1,4 | 1,8 |
| Содержание цис-1,4 связей (%) | 98 | 97 | 97 | 97 |
| Содержание этилена (% мол.) | 7 | 13 | 34 | 45 |
| Переменный связывающий компонент | - | - | - | - |
| Пик темп. ДСК | 121 | 121 | 121 | 122 |

* 1: "RSS # 1".

* 2: N550; FEF, абсорбция йода = 43 г/кг, абсорбция масла ДБФ = 121 мл/100 г,

производства ASAHI CARBON CO., LTD.

* 3: N880; FT, абсорбция йода = 27 г/кг, абсорбция масла ДБФ = 28 мл/100 г, производства ASAHI CARBON CO., LTD.

* 4: N330; HAF, абсорбция йода = 82 г/кг, абсорбция масла ДБФ = 102 мл/100 г, производства компании ASAHI CARBON CO., LTD.

* 5: Осаждённый диоксид кремния, "NIPSIL VN 3", изготовлен Tosoh Corporation Silica.

* 6: (3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, изготовлен Evonic Degussa Corporation

* 7: "Diana Process Oil NS-100" производства Idemitsu Kosan Co, Ltd.

* 8: "Antilux 654" производства Rhein Chemie Corp.

* 9: Сополимер 2,2,4- trimетил-1,2-дигидрохинолина, "NOCRAC 224" производства Ouchi SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO, LTD.

* 10: N-фенил-N'-(1,3-диметилбутил)-р-фенилендиамин, "NOCRAC 6C" производства Ouchi SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

* 11: N,N'-m-фениленбисмалеимид, "VULNOC PM" производства Ouchi SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

* 12: N,N'-(4,4-дифенилметандизоцианат)бисмалеимид, "BMI-RB" производства Daiwa Kasei Co, Ltd.

* 13: N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (CBS).

Из таблицы 1 видно, что все образцы примеров дают отличный результат с точки зрения физических свойств резины, термостойкости, атмосферостойкости и трещиностойкости. С другой стороны, образцы сравнительных примеров дают более низкий результат, по меньшей мере, по одному из вышеуказанных пунктов оценки по сравнению с образцами примеров.

Промышленная применимость

В соответствии с настоящим изобретением могут быть предложены виброизоляционная резиновая смесь и виброизоляционная сшитая резиновая смесь, которые успешно сохраняют основные физические свойства и термостойкость с

превосходными атмосферостойкостью и трещиностойкостью. Виброизоляционная резина с использованием виброизоляционной резиновой смеси или сшитой виброизоляционной резиновой смеси может соответствующим образом применяться в качестве материала для демпфера крутильных колебаний, опоры двигателя и опоры 5 глушителя.

Формула изобретения

1. Виброизоляционная резиновая смесь, включающая:

каучуковый компонент, включающий сополимер сопряженное диеновое соединение/

10 несопряженный олефин;

0,6 частей масс. или менее серы на 100 частей масс. каучукового компонента; и

15 1-5 частей масс. бисмалеимидного соединения на 100 частей масс. каучукового компонента.

2. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой каучуковый компонент

15 включает полимер на основе сопряженного диена.

3. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин содержит 30-80% мол. фрагмента, полученного из сопряженного диенового соединения.

4. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой содержание цис-1,4 связей

20 сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет 50% или более во фрагменте, полученным из сопряженного диенового соединения.

5. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой среднемассовая молекулярная масса сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин относительно полистирола составляет 10000-10000000.

25 6. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) сополимера сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин равно 10 или менее.

7. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой сополимер сопряженное диеновое соединение/несопряженный олефин составляет 10-100 частей масс. на 100 частей масс. каучукового компонента.

30 8. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой несопряженный олефин является ациклическим олефином.

9. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой несопряженный олефин имеет 2-10 атомов углерода.

35 10. Виброизоляционная резиновая смесь по пп. 8, 9, в которой несопряженный олефин представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей этилен, пропилен и 1-бутен.

11. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 10, в которой несопряженный олефин является этиленом.

40 12. Виброизоляционная резиновая смесь по п. 1, в которой полимер на основе сопряженного диена включает натуральный каучук.

13. Сшитая виброизоляционная резиновая смесь, полученная сшивкой виброизоляционной резиновой смеси по п. 1.

45 14. Виброизоляционная резина, которая содержит виброизоляционную резиновую смесь по п. 1 или сшитую виброизоляционную резиновую смесь по п. 13.