



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 167 885** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 210/18, 4/645, 4/642,**
10/00, C 08 L 23/16, C 08 K 5/54,
5/57, C 08 J 5/00

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

(21), (22) Заявка: 98112006/04, 27.11.1996
(24) Дата начала действия патента: 27.11.1996
(30) Приоритет: 30.11.1995 US 08/565,329
(43) Дата публикации заявки: 27.03.2000
(46) Дата публикации: 27.05.2001
(56) Ссылки: EP 0667359 A1, 18.08.1995. RU 94033097 A1, 20.07.1996. EP 0219166 A1, 22.04.1987. EP 0347129 A1, 20.12.1989. GB 1383300 A, 12.02.1975. EP 0520732 A1, 30.12.1992. WO 93/08221 A1, 29.04.1993. WO 95/30698 A1, 16.11.1995.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 30.06.1998
(86) Заявка РСТ: US 96/18922 (27.11.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 97/19965 (05.06.1997)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", пат. пов. Н.Г.Лебедевой

(71) Заявитель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(72) Изобретатель: Хесус НЬЕТО-ПАЛОМО (US), Патрик Дж. С. СХУТЕРДЕН (BE), Дебра Джин МЭНГОЛД (US), Ламбертус П.П.М. ВАН ДЕР ХЕЙДЕН (NL), Мигель ГАРСИЯ-МАРТИ (BE), Стефен Х. КРИ (CH)
(73) Патентообладатель:
ДЗЕ ДАУ КЕМИКАЛ КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **МОНООЛЕФИН/ПОЛИЕНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ, КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ МОНООЛЕФИН/ПОЛИЕНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, И ИЗДЕЛИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НИХ**

(57) Изобретение относится к сополимерам этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, и несопряженного α -омега диена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, при этом количество несопряженного диена составляет от 0,005 до 0,7 мол. %, причем указанный сополимер имеет индекс течения расплава I_2 от 0,001 до 50 г/10 мин, измеренный в соответствии с ASTM D-1238, условие 190°C/2,16 кг, при этом сополимер имеет плотность d от 0,85 до 0,97 г/см³, измеренную в соответствии с ASTM

D-792, при этом количество α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, составляет вплоть до 17 мол.%, причем натяжение расплава сополимера удовлетворяет соотношению $MT > 1,328 - 0,7879 \log(I_2) + 22,5(d - 0,85) - 40,56 \{\log(I_2)\} \cdot (d - 0,85)$, где MT представляет натяжение расплава, г. При этом достигается высокое натяжение расплава, хорошая перерабатываемость сополимеров и улучшение их механических и оптических свойств. Описаны также способ получения таких сополимеров, композиция на их основе и изделия, изготовленные из них. 5 с. и 32 з.п., 4 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 167 885** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 210/18, 4/645, 4/642,
10/00, C 08 L 23/16, C 08 K 5/54,
5/57, C 08 J 5/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98112006/04, 27.11.1996
(24) Effective date for property rights: 27.11.1996
(30) Priority: 30.11.1995 US 08/565,329
(43) Application published: 27.03.2000
(46) Date of publication: 27.05.2001
(85) Commencement of national phase: 30.06.1998
(86) PCT application:
US 96/18922 (27.11.1996)
(87) PCT publication:
WO 97/19965 (05.06.1997)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Gorodisskij i Partnery", pat. pov.
N.G.Lebedevoj

(71) Applicant:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
(72) Inventor: Khesus N'ETO-PALOMO (US),
Patrik Dzh. S. SKhUTERDEN (BE), Debra Dzhin
MEhNGOLD (US), Lambertus P.P.M. VAN DER
KhEJDEN (NL), Migel' GARSIJJa-MARTI
(BE) , Stefen Kh. KRI (CH)
(73) Proprietor:
DZE DAU KEMIKAL KOMPANI (US)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **MONOOLEFIN/POLYENE COPOLYMERS, PREPARATION METHOD, COMPOSITION CONTAINING
MONOOLEFIN/POLYENE COPOLYMERS, AND THEIR PRODUCTS**

(57) Abstract:
FIELD: polymer production. SUBSTANCE:
invention, in particular, relates to
copolymers of ethylene, α -C3-C18-olefin, and
non-conjugated- α,ω -diene containing at least
7 carbon atoms and two easily polymerizable
double bonds, wherein content of dimer
varies between 0.005 to 0.7 mol %, said
copolymer having melt flow index $I_2 = 0.001$ to
50 g/10 min (measured according to ASTM D-

1238 on condition 190 C/2.16 kg), density $d = 0.85-0.97$ g/cu.cm (measured according to
ASTM D-792). Content of α -C3-C18-olefin in
copolymer can reach 17 mol.%. Tension of
copolymer melt $MT > 1.328-0.7879$
 $\log(I_2)+22.5(d-0.85)-40.56 \log(I_2) \times (d-0.85)$
g. EFFECT: increased tension of copolymer
melt, improved workability, mechanical and
optical properties of copolymers. 35 cl, 4 tbl, 21 ex

Изобретение относится к интерполимерам моноолефина и полиена, имеющего две легко полимеризуемые (двойные) связи, к способу их получения, к композициям, содержащим их, а также к изделиям, которые получают, подвергая такие интерполимеры формованию из расплава.

Полимеры на основе олефина, особенно полимеры и сополимеры этилена, хорошо известны на протяжении многих лет. Полимеры на основе олефина, полученные способами полимеризации, инициированной свободными радикалами, обычно обладают хорошими технологическими свойствами, однако имеют механические свойства, которые не достаточны для целого ряда применений. С другой стороны, полимеры, полученные с помощью координационных катализаторов переходных металлов, обладают многими требуемыми физическими свойствами, однако имеют реологические характеристики, которые ограничивают их использование при переработке из расплава. Были предприняты многочисленные попытки модифицировать свойства полимеров на основе олефинов, получаемых с помощью координационных катализаторов переходных металлов, используя конкретные сомомеры, такие как полиены.

В Патенте США 3 291 780 сообщается о полимерах, полученных из этилена, α -олефина, и несопряженного углеводородного диена, такого как дициклопентадиен, алифатических α -внутренних диенов, 5-алкенил-замещенных-2-норборненов, 5-метилен-2-норборнена и 2-алкил-2,5-норборнадиенов, используя координационные катализаторы, особенно галогенид ванадия, оксигалогенид или OR типа, где R представляет органический радикал, сокатализируемые алюмоорганическими соединениями.

Патент США 3 819 591 раскрывает вулканизуемые серой эластомерные α -олефиновые сополимеры с насыщенной цепью, имеющие улучшенную хладотекучесть. Эти сополимеры состоят из этилена, пропилена, несопряженного диолефина, содержащего только одну полимеризуемую двойную связь, и полиолефина, содержащего две полимеризуемые двойные связи. Указывается, что последние полиолефины могут вводить разветвление цепи в полимер. Полимеры получают, используя растворимое соединение ванадия в сочетании с алюмоорганическим соединением.

Патент США 3 984 610 относится к частично кристаллическим термопластичным полимерам этилена, необязательно α -олефина, и диена, выбранного из альфа-омега диенов с, по крайней мере, 8 углеродными атомами, и эндометиленовых циклических диенов, где каждая из двух двойных связей является легко полимеризуемой. Эти полимеры, как указывается, имеют более высокую энергию активации вязкого течения и низкую остаточную ненасыщенность углерод-углеродной двойной связи.

Энергия активации вязкого течения (E_a), как полагают, является реологическим свойством, которое должно указывать на изменение вязкости расплава полимера выше некоторой области температур. Чем выше

изменение, тем выше энергия активации. В качестве катализатора предпочтительно использовали соединение ванадия в сочетании с алюмоорганическим соединением. В раскрытом в заявке способе катализатор имеет относительно низкую эффективность.

EP-A-219 166 описывает полимеры этилена, необязательно одного или нескольких α -олефинов, и одного или нескольких полиненасыщенных соединений с, по крайней мере, 7 углеродными атомами и, по крайней мере, двумя несопряженными двойными связями. Полиненасыщенное соединение используют в таком количестве, которое существенно не влияет на энергию активации вязкого течения. Используемые количества полиненасыщенных соединений должны улучшать оптические свойства без воздействия на другие свойства, такие как реологические свойства полимера, например индекс расплава и вязкость. Использовали каталитическую систему тетрабутоксид титана/сесквиэтил алюминий хлорид/этилбутил магния/изопропил хлорид.

EP-A-273 655 раскрывает несшитые полимеры этилена, необязательно α -олефина, и 1,5-гексадиена с узким молекулярно-массовым распределением и узким композиционным распределением сомомера. Предпочтительно, полимер, в основном, лишен разветвления с длинной цепью/межмолекулярного связывания и имеет, в основном, весь 1,5-гексадиен, включенный в полимер в виде циклопентановой структуры. Использованная каталитическая система представляла металлоценовый комплекс в сочетании с алюмоксановым сокатализатором.

EP-A-667 359 раскрывает олефиновые сополимеры, включающие звенья, полученные из олефина, и звенья, полученные из диолефина, имеющие средне-весовую молекулярную массу 200-800000, и отношение между содержанием звеньев, полученных из диолефина, в моль процентах, (DOU), и общим содержанием ненасыщенной группы, в моль процентах, (TUS), находится в диапазоне от 0,001 до 200.

EP-A-416 815 раскрывает напряженные геометрические комплексы и каталитические системы, включающие такой сокатализатор. Сопряженные и несопряженные диены и полиены представляют группу мономеров, полимеризуемых присоединением. Патент раскрывает также псевдостатистические полимеры, включающие интерполимер олефина и винилиденового ароматического мономера или олефина и заторможенного алифатического винилиденового соединения. Дивинилбензол упоминается в качестве подходящего винилиденового ароматического мономера и винилциклогексены упоминаются в качестве подходящего заторможенного алифатического винилиденового соединения.

Патенты США 5 272 236 и 5 278 272 раскрывают, в основном, линейные полимеры, которые могут быть интерполимерами этилена с, по крайней мере, одним C_{3-20} α -олефином и/или C_{2-20} ненасыщенным мономером с ацетиленовой связью и/или

C_{4-18} диолефинами. Эти, в основном, линейные полимеры имеют заметно улучшенные технологические свойства по сравнению с традиционными полимерами на основе линейных олефинов.

Патент США 5470993 и WO-9500526 раскрывают Ti(II) и Zr(II) комплексы и катализаторы аддитивной полимеризации, включающие их. Катализатор может быть использован для полимеризации этилен и/или ацетилен-ненасыщенных мономеров с 2-100 углеродными атомами, либо как таковых, либо в комбинации.

Несмотря на имеющиеся продукты и способы, существует потребность в разработке полимеров на основе олефинов, имеющих улучшенную перерабатываемость или улучшенное натяжение расплава, и, предпочтительно, комбинацию и того и другого, и, кроме того, имеющих механические и оптические свойства, аналогичные свойствам линейных полимеров на основе олефинов, полученных с помощью координационных катализаторов. Особенно желательно, чтобы такие полимеры на основе олефинов содержали очень малые количества остатков катализатора или, другими словами, желательно их получать при высоких каталитических активностях или производительностях таких, чтобы не требовалось удалять остатки катализатора, например промыванием полимера. Кроме того, требуется разработать такие полимеры с улучшенными свойствами, используя только очень малые количества относительно дорогого полиена. Кроме того, было бы желательно разработать такие улучшенные полимеры с широким диапазоном плотностей и особенно с относительно более низкими плотностями, как например в диапазоне от 0,85 г/см³ до 0,930 г/см³.

Данное изобретение обеспечивает интерполимер а) моноолефина, выбранного из α -олефинов и циклических олефинов, и б) несопряженного полиена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, включающий составляющие единицы, полученные из а) и б);

причем указанный интерполимер имеет плотность, d, от 0,85 до 0,97 г/см³, измеренную в соответствии с ASTM D-792;

индекс расплава, I₂, от 0,001 до 50 г/10 мин, измеренную в соответствии с ASTM D-1238, Условие 190°C/2,16 кг;

и натяжение расплава интерполимера, удовлетворяющее следующему уравнению:

$$MT > 1,328 - 0,7879 \log(I_2) + 22,5(d - 0,85) - 40,56[\log(I_2)] \times (d - 0,85),$$

где MT представляет натяжение расплава в г.

В другом аспекте, разработан интерполимер а) моноолефина, выбранного из α -олефинов и циклических олефинов, и б) несопряженного полиена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, включающий составляющие единицы, полученные из а) и б);

причем указанный интерполимер имеет плотность, d, от 0,85 до 0,97 г/см³, измеренную в соответствии с ASTM D-792;

индекс расплава, I₂, от 0,001 до 50 г/10 мин, измеренный в соответствии с ASTM D-1238, Условие 190°C/2,16 кг;

причем интерполимер имеет ДРИ индекс, удовлетворяющий следующему соотношению (i) или (ii):

для интерполимеров, имеющих I₂ < 8:

(i) ДРИ > 7-0,75 • I₂, или

для интерполимеров, имеющих I₂ ≥ 8:

(ii) ДРИ > 1;

где ДРИ представляет Доу реологический индекс (Dow Rheology Index).

Согласно следующему аспекту, изобретение обеспечивает способ получения интерполимера а) моноолефина, выбранного из π -олефинов и циклических олефинов, и б) несопряженного полиена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, путем интерполимеризации в реакторе полимеризации моноолефина и полиена в присутствии катализатора переходного металла, включающего соединение переходного металла, содержащее, по крайней мере, одну α -связанную анионную лигандную группу, где подача в реактор полимеризации включает полиен и олефин при молярном отношении от 0,00005 до 0,3 моля полиена на моль олефина.

Все ссылки здесь на элементы и металлы, принадлежащие к определенной группе, относятся к Периодической таблице элементов, опубликованной и переизданной CRC Press, Inc., 1989.

Кроме того, любая ссылка на Группу или Группы должны быть Группой или Группами, как отражено в этой Периодической таблице элементов, используя ИЮПАК (IUPAC) систему для нумерации групп.

Как было установлено, интерполимеры настоящего изобретения обладают удивительно высокими свойствами - натяжением расплава и хорошей перерабатываемостью, и, кроме того, механическими и оптическими свойствами, сравнимыми с механическими и оптическими свойствами линейных полимеров на основе олефинов или интерполимеров с той же самой плотностью и скоростью течения расплава, у которых отсутствует полиен.

Натяжение расплава измеряют специально сконструированным роликовым датчиком в сочетании с измерителем индекса расплава. Натяжение расплава представляет нагрузку, которую экструдат или филамент оказывает при прохождении поверх ролика со скоростью 50 об/мин. Измеритель индекса расплава работает при 190°C и полимер экструдировать под нагрузкой 2160 г через вертикальную головку с диаметром капилляра 2,1 мм и отношением длина/диаметр 3,82. Расплавленная одиночная нить пересекает воздушный зазор 45 см до тех пор, пока ее не натянут приемным барабаном (цилиндром), вращающимся со скоростью 50 об/мин. Растягивающее усилие, или натяжение расплава, требуемое для этого натяжения, измеряют датчиком силы и выражают в граммах. Измерение напряжения расплава аналогично "Melt Tension Tester", сделанному Toyoseiki, и оно описано John Dealy в Rheometers for Molten Plastics, опубликованном Van Nostrand Reinhold Co. (1982), pp.250-251.

Реологический индекс Доу (ДРИ, DRI) представляет параметр, который характеризует реологическое поведение данных интерполимеров. ДРИ был описан ранее, как выражающий "нормированное время релаксации, как результат

длинно-цепочечного разветвления" полимера. (См. , S.Lai and G.W.Knight ANTEC '93 Proceedings, INSITETM Technology Polyolefins (ITP)-New-Rules in the Structure/Relationship of Etylene α -Olefin Interpolymers, New Orleans, La., May 1993. Ранее, было найдено, что значения ДРИ варьируются от 0 для полимеров, которые не имеют какого-либо длинно-цепочечного разветвления (например, TafmerTM продукты, доступные от Mitsui Petrochemical Industries and ExactTM продукты, доступные от Exxon Chemical Company, причем Tafmer и Exact полимеры являются примерами интерполимеров предшествующего уровня техники с линейным (поли)этиленом низкой плотности, где α -олефин гомогенно распределен в интерполимере), до приблизительно 15. В целом, для полимеров этилена от низкого до среднего давления (в частности, при более низких плотностях), ДРИ обеспечивает улучшенные корреляции для эластичности расплава и высокой текучести при сдвиге относительно корреляций тех же параметров, предпринятых в случае индексов расплава.

ДРИ можно рассчитать из уравнения:

$$\text{ДРИ} = (3652879 \cdot \tau_0^{1.00649} / \eta_0 - 1) / 10,$$

где τ_0 представляет характерное время релаксации вещества и η_0 представляет вязкость вещества при нулевом сдвиге.

И τ_0 и η_0 представляют значения "наилучшей подгонки" для Cross уравнения, т.е.

$$\eta / \eta_0 = 1 / (1 + \gamma \cdot \tau_0)^n,$$

где n является показателем степени в степенном законе вещества, и η и γ представляют измеряемые вязкость и скорость сдвига, соответственно, и эти значения "наилучшей подгонки" получают при помощи процедуры Гаусс-Ньютон нелинейной подгонки. Данные по определению базовой линии вязкости и скорости сдвига получают, используя Реометрический механический спектрометр (RMS-800) с узлом для динамических исследований при частоте от 0,1 до 100 радиан/секунда при 190°C и газовый экструзионный реометр (Gas Extrusion Reometer) (GER) при давлениях экструзии от 703 кг/см³ (1000 psi) до 3515 кг/см² (5000 psi) (6,89 до 34,5 мПа), что соответствует напряжению сдвига от 0,086 до 0,43 мПа, при использовании головки экструдера с диаметром капилляра 0,0754 мм, 20:1 L/D при 190°C. Конкретные определения характеристик вещества могут осуществляться от 140 °C до 190°C, что требуется для того, чтобы охватить вариации индекса расплава.

Моноолефины, включаемые в интерполимеры данного изобретения, представляют α -олефины, имеющие от 2 до 20 углеродных атомов (включая этилен), и циклические олефины. Примеры α -олефинов, имеющих 3-20 углеродных атомов, включают пропилен, 1-бутен, 3-метил-1-бутен, 1-пентен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 4,4-диметил-1-пентен, 3-этил-1-пентен, 1-октен, 1-нонен, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и 1-эйкозен. Кроме того, циклические олефины,

предпочтительно, имеют 3-20 углеродных атомов, и типичные примеры циклических олефинов включают цикlopентен, циклогексен, норборнен, 1-метилнорборнен, 5-метилнорборнен, 7-метилнорборнен, 5, 6-диметилнорборнен, 5, 5, 6-триметилнорборнен, 5-этилнорборнен, 5-пропилнорборнен, 5-фенилнорборнен и 5-бензилнорборнен.

Предпочтительно, α -олефин содержит этилен и необязательно дополнительный α -олефин, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов. Более предпочтительно, α -олефин включает этилен и дополнительный α -олефин, содержащий от 3 до 12 углеродных атомов. Особенно предпочтительны дополнительные α -олефины, содержащие от 4 до 8 углеродных атомов, такие как 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен и 1-октен.

Используемый в данном изобретении термин "легко полимеризуемая двойная связь" в сочетании с термином "полиен", означает двойную углерод-углеродную связь, которая является концевой углерод-углеродной двойной связью, или углерод-углеродную двойную связь в напряженной кольцевой структуре. Полиен, используемый в данном изобретении, представляет несопряженный полиен. Предпочтительно, две легко полимеризуемые связи имеют, приблизительно, те же самые или равные реакционные способности в условиях полимеризации, определенных ниже.

Предпочтительные несопряженные полиены с, по крайней мере, 7 углеродными атомами, имеющие две легко полимеризуемые двойные связи, включают ациклические диеновые соединения с линейной или разветвленной цепью. Предпочтительно, полиены имеют до 35 углеродных атомов.

Примеры ациклических диеновых соединений с линейной или разветвленной цепью включают 1,6-гептадиен, 1,7-октадиен, 1,8-нонадиен, 1,9-декадиен, 1,11-додекадиен, 1,13-тетрадекадиен и низшие алкил-замещенные производные их; примеры моноциклических ациклических диеновых соединений включают 1,3-дивинилциклопентан, 1,2-дивинилциклогексан, 1,3-дивинилциклогексан, 1,4-дивинилциклогексан, 1,5-дивинилциклооктан, 1-аллил-4-винилциклогексан, 1,4-диаллилциклогексан, 1-аллил-5-винилциклооктан, 1,5-диаллилциклооктан и их низшие алкил-замещенные производные. Другие подходящие полиены включают бицикло-(2,2,1)-гепта-2,5-диен (норборнадиен); димер норборнадиена, и диолефины, имеющие две напряженные кольцевые двойные связи, такие как продукт реакции, полученный взаимодействием 2,5-норборнадиена с цикlopентадиенил-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4,5,8-диметано-нафталином. Могут быть также использованы сходные соединения, но являющиеся результатом присоединения большего числа связанных мостиковыми связями кольцевых единиц путем дополнительной конденсации с цикло-пентадиеном.

Полиены используют одни или в комбинации при полимеризации с моноолефином.

Предпочтительно, полиен представляет

диен, преимущественно алифатический диен, имеющий олефиновую двойную связь на обоих концах, другими словами α - омега диен, содержащий от 10 до 18 углеродных атомов. Более предпочтительно, полиен представляет α - омега диен, содержащий от 10 до 18 углеродных атомов. Интерполимеры, содержащие единицы, полученные из 1,9-декадиена, являются высоко предпочтительными. Высоко предпочтительными являются интерполимеры, содержащие единицы, полученные из этилена, из α - олефина с от 3 до 12 углеродными атомами, предпочтительно с от 4 до 8 углеродными атомами, и из 1,9-декадиена.

Обычно, интерполимеры данного изобретения имеют плотность от 0,85 до 0,97 г/см³, предпочтительно до 0,96 г/см³. Для интерполимеров, содержащих единицы, полученные из этилена и α - олефина с, по крайней мере, тремя углеродными атомами, плотность интерполимера определяется, в основном, количеством α - олефина, включенного в интерполимер. Чем выше содержание α - олефина, тем ниже плотность. Интерполимеры, где α - олефин включает этилен и дополнительный α - олефин, содержащий от 3 до 18 углеродных атомов, обычно имеют плотность от 0,85 до 0,92 г/см³, более предпочтительно, от 0,85 до 0,91 г/см³, наиболее предпочтительно, от 0,86 до 0,89 г/см³. Количества α - олефина, другого, чем этилен, включаемого в интерполимеры, обычно находятся в диапазоне от 0 мол.% для интерполимеров с плотностью 0,96 г/см³ до 17 мол. % для интерполимеров с плотностью 0,85 г/см³. Для более предпочтительного диапазона плотностей от 0,86 до 0,89 г/см³ количество α -олефина находится от 15 до 5 мол. %. Интерполимеры в этом высоко предпочтительном диапазоне плотностей демонстрируют, помимо улучшения натяжения расплава и улучшения способности к переработке, дополнительное улучшение эластичности, прозрачности и, в целом, поведения как эластомеров. Полиен в количествах, введенных в данный интерполимер, оказывает незначительное действие на интерполимер в том смысле, что его плотность незначительно уменьшается, обычно от 0,001 до 0,02 г/см³. Содержание полиена обычно используют не для того, чтобы регулировать плотность, а используют, в основном, чтобы регулировать свойства продукта, такие как натяжение расплава и способность к переработке. Было установлено, что включение удивительно небольших количеств полиенов в интерполимеры данного изобретения способно сильно улучшить требуемые свойства. Типичное содержание полиена в интерполимере колеблется от 0,005 до 0,7 мол.%, предпочтительно содержание полиена составляет от 0,02 до 0,2 мол.%. Если содержание полиена будет слишком высоким, то ударное усиление по Дарту и сопротивление разрыву будут ухудшаться, и может происходить сшивание или образование геля. Для высоко предпочтительных интерполимеров, содержащих 1,9-декадиеновые звенья, более

предпочтительное содержание полиена составляет от 0,02 до 0,19 мол.%, наиболее предпочтительно от 0,02 до 0,1 мол.%. Содержание полиена можно определить с помощью ¹³C ЯМР в растворе для этих интерполимеров, не содержащих других мономеров, которые могут мешать определению. Такими другими мономерами являются мономеры, которые дают подвесные боковые цепи из более чем 5 углеродных атомов, такой как 1-октен, который дает гексильную боковую цепь, имеющую 6 углеродных атомов. Эта техника может быть использована для того, чтобы определить содержание полиена для интерполимеров этилена и полиена и для интерполимеров этилена, α - олефина с 3-7 углеродными атомами и полиена. Альтернативно, и для других интерполимеров содержание полиена в интерполимере может быть определено путем измерения количеств или концентрации используемых мономеров (моноолефин или моноолефины и полиен), вводимых в реактор, и количеств или концентраций тех же веществ, покидающих реактор. Из этих данных состав интерполимера можно легко рассчитать и таким образом определить содержание полиена. Количества или концентрации мономеров можно определить с помощью любой подходящей техники, такой как, например, инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием, спектроскопия в ближней инфракрасной области с Фурье преобразованием или газовая хроматография.

Альфа-омега-алифатические диены с низкими углеродными числами, как установлено, имеют тенденцию включаться в интерполимер в виде внутримолекулярных колец, то есть, оба конца диена взаимодействуют в той же основной полимерной цепи. В улучшение свойств натяжения расплава и перерабатываемости такие внутримолекулярные кольца все же не вносят существенного вклада и поэтому являются нежелательными. Например, 1,5-гексадиен включается, в качестве основной части, в форме внутримолекулярных колец (EP-A-273655). Внутримолекулярные кольца, например внутримолекулярные кольца, содержащие 6-8 углеродных атомов в кольце, которые могут быть получены при сополимеризации 1,7-октадиена и этилена, можно определить ¹³C-ЯМР спектроскопией, при условии, что другие сомомеры не присутствуют в таких больших количествах, чтобы их сигналы влияли на или скрывали сигналы соответствующих колец. В предпочтительных интерполимерах данного изобретения не более чем 15% полиена включается в интерполимер в виде внутримолекулярных колец и, предпочтительно, не более чем 5%.

Было установлено, что в условиях полимеризации, описанных здесь ниже, с увеличением числа углеродов в полиене образуются интерполимеры, содержащие меньше внутримолекулярных колец и имеющие значительно улучшенные свойства. Значительная часть таких диенов, имеющих большее число углеродов, не включается в образование кольца, а взаимодействует с различными растущими полимерными основными цепями и таким образом образует связь между двумя различными полимерными основными цепями. Этот тип связи может

быть назван разветвлением "Н"-типа. В случае, например, 1,7-октадиена или 1,9-декадиена связывающими группами между двумя полимерными цепями могут быть 1,4-бутандиол и 1,6-гександиол. В интерполимерах этилена необязательно моноолефиновый сомономер, имеющий не более чем 7 углеродных атомов, и полиенов наличие такого разветвления "Н"-типа может быть обнаружено методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии в растворе. Этот метод, описанный J.L.Koenig, Spectroscopy of Polymers, ACS, Washington, D.C., 1992, позволяет количественно определить молярное процентное содержание разветвлений с шестью или более углеродными атомами внутри интерполимера (C_6 + содержание). Разветвления "Н"-типа не отличимы с помощью этого метода от длинно-цепочечных ответвлений, порождаемых интерполимеризацией винил-концевых полимерных цепей в другую растущую полимерную цепь. Такой тип длинно-цепочечного ответвления описан в Патентах США 5 272 236 и 5 278 272 (и соответствующей WO-93/08221). В случае, когда интерполимеры содержат как ответвление "Н"-типа, так и длинно-цепочечное ответвление, метод ЯМР обеспечивает информацию по общему числу ответвлений, независимо от "Н"-типа и длинно-цепочечного ответвления.

Интерполимеры данного изобретения, полученные из олефина и полиена, имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, не содержат существенных количеств ненасыщенности. Обычно, количество остаточных концевых винилов менее чем 1 концевой винил на 1000 углеродных атомов в основной цепи, предпочтительно менее чем 0,5 концевых винилов, определенных методом инфракрасной спектроскопии по полосе поглощения 909 см^{-1} . Количество винилиденовой ненасыщенности в интерполимерах данного изобретения обычно находится в диапазоне от 0,01 до 0,5 винилиденов на 1000 углеродных атомов в основной цепи. Количество трансвинил-ненасыщенности в интерполимерах данного изобретения обычно находится в диапазоне от 0,01 до 0,3 трансвинилов на 1000 углеродных атомов в основной цепи. Количества винилиденовых и трансвиниловых ненасыщенностей приблизительно являются такими же, как для аналогичных интерполимеров, не содержащих полиенов; количество концевой виниловой ненасыщенности приблизительно такое же или несколько выше, чем для подобных интерполимеров, не содержащих полиены, указывая на то, что, в действительности, большая часть полиена, включенного в интерполимер, полностью прореагировала, и таким образом не остается заметных количеств непрореагировавших двойных связей.

Интерполимеры обычно имеют 12 в диапазоне от 0,001 до 50 г/10 мин, предпочтительно от 0,05 до 15 г/10 мин, и наиболее предпочтительно от 0,2 до 5 г/10 мин. В частности, по способу полимеризации в растворе интерполимеры, имеющие индексы расплава менее чем 0,05 г/10 мин, могут давать высоковязкие растворы, которые ограничивают скорость получения такого

полимера и поэтому менее желательны. При слишком высоких индексах расплава улучшения, в частности напряжения расплава, менее выражены, однако все же значительно выше, чем для полимеров, имеющих такой же индекс расплава, однако не содержащих полиена.

Когда значения скорости течения расплава в данной заявке определяют без предоставления условий измерения, индекс расплава, определенный по ASTM D-1238, означает Условие $190^\circ\text{C}/2,16\text{ кг}$ (ранее известное как "Условие (Е)"). Термин "скорость течения расплава" может также означать индекс расплава, и он обратно пропорционален молекулярной массе полимера. Таким образом, чем выше молекулярная масса, тем ниже индекс расплава, хотя отношение не линейно.

Интерполимеры данного изобретения обычно имеют молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , определенное геле-проникающей хроматографией, от 1,8 до 5. Используемый здесь термин "молекулярно-массовое распределение", также называемый "полидисперсность", представляет собой средне-весовую молекулярную массу, M_w , деленную на средне-числовую молекулярную массу, M_n , и молекулярно-массовое распределение определяют следующим образом.

Полимер или образцы композиции анализируют с помощью геле-проникающей хроматографии (ГПХ, GPC) на Waters 150°C высокотемпературной хроматографической установке, снабженной тремя смешанными пористыми колонками (Polymer Laboratories 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6), работающей при температуре в системе 140°C . Растворителем является 1,2,4-трихлорбензол, при помощи которого получают 0,3 %-ный, по весу, раствор образцов для инъектирования. Скорость потока 1,0 мл/мин и инъектируемая проба составляет 200 мкл.

Определение молекулярной массы проводят, используя стандарты полистирола с узким молекулярно-массовым распределением (из Polymer Laboratories) в сочетании с их объемами элюирования. Эквивалентные молекулярные массы полимера определяют, используя соответствующие Mark-Houwink коэффициенты для полиэтилена и полистирола (как описано Williams and Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968, получая следующее уравнение:

$$M_{\text{полиэтилен}} = a \cdot (M_{\text{полистирол}})^b.$$

В этом уравнении $a = 0,4316$ и $b = 1,0$. Средне-весовую молекулярную массу, M_w , рассчитывают обычным способом, согласно следующей формуле:

$$M_w = \sum_i W_i \cdot M_i,$$

где W_i и M_i представляют массу фракции и молекулярную массу, соответственно, i -й фракции элюирования из ГПХ колонки. Высоко предпочтительные интерполимеры, содержащие звенья, полученные из этилена, из α -олефина с 3-12 углеродными атомами, предпочтительно с 4-8 углеродными атомами, и из 1,9-декадиена, предпочтительно имеют молекулярно-массовое распределение, M_w/M_n , от 2,0 до 4,0.

Интерполимеры данного изобретения отличаются от полимеров и сополимеров на основе линейных олефинов предшествующего уровня техники и от полимеров и сополимеров на основе, в основном, линейных олефинов предшествующего уровня техники в том смысле, что при приблизительно том же самом индексе расплава (индекс расплава I_2) и плотности средне-числовая молекулярная масса данного интерполимера ниже, чем средне-числовая молекулярная масса полимеров и интерполимеров, в основном, на основе линейных олефинов, которая, снова, ниже, чем средне-числовая молекулярная масса полимеров и интерполимеров на основе линейных олефинов предшествующего уровня.

Для интерполимеров данного изобретения, а также для некоторых полимеров, в основном, линейных олефинов предшествующего уровня техники, энергию активации вязкого течения (E_A) измеряли согласно процедуре, описанной в Патенте США 3 984 610. Значения для полимеров предшествующего уровня техники обычно находятся между 8 и 12, и для интерполимеров данного изобретения обычно также между 8 и 12. Было установлено, что E_A , в основном, не зависит от индекса расплава как для полимеров предшествующего уровня, так и для заявляемых полимеров, тогда как энергия активации, как также было установлено, в основном не зависит от содержания полиена в интерполимерах данного изобретения. Кроме того, не установлена корреляция между улучшенными свойствами интерполимеров данного изобретения и E_A .

Предпочтительно интерполимеры данного изобретения имеют натяжение расплава, удовлетворяющее следующему отношению: $MT > 1,7705 - 1,0504 \log(I_2) + 30,00 (d - 0,85) - 54,09 \{\log(I_2)\} \times (d - 0,85)$, где MT , I_2 , и d такие, как определено выше.

Интерполимеры данного изобретения, преимущественно, имеют натяжение расплава, которое, по крайней мере, на 35% выше, и предпочтительно на 50% выше, чем натяжение расплава сходного полимера, в основном, той же плотности и индекса расплава, но еще не содержащего полиена. Интерполимеры, содержащие альфа-омега диены с, по крайней мере, 10 углеродными атомами, такой как 1,9-декадиен, могут иметь те же напряжения расплава как интерполимеры, содержащие, например, альфа-омега диены с 8 углеродными атомами или менее, такой как, например, 1,7-октадиен, еще при значительно более низких содержаниях диена. В еще более предпочтительных вариантах воплощения MT данных интерполимеров достигает или превышает MT высокого давления полиизилена низкой плотности, полимеризованного по свободно-радикальному механизму (ПЭНП), имеющего такой же индекс расплава.

Интерполимеры данного изобретения альтернативно могут быть охарактеризованы с помощью отношения ДРИ/индекс расплава. Интерполимеры данного изобретения предпочтительно имеют значения ДРИ, которые, по крайней мере, 0,5 раз, более предпочтительно, по крайней мере, 2 раза, и

наиболее предпочтительно, по крайней мере, 3 раза, выше, чем значения ДРИ сходного полимера, в основном такой же плотности и индекса расплава, однако не содержащего полиена. Предпочтительно, ДРИ

интерполимеров данного изобретения составляет, по крайней мере, 2,5, более предпочтительно, по крайней мере, 5,0. Как в случае с натяжением расплава, сходные улучшения в ДРИ можно получить у интерполимеров, содержащих альфа-омега диены с, по крайней мере, 10 углеродными атомами, такими как 1,9-декадиен, по сравнению с интерполимерами, содержащими, например, альфа-омега диены с 8 углеродными атомами или меньше, однако при значительно более низких содержаниях диена. Предпочтительно, интерполимеры данного изобретения обладают как повышенным натяжением расплава, так и улучшенной способностью к переработке, или, другими словами, интерполимеры данного изобретения предпочтительно удовлетворяют как натяжению расплава, так и отношениям ДРИ, представленным выше.

Альтернативной характеристикой для легкости, с которой интерполимеры данного изобретения могут быть переработаны, является вязкость при скорости сдвига 316 с^{-1} . Она определяется следующим образом. Кривую зависимости скорости сдвига от вязкости для полимера получают, используя Reometrics механический спектрометр (RMS-80) в режиме динамической развертки от 0,1 до 100 радиан/секунда при температуре 190°C . Полученные результаты подгоняют, используя критерий наименьших квадратов в случае полиномиального уравнения формулы:

$$\log \eta = \sum_{i=0}^{i=j} a_i (\log \dot{\gamma})^i,$$

где η представляет вязкость в Па, $\dot{\gamma}$ представляет скорость сдвига в с^{-1} и a_i являются коэффициентами, которые следуют из соответствующей процедуры подгонки. Из этого уравнения затем рассчитывают вязкость при скорости сдвига $\eta^{316} \text{ с}^{-1}$ ($\log \dot{\gamma} = 2,5$). Предпочтительно, интерполимеры данного изобретения имеют вязкость η при 316 см^{-1} η^{316} , которая отвечает следующей

зависимости:
 $\log \eta^{316} = 2,80 - 0,2861 \times \log(I_2)$,
 и наиболее предпочтительно отвечает
 $\log \eta^{316} = 2,61 - 0,2298 \times \log(I_2)$.

Интерполимеры данного изобретения, при получении из диена, который содержит только две ненасыщенные углерод-углеродные двойные связи, которые обе являются легко полимеризуемыми двойными связями, не содержат значительные количества ненасыщенности и, в общем, не способны к вулканизации. Должно быть ясно, что выгоду данного изобретения используют и ее можно получить, когда потребуется, обеспечить интерполимер, который способен к вулканизации.

Согласно другому аспекту данного изобретения, такой вулканизуемый интерполимер можно обеспечить либо введением дополнительного полиена в интерполимер, и этот дополнительный полиен имеет только одну двойную связь, которая в

условиях полимеризации, легко полимеризуема, либо введением полиена, который, помимо того, что имеет две легко полимеризуемые углерод-углеродные двойные связи, имеет дополнительную двойную связь, которая легко не полимеризуется. Полученный интерполимер будет содержать остаточные ненасыщенные связи, которые можно использовать для целей сшивки или вулканизации, например используя сшивающие агенты, такие как сера, и фенольные сшиватели. Иллюстративные примеры таких дополнительных диенов, содержащих только одну легко полимеризуемую связь, включают несопряженные диены, имеющие а) одну двойную связь типа, выбранного из концевой олефиновой связи и двойной связи в системе напряженного кольца, и б) одну двойную связь, выбранную из внешних, не концевых двойных связей и двойных связей в ненапряженных системах. Примерами таких дополнительных диенов являются 1,4-гексадиен, 5-этилиден-2-норборнен, 5-винилиден-2-норборнен, 5-метилден-2-норборнен, и дициклопентадиен. Примерами полиена, который помимо того, что имеет две легко полимеризуемые углерод-углеродные двойные связи, имеет дополнительную двойную связь, которая легко не полимеризуется, являются 1,4,9-декатриен и 1,4,11-додекатриен.

Интерполимеры данного изобретения обычно характеризуются одним ДСК пиком плавления, обычно в диапазоне от 60 °C до 130 °C, при использовании дифференциального сканирующего калориметра, с использованием в качестве стандартов индия и деионизованной воды. Способ включает использование образцов весом 5-7 мг, "первый нагрев" до 150 °C, который проводят за 4 мин, охлаждение со скоростью 10 °C/мин до 30 °C, которое проводят в течение 3 мин, и подъем температуры со скоростью 10 °C/мин до 150 °C в качестве "второго нагрева". Пик(и) плавления берут из кривой зависимости теплового эффекта от температуры для "второго нагрева".

Интерполимеры, полученные с использованием нестандартных условий полимеризации, т.е. используя более чем одну реакционную зону с различными условиями полимеризации в каждой зоне, или используя две различные каталитические системы с различными условиями полимеризации, или комбинацию и того и другого, могут иметь более чем один ДСК пик плавления.

Интерполимеры данного изобретения можно получить по способу, включающему интерполимеризацию в реакторе полимеризации олефина и полиена в присутствии катализатора переходного металла, включающего соединение переходного металла, содержащего, по крайней мере, одну π -связанную связь анионную лигандную группу, где полиен и олефин подаются в реактор полимеризации при молярном отношении от 0,00005 до 0,3 моля полиена на моль олефина. При необходимости, более чем один полиен может вводиться одновременно.

В зависимости от требуемой плотности интерполимера относительные количества

олефинов можно регулировать. Например, для полимеров на основе этилена плотность удобно корректировать, используя дополнительный олефин, в частности дополнительный α -олефин. Количество такого другого олефина, подлежащего использованию, в способе полимеризации зависит от количества олефина, подлежащего включению в интерполимер, и от относительных реакционных способностей этилена и такого дополнительного олефина. Эти относительные реакционные способности можно легко определить и они зависят от каталитической системы и используемых условий полимеризации.

Количество α -олефина, подлежащего подаче в реактор полимеризации, варьируется от 0 моля для плотности 0,97 г/см³ до 0,3 моля α -олефина на моль этилена для плотности 0,85 г/см³. Катализаторы, описанные здесь, и особенно так называемые катализаторы сонапряженной геометрии, способны вводить высокие количества α -олефина в интерполимер. При получении интерполимеров на основе этилена конверсия этилена предпочтительно составляет от 50 до 95%, предпочтительно от 65 до 95%, и наиболее предпочтительно от 75 до 92%. При слишком низких конверсиях способ не является очень экономичным и при слишком высоких конверсиях он может быть трудно контролируемым способом, поскольку незначительные вариации в концентрациях мономера или соотношениях могут оказывать значительное влияние на конечный продукт. Конверсия дополнительного α -олефина обычно находится в диапазоне от 20 до 60%.

Количество используемого полиена мало по сравнению со значительным улучшением свойств продукта. Катализатор, описанный здесь, и особенно катализатор с геометрией сонапряженного типа, очень эффективны для включения полиена в интерполимер. Для того чтобы обеспечить желаемые улучшения свойств, связанных с напряжением расплава или переработкой, количество полиена, подлежащего использованию, зависит, среди прочих вещей, от длины углеродной цепи полиена. Обычно, молярное отношение 1,7-октадиена к этилену при подаче в реактор полимеризации составляет от 0,001 до 0,3 моля 1,7-октадиена на моль этилена, предпочтительно от 0,001 до 0,2, и наиболее предпочтительно от 0,003 до 0,007. Неожиданно, полиены, имеющие, по крайней мере, 10 углеродных атомов, например 1,9-декадиен, как было установлено, являются намного эффективнее в отношении свойств конечного полимера, чем полиены с меньшим числом углеродов. Обычно, молярное отношение 1,9-декадиена к этилену при подаче в реактор полимеризации составляет от 0,00005 до 0,03 моля 1,9-декадиена на моль этилена, предпочтительно от 0,0001 до 0,005, и наиболее предпочтительно от 0,0003 до 0,002. При слишком больших количествах полиена может происходить образование геля, которое может привести к менее желательным свойствам. Кроме того, в растворе способе полимеризации, слишком большие количества полиена приводят к повышению вязкости раствора полимера, которое нежелательно.

Было обнаружено, что только приблизительно одна пятая молярных

эквивалентов 1,9-декадиена требуется для того, чтобы достичь того же уровня улучшений свойств расплава или переработки, чем с 1,7-октадиеном, для интерполимеров на основе этилена с плотностью вплоть до приблизительно 0,89 г/см³. Для интерполимеров на основе этилена с плотностью более высокой, чем приблизительно 0,89 г/см³, только приблизительно одна пятнадцатая молярных эквивалентов 1,9-декадиена требуется для получения тех же самых свойств, чем с 1,7-октадиеном. Кроме того было установлено, что в интерполимере остается меньше непрореагировавшего 1,9-декадиена, чем 1,7-октадиена.

Каталитическая система, подлежащая использованию в способе данного изобретения, включает соединение переходного металла, содержащее, по крайней мере, одну π -связанную анионную лигандную группу. Подходящие соединения переходного металла включают производные любого переходного металла, включая лантаниды, но предпочтительно переходные металлы Группы 3 или 4 или лантаниды, которые находятся в состоянии формального окисления +2, +3 или +4 и которые несут, по крайней мере, одну π -связанную анионную лигандную группу. Предпочтительные соединения включают комплексы металла, содержащие от 1 до 3 π -связанных анионных лигандных групп, которые могут быть циклическими или нециклическими группами с делокализованными π -связанными анионными лигандами. Иллюстративными примерами таких π -связанных анионных лигандных групп являются сопряженные или несопряженные, циклические или нециклические диенильные группы, аллильные группы и ареновые группы. Под термином " π -связанный" понимают, что лигандная группа связана с переходным металлом посредством π -связи.

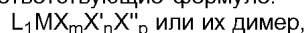
Каждый атом в группе с делокализованной π -связью может независимо быть замещен радикалом, выбранным из галогена, гидрокарбила, галогидрокарбила и гидрокарбил-замещенных металлоидом радикалов, где металлоид выбран из Группы 14 Периодической таблицы элементов. Под термином "гидрокарбил" подпадают C₁₋₂₀ линейные, разветвленные и циклические алкильные радикалы, C₆₋₂₀ ароматические радикалы, C₇₋₂₀ алкил-замещенные ароматические радикалы и C₇₋₂₀ арил-замещенные алкильные радикалы. Кроме того, два или несколько таких радикалов могут вместе образовывать конденсированную кольцевую систему или гидрированную конденсированную кольцевую систему. Подходящие гидрокарбил-замещенные металлоидорганические радикалы включают моно-, ди- и тризамещенные металлоидорганические радикалы Группы 14 Периодической системы элементов, где каждая из гидрокарбильных групп содержит от 1 до 20 углеродных атомов. Примеры подходящих гидрокарбил-замещенных металлоидорганических радикалов

включают триметилсилильные, триэтилсилильные, этилдиметилсилильные, метилдиэтилсилильные, трифенилгермилльные и триметилгермилльные группы.

Примеры подходящих анионных групп с делокализованной π -связью включают

циклопентадиенильные, инденильные, флуоренильные, тетрагидроинденильные, тетрагидрофлуоренильные, октагидрофлуоренильные, пентадиенильные, циклогексадиенильные, дигидроантраценильные, гексагидроантраценильные и декагидроантраценильные группы, а также их C₁₋₁₀ гидрокарбил-замещенные производные. Предпочтительными анионными группами с делокализованными π -связями являются циклопентадиенил, пентаметилциклопентадиенил, тетраметилциклопентадиенил, инденил, 2,3-диметилинденил, флуоренил, 2-метилинденил и 2-метил-4-фенилинденил.

Подходящим соединением переходных металлов может быть любое производное любого переходного металла, включая лантаниды, но предпочтительно переходных металлов Группы 3, 4, или лантанида. Более предпочтительны комплексы металлов, соответствующие формуле:



где L представляет анионную, с делокализованной π -связью группу, которая связана с M, содержащая вплоть до 50 неводородных атомов, причем необязательно две L группы могут быть связаны вместе, образуя мостиковую структуру, и, кроме того, необязательно одна L может быть связана с X;

M представляет металл Группы 4 Периодической таблицы элементов в состоянии формального окисления +2, +3 или +4;

X представляет необязательный двухвалентный заместитель с вплоть до 50 неводородными атомами, который вместе с L образует металлоцикл с M;

X' представляет необязательное нейтральное основание Льюиса, имеющее вплоть до 20 неводородных атомов;

X'' в каждом случае представляет моновалентную, анионную часть, имеющую вплоть до 40 неводородных атомов, необязательно, две X'' группы могут быть ковалентно связаны вместе, образуя двухвалентный дианионный фрагмент, имеющий обе валентности, связанные с M, или образуют нейтральный, сопряженный или несопряженный диен, который π -связан с M (вследствие чего M находится в состоянии окисления +2), или, кроме того, необязательно, одна или более X'' и одна или более X' групп могут быть связаны вместе, тем самым образуя фрагмент, который как ковалентно связан с M, так и координирован с ним посредством функциональности основания Льюиса;

I равно 1, или 2, или 3;

m равно 0 или 1;

n представляет число от 0 до 3;

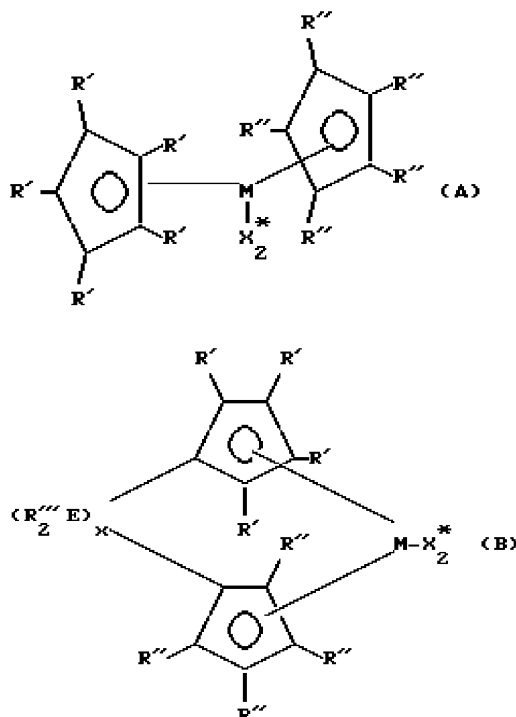
p представляет целое число от 0 до 3;

и сумма I+m+p равна состоянию формального окисления M.

Предпочтительные комплексы включают комплексы, содержащие либо одну, либо две L группы. Последние комплексы включают комплексы, содержащие мостиковую группу, связывающую две L группы.

Предпочтительными мостиковыми группами являются группы, соответствующие формулам $(ER_2^*)_x$, где E представляет кремний или углерод, R^* , независимо, в каждом случае представляет водород или группу, выбранную из силила, гидрокарбила, гидрокарбилокси и их комбинаций, причем указанный R^* имеет вплоть до 30 углеродных или кремниевых атомов, и x равен от 1 до 8. Предпочтительно, R^* , независимо, в каждом случае представляет метил, бензил, трет-бутил, этокси, пропокси, 2-бутокси или фенил.

Примерами вышеприведенных бис (L)-содержащих комплексов являются соединения, соответствующие формуле (A) или (B):



где M представляет титан, цирконий или гафний, предпочтительно цирконий или гафний, в состоянии формального окисления +2 или +4;

R' и R'' , в каждом случае, независимо выбраны из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, циано, галогена и их комбинаций, причем указанные R' и R'' имеют вплоть до 20 неводородных атомов, или соседние R' и R'' группы вместе образуют двухвалентное производное (т.е. гидрокарбадиил, силадиил или гермадиил группа), тем самым образуя конденсированную кольцевую систему;

X^* , независимо в каждом случае представляет анионную лигандную группу с вплоть до 40 неводородных атомов, или две X^* группы вместе образуют двухвалентную анионную лигандную группу с вплоть до 40 неводородными атомами, образуя π -комплекс с M, где M находится в состоянии формального окисления +2; и

R^* , E и x такие, как определено ранее.

Вышеприведенные комплексы металлов особенно подходят для получения полимеров, имеющих стереорегулярную молекулярную структуру. При такой способности предпочтительно, чтобы комплекс обладал C_s симметрией или обладал хиральной,

пространственно-жесткой структурой.

Примерами первого типа являются соединения, обладающие различными делокализованными π -связанными системами, такие как цикlopentadiенильная группа и флуоренильная группа. Подобные системы, основанные на Ti(IV) или Zr(IV), раскрыты для получения синдиотактических олефиновых полимеров Ewen et al., J.Am.Chem. Soc., 110, 6255-6256 (1980). Примеры хиральных структур включают бис-инденильные комплексы. Подобные системы, основанные на Ti(IV) или Zr(IV) раскрыты для получения изотактических олефиновых полимеров Wild et al., J.Organomet.Chem., 232, 233-47, (1982).

Иллюстративными примерами мостиковых лигандов, содержащих две π -связанные группы, являются:

(диметилсилил-бис-циклопентадиенил),
(диметилсилил-бис-метилциклопентадиенил),
(диметилсилил-бис-этилциклопентадиенил),
(диметилсилил-бис-трет-бутилциклопентадиенил),
(диметилсилил-бис-тетраметилциклопентадиенил),
(диметилсилил-бис-инденил),
(диметилсилил-бис-тетрагидроинденил),
(диметилсилил-бис-флуоренил),
(диметилсилил-бис-тетрагидрофлуоренил),
(диметилсилил-бис-2-метил-4-фенилindenил),
(диметилсилил-бис-2-метиленденил),
(ди-метилсилил-циклопентадиенил-флуоренил),
(1,1,2,2-тетраметил-1,2-дисилил-бис(циклопентадиенил),
(1,2-бис(циклопентадиенил)этан) и
(изопропилиден-циклопентадиенил-флуоренил).

Предпочтительные X^* группы выбраны из гидрида, гидрокарбила, силила, гермила, галогенгидрокарбила, галогенсилила, силилгидрокарбила и аминокгидрокарбильных групп, или две X^* группы вместе образуют двухвалентное производное сопряженного диена или же вместе они образуют нейтральный, π -связанный, сопряженный диен. Наиболее предпочтительными X^* группами являются C_{1-20} гидрокарбильные группы.

Подходящие двухвалентные X^* заместители предпочтительно включают группы, содержащие вплоть до 30 неводородных атомов, включая, по крайней мере, один атом, который является кислородом, серой, бором или членом Группы 14 Периодической таблицы элементов, непосредственно связанный с делокализованной π -связанной группой, и отличный атом, выбранный из азота, фосфора, кислорода или серы, который ковалентно связан с M.

Дополнительный класс комплексов металла, используемый в данном изобретении, соответствует формуле:

$L_1MX_mX'_nX''_p$ или их димер,

где L представляет анионную, делокализованную, π -связанную группу, которая связана с M, содержащая вплоть до 50 неводородных атомов;

М представляет металл Группы 4 Периодической таблицы элементов в состоянии формального окисления +2, +3 или +4;

Х представляет двухвалентный заместитель с вплоть до 50 неводородными атомами, который вместе с L образует металлоцикл с М;

Х' представляет необязательный нейтральный лиганд-основание Льюиса, имеющее вплоть до 20 неводородных атомов;

Х'', в каждом случае, представляет моновалентный, анионный фрагмент, имеющий вплоть до 20 неводородных атомов, необязательно две Х' группы вместе могут образовывать двухвалентную анионную часть, имеющую обе валентности, связанные с М, или нейтральный C₅₋₃₀ сопряженный диен, и, кроме того, необязательно, Х' и Х'' могут быть связаны вместе, тем самым образуя часть, которая как ковалентно связана с М, так и координирована с ним посредством функциональности основания Льюиса;

l равно 1 или 2;

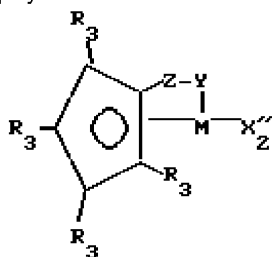
m равно 1;

n представляет число от 0 до 3;

p представляет целое число от 1 до 2; и

сумма l+m+p равна состоянию формального окисления М.

Предпочтительный класс координационных комплексов металлов Группы 4, используемый согласно данному изобретению, соответствует формуле:



где М представляет титан или цирконий в состоянии формального окисления +2 или +4;

R₃ в каждом случае, независимо выбран из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, циано, галогена и их комбинаций, причем указанный R₃ имеет вплоть до 20 неводородных атомов, или соседние R₃ группы вместе образуют двухвалентное производное (т. е. гидрокарбадиил, силадиил или гермадиил группа), тем самым образуя конденсированную кольцевую систему;

каждый Х'', независимо, представляет галоген, гидрокарбиловую, гидрокарбилокси или силильную группу, причем указанная группа имеет вплоть до 20 неводородных атомов, или две Х'' группы вместе образуют C₅₋₃₀ сопряженный диен;

Y представляет -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-, и

Z представляет SiR₂^{*}, CR₂^{*}, SiR₂^{*}SiR₂^{*}, CR₂^{*}CR₂^{*}, CR^{*}=CR^{*}, CR₂^{*}SiR₂^{*} или GeR₂^{*},

где R^{*} такой, как определен ранее.

Иллюстративные примеры комплексов металла Группы 4, которые могут быть использованы в практике данного изобретения, включают:

циклопентадиенилтитантриметил,
циклопентадиенилтитантриэтил,
циклопентадиенилтитантриизопропил,
циклопентадиенилтитантрифенил,
циклопентадиенилтитантрибензил,

циклопентадиенилтитан-2,4-пентадиенил,
циклопентадиенилтитан-
диметилметоксид,
циклопентадиенилтитандиметилхлорид,
пентаметилциклопентадиенилтитантримет
ил,
инденилтитантриметил,
инденилтитантриэтил,
инденилтитантрипропил,
инденилтитантрифенил,
тетрагидроинденилтитантрибензил,
пентаметилциклопентадиенилтитантриизо
пропил,
пентаметилциклопентадиенилтитантрибен
зил,
пентаметилциклопентадиенилтитандимети
лметоксид,
пентаметилциклопентадиенилтитандимети
лхлорид,
(η⁵
-2,4-диметил-1,3-пентадиенил)титантриметил,
октагидрофлуоренилтитантриметил,
тетрагидроинденилтитантриметил,
тетрагидрофлуоренилтитантриметил,
(1,1-диметил-2,3,4,9,10- η
-1,4,5,6,7,8-гексагидро-
нафталинил)титантриметил,
(1,1,2,3-тетраметил-2,3,4,9,10- η
-1,4,5,6,7,8-
гексагидронафталинил)титантриметил,
(трет-бутиламидо) (тетраметил
- η⁵ -циклопентадиенил)
диметилсилантитандихлорид,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -циклопентадиенил)
диметилсилантитан диметил,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -циклопентадиенил)-1,2-
этандиилтитан диметил,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -инденил)диметилсилантитан
диметил,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -циклопентадиенил)
диметилсилан титан (III)
2-(диметиламино)бензил,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -циклопентадиенил)
диметилсилан титан (III) аллил,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил- η⁵ -циклопентадиенил)
диметилсилантитан (II)
1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2-метиленденил)
диметилсилантитан (II)
1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(2,3-метиленденил)-диметилсилантитан (IV)
1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(2,3-диметиленденил)диметилсилантитан (II)
1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо) (2,
3-диметиленденил)диметилсилантитан (IV)
1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(2,3-диметиленденил)диметилсилантитан (II)
1,3-пентадиен,
(трет-бутиламидо) (2-метиленденил)
диметилсилантитан (II) 1,3-пентадиен,

(трет-бутиламидо)
(2-метилинденил)диметилсилантитан (IV)
диметил,
(трет-бутиламидо)
(2-метил-4-фенилинденил)диметилсилантитан
(II) 1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил) -
диметилсилантитан (IV) 1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)
диметилсилантитан (II)
1,4-дибензил-1,3-бутадиен,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)
диметилсилантитан (II) 2,4-гексадиен,
(трет-бутиламидо)
(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)
диметилсилантитан (II) 3-метил-1,3-пентадиен,
(трет-бутиламидо)
(2,4-диметил-1,3-пентадиен-2-ил)
диметилсилантитандиметил,
(трет-бутиламидо)
(1,1-диметил-2,3,4,9,10-η⁵-1,4,5,6,7,8-
гексагидронафталин-4-ил)диметилсилантитан
диметил и
(трет-бутиламидо) (1,1,2,
3-тетраметил-2,3,4,9,10-η⁵-
1,4,5,6,7,8-гексагидронафталин-4-ил)диметилс
илантитандиметил.
Бис (L)-содержащие комплексы,
включающие мостиковые комплексы,
подходящие для использования в данном
изобретении, включают:
бис-циклопентадиенилцирконийдиметил,
бисциклопентадиенилтитандиэтил,
бисциклопентадиенилтитандиизопропил,
бисциклопентадиенилтитандифенил,
бисциклопентадиенилцирконийдибензил,
бисциклопентадиенилтитан-2,4-
пентадиенил,
бис-циклопентадиенилтитанметилметоксид
,
бисциклопентадиенилтитанметилхлорид,
биспентаметилциклопентадиенилтитандим
етил,
бисинденилтитандиметил,
инденилфлуоренилтитандиэтил,
бисинденилтитанметил (2-(диметиламино)
бензил),
бисинденилтитанметилтриметилсиллил,
бистетрагидроинденилтитанметилтримети
лсиллил,
биспентаметилциклопентадиенилтитандии
зопропил,
биспентаметилциклопентадиенилтитандиб
ензил,
биспентаметилциклопентадиенилтитанмет
илметоксид,
биспентаметилциклопентадиенилтитанмет
илхлорид,
(диметилсиллил-бис-циклопентадиенил)цир
конийдиметил,
(диметилсиллил-бис-пентаметилциклопента
диенил)титан-2,4- пентадиенил,
(диметилсиллил-бис-трет-бутилциклопентад
иенил)цирконийдихлорид,
(метилен-бис-пентаметилциклопентадиени
л)титан (III)-2- (диметиламино)бензил,
(диметилсиллил-бис-инденил)цирконийдихл
орид,
(диметилсиллил-бис-2-метилинденил)цирко
нийдиметил,
(диметилсиллил-бис-2-метил-4-фенилинден

ил) цирконийдиметил,
(диметилсиллил-бис-2-метилинденил)цирко
ний-1,4-дифенил- 1,3-бутадиен,
(диметилсиллил-бис-2-метил-4-фенилинден
ил)цирконий (II) 1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(диметилсиллил-бис-тетрагидроинденил)цир
коний (II) 1,4-дифенил-1,3-бутадиен,
(диметилсиллил-бис-флуоренил) цирконий
дихлорид,
диметилсиллил-бис-тетрагидрофлуоренил)
цирконий-ди (триметилсиллил),
(изопропилиден) (циклопентадиенил)
(флуоренил) цирконий дибензил и
(диметилсиллилпентаметилциклопентадиен
илфлуоренил) цирконийдиметил.
Другие соединения, которые используют в
каталитических системах, особенно
соединения, содержащие другие металлы
Группы 4, будут, конечно, очевидны для
специалистов в данной области техники.
Комплексы делаются каталитически
активными путем комбинации с активирующим
сокатализатором или путем использования
метода активации. Подходящие активирующие
сокатализаторы, используемые здесь,
включают полимерные или олигомерные
алюмоксаны, особенно метилалюмоксан,
триизобутил алюминий модифицированный
метилалюмоксан, или изобутиллаюмоксан;
нейтральные кислоты Льюиса, такие как
C 1-30 гидрокарбил, замещенный
соединениями Группы 13, особенно
три(гидрокарбил)- алюминий или соединения
три (гидрокарбил) бора и галогенированные
(включая пергалогенированные) их
производные, имеющие от 1 до 10 углеродов в
каждом гидрокарбиле или галогенированной
гидрокарбильной группе, более
предпочтительно перфторированные
соединения три (арил) бора, и наиболее
предпочтительно
трис(пентафторфенил)боран; неполимерные,
совместимые, некоординирующие,
ион-образующие соединения (включая
использование таких соединений в
окисляющих условиях), особенно
использование солей аммония, фосфония,
оксония, карбония, силилия или сульфония,
совместимых, некоординирующих анионов или
солей ферроцена совместимых,
некоординирующих анионов; электролиз в
массе (объясненный более детально в
дальнейшем); и комбинации
вышеприведенных активирующих
сокатализаторов и методов. В нижеследующих
ссылках речь идет о вышеприведенных
активирующих сокатализаторах и методах
активации в отношении различных комплексов
металла: EP-A-277 003, Патент США 5 153
157, Патент США 5 064 802, EP-A-468 651
(эквивалентна Заявке на Патент США
серийный N 07/547 718), EP-A-520 732
(эквивалентна Заявке на Патент США
серийный N 07/876 268), EP-A-520 732
(эквивалентна Заявке на Пат.США серийный N
07/884 966, filed May 1, 1992) и Патент США
5 470 993.
Комбинации нейтральных кислот Льюиса,
особенно комбинация соединения триалкил
алюминия, имеющего от 1 до 4 углеродов в
каждой алкильной группе, и галогенированного
соединения три (гидрокарбил) бора, имеющего
от 1 до 20 углеродов в каждой
гидрокарбильной группе, особенно трис
(пентафторфенил) боран, кроме того,

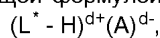
комбинации смесей таких нейтральных кислот Льюиса с полимерным или олигомерным алюмоксаном, и комбинации одной нейтральной кислоты Льюиса, особенно трис-(пентафторфенил) бора с полимерным или олигомерным алюмоксаном, являются особенно желательными активирующими сокатализаторами.

Подходящие ион-образующие соединения, используемые в качестве сокатализаторов, включают катион, который представляет кислоту Бренстеда, способную служить донором протона, и совместимый, некоординирующий анион A^- . Используемый здесь термин "некоординирующий" означает анион или вещество, которое либо не координирует с

комплексом-предшественником, содержащим металл Группы 4, или каталитическим производным, полученным из него, либо который только слабо координирует с такими комплексами, тем самым оставаясь достаточно лабильным для того, чтобы быть замещенным нейтральным основанием Льюиса. Некоординирующий анион, в частности, имеет отношение к аниону, который, при функционировании в качестве балансирующего заряд аниона в катионном комплексе металла, не переносит анионный заместитель или фрагмент его к указанному катиону, тем самым образуя нейтральные комплексы. "Совместимые анионы" являются анионами, которые не деградируют до нейтрального состояния, когда первоначально образованный комплекс разлагается, и которые не мешают требуемой последующей полимеризации или другим использованиям комплекса.

Предпочтительными анионами являются анионы, содержащие единственный координационный комплекс, включающий несущее заряд металлческое или металлоидное ядро, и этот анион способен балансировать заряд активной разновидности катализатора (катион металла), который может образоваться, когда два компонента соединяются. Кроме того, указанный анион должен быть достаточно лабильным, чтобы быть замещенным олефиновыми, диолефиновыми и ацетилен ненасыщенными соединениями или другими нейтральными основаниями Льюиса, такими как эфиры и нитрилы. Подходящие металлы включают, но ими не ограничиваются, алюминий, золото и платину. Подходящие металлоиды включают, но ими не ограничиваются, бор, фосфор и кремний. Соединения, содержащие анионы, которые включают координационные комплексы, содержащие единственный металл или атом металлоида, конечно известны специалистам в данной области, и многие, в частности такие соединения, содержащие один атом бора в анионной части, являются коммерчески доступными.

Предпочтительно, такие сокатализаторы могут быть представлены нижеследующей общей формулой:



где L^* представляет нейтральное основание Льюиса;

$(L^* - H)^+$ представляет кислоту Бренстеда;

A^{d-} представляет некоординирующий, совместимый анион, имеющий заряд d^- , и d представляет целое число от 1 до 3.

Более предпочтительно,

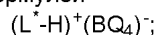
A^{d-} соответствует формуле: $[M'Q_d]^-$;

где:

M' представляет бор или алюминий в состоянии формального окисления +3; и

Q , независимо в каждом случае, выбран из гидрида, диалкиламино, галогенида, гидрокарбила, гидрокарбилоксида, галогензамещенного гидрокарбила, галогензамещенного гидрокарбилокси и галогензамещенного силилгидрокарбил радикалов (включая пергалогенированный гидрокарбил, пергалогенированный гидрокарбилокси и пергалогенированный силилгидрокарбил радикалы), причем указанный Q имеет вплоть до 20 углеродов при условии, что в не более, чем одном случае Q является галогенидом. Примеры подходящих гидрокарбилоксидных Q групп раскрываются в Патенте США 5 296 433.

В более предпочтительном варианте воплощения d равно единице, т.е. противоион имеет один отрицательный заряд и представляет A^- . Активирующие сокатализаторы, включающие бор, которые, в частности, используют для получения катализаторов данного изобретения, могут быть представлены нижеследующей общей формулой



где L^* такой, как определено ранее;

B представляет бор в состоянии формального окисления 3; и

Q является гидрокарбильной, гидрокарбилокси, фторированной гидрокарбильной, фторированной гидрокарбилокси или фторированной силилгидрокарбильной группой с вплоть до 20 неводородными атомами, при условии, что в более чем одном случае представляет Q гидрокарбил.

Наиболее предпочтительно, чтобы Q в каждом случае являлось фторированной арильной группой, в частности пентафторфенильной группой.

Иллюстративными, но неограничивающими, примерами соединений бора, которые могут использоваться в качестве активирующего сокатализатора для получения катализаторов, являются соли тризамещенного аммония, такие как

триметиламмонийтетраakis(пентафторфенил)борат, триэтиламмоний тетраakis(пентафторфенил)борат, трипропиламмоний тетраakis(пентафторфенил)борат, три(н-бутил)аммоний тетраakis(пентафторфенил)борат, три(втор-бутил)аммоний тетраakis(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний н-бутилтрис(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний бензилтрис(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(4-(трет-бутилдиметилсилил)- 2,3,5,6-тетрафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний тетраakis(4-(триизопропилсилил)- 2,3,5,6-тетрафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний пентафторфенокситрис(пентафторфенил)бор

ат,
 N,N-диэтиланилиний
 тетраakis(пентафторфенил)борат,
 N,N-диметил-2,4,6-триметиланилиний
 тетраakis(пентафторфенил)борат,
 триметиламмоний
 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
 триэтиламмоний
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
 трипропиламмоний
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
 три(н-бутил)аммоний
 тетраakis-(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат,
 диметил(трет-бутил)аммоний
 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил) борат,
 N,N-диметиланилиний тетраakis
 (2,3,4,6-тетрафторфенил) борат,
 N,N-диэтиланилиний
 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат и
 N, N-диметил-2,4,6-триметиланилиний
 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат;
 диалкиламмониевые соли, такие как
 ди-(изопропил) аммоний
 тетраakis(пентафторфенил)борат и
 дициклогексиламмоний тетраakis-
 (пентафторфенил) борат; соли
 три-замещенного фосфония, такие как:
 трифенилфосфоний тетраakis
 (пентафторфенил) борат,
 три(о-толил)фосфоний тетраakis
 (пентафторфенил) борат и три (2,6-ди-
 метилфенил)фосфоний тетраakis
 (пентафторфенил) борат; соли
 ди-замещенного оксония, такие как
 дифенилоксоний тетраakis (пентафторфенил)
 борат, ди(о-толил)оксоний тетраakis
 (пентафторфенил) борат и
 ди(2,6-диметилфенил)оксоний тетраakis
 (пентафторфенил) борат; соли
 ди-замещенного сульфония, такие как
 дифенилсульфоний
 тетраakis(пентафторфенил)борат, ди(о-толил)
 сульфоний тетраakis(пентафторфенил)борат и
 бис(2,6-диметилфенил) сульфоний
 тетраakis(пентафторфенил)борат.

Предпочтительные $(L^+-H)^+$ катионы
 представляют N,N-ди-метиланилиний и
 трибутиламмоний.

Другой подходящий ион-образующий,
 активирующий сокатализатор включает соль
 катионного окисляющего средства и
 некоординирующего, совместимого аниона,
 представленную формулой: $(Ox^{e+})_d(A^{d-})_e$,
 где: Ox^{e+} представляет катионное
 окисляющее средство, имеющее заряд e^+ ; e
 представляет целое число от 1 до 3; и A^{d-} и d
 такие, как определено выше.

Примеры катионных окисляющих средств
 включают: ферроцений,
 гидрокарбил-замещенный ферроцений,
 Ag^+ или Pb^{+2} . Предпочтительными
 вариантами воплощения A^{d-} являются
 A^{d-} анионы, ранее определенные в отношении
 кислоты Бренстеда, содержащие
 активирующие сокатализаторы, особенно
 тетраakis(пентафторфенил)борат.

Другой подходящий ион-образующий,
 активирующий сокатализатор включает
 соединение, которое представляет соль иона
 карбения и некоординирующего, совместимого
 аниона, представленное формулой: $\odot^+A^-$,
 где $\odot^+$ представляет C_{1-20} ион карбения и
 A^- такой, как определено ранее.

Предпочтительным ионом карбения является
 тритил катион, то есть трифенилметил.

Еще один подходящий ион-образующий,
 активирующий сокатализатор включает
 соединение, которое представляет соль иона
 силилия и некоординирующего, совместимого
 аниона, представленное формулой:
 $R_3Si(X')_q^+A^-$, где R представляет
 C_{1-10} гидрокарбил и X' , q и A^- такие, как
 определено выше.

Предпочтительными солями силилия -
 активирующими сокатализаторами являются
 триметилсилилий тетраakis(пентафторфенил)
 борат, тритриэтилсилилий(пентафторфенил)
 борат и эфир-замещенные аддукты их. Соли
 силилия, как родовое понятие, раскрыты в
 J.Chem. Soc.,Chem.Comm., 1993, 383-384, а
 также Lambert, J. B., et al.,
 Organometallics, 1994, 13, 1430-2443.
 Использование вышеупомянутых солей
 силилия в качестве активирующих
 сокатализаторов для катализаторов
 аддитивной полимеризации было заявлено в
 заявке на Патент США серийный N 08/304 315,
 поданной 12 сентября, 1994 г.

Некоторые комплексы спиртов,
 меркаптанов, силанов и оксимов с
 трис(пентафторфенил)бораном также
 являются эффективными активаторами
 катализатора и могут быть использованы
 согласно данному изобретению. Такие
 сокатализаторы раскрываются в Патенте 5
 296 433.

Техника объемного электролиза
 (электролиза в массе) включает
 электрохимическое окисление комплекса
 металла в условиях электролиза в
 присутствии поддерживающего электролита,
 содержащего некоординирующий, инертный
 анион. Согласно методу, растворители,
 поддерживающие электролиты и электродные
 потенциалы для электролиза, используют так,
 чтобы побочные продукты электролиза,
 которые превращали бы комплекс металла в
 каталитически неактивный, в основном, не
 образовывались во время реакции. Более
 конкретно, подходящими растворителями
 являются вещества, которые являются:
 жидкостями в условиях электролиза (обычно
 температуры от 0 до 100°C), способными
 растворять поддерживающий электролит, и
 инертными. "Инертными растворителями"
 являются те, которые не восстанавливаются
 или не окисляются в условиях реакции,
 применяемых для электролиза. Обычно
 можно, с точки зрения требуемой реакции
 электролиза, выбрать растворитель и
 поддерживающий электролит, на которые не
 действует электрический потенциал,
 используемый для требуемого электролиза. К
 предпочтительным растворителям относятся
 дифторбензол (все изомеры), диметоксиэтан
 (ДМЭ, DME) и их смеси.

Электролиз может быть проведен в
 стандартной электролитической камере,
 содержащей анод и катод (также называемые
 как рабочий электрод и противо-электрод,
 соответственно). Подходящими материалами
 для конструирования камеры являются стекло,
 пластик, керамика и покрытый стеклом
 металл. Электроды получают из инертных
 проводящих материалов, на которые не
 действуют реакционная смесь или условия
 реакции. Платина или палладий являются
 предпочтительными инертными проводящими

материалами. Обычно, ион-проницаемая мембрана, такая как тонкая спеченная стекломасса, разделяет камеру на отдельные камеры, камеру с рабочим электродом и камеру с противо-электродом. Работаящий электрод погружают в реакционную среду, содержащую комплекс металла, подлежащий активированию, растворитель, поддерживающий электролит, и любые другие вещества, требуемые для замедления электролиза или стабилизации образующегося комплекса. Противо-электрод погружают в смесь растворителя и поддерживающего электролита. Требуемое напряжение можно определить с помощью теоретических расчетов или экспериментально, путем зондирования камеры с использованием электрода сравнения, такого как серебряный электрод, погруженного в электролит камеры. Фоновый ток камеры, ток, текущий в отсутствие требуемого электролиза, также определяют. Электролиз завершают, когда ток падает от требуемого уровня до фонового уровня. Таким способом может быть легко определено полное превращение исходного комплекса металла.

Подходящие поддерживающие электролиты представляют соли, включающие в себя катион и совместимый, некоординирующий анион, A^- . Предпочтительными поддерживающими электролитами являются соли, соответствующие формуле G^+A^- , где:

G^+ представляет катион, который является не-реакционноспособным по отношению к исходному и образующемуся комплексу, и

A^- такой, как предварительно определен.

Примеры катионов G^+ включают катионы тетрагидрокарбил-замещенного аммония или фосфония, имеющие вплоть до 40 неводородных атомов. Предпочтительными катионами являются катионы тетра(н-бутиламмоний) и тетраэтиламмоний.

Во время активации комплексов данного изобретения при помощи объемного электролиза, катион поддерживающего электролита проходит к противо-электроду и A^- мигрирует к рабочему электроду, чтобы стать анионом образовавшегося окисленного продукта. Либо растворитель, либо катион поддерживающего электролита восстанавливается на противо-электроде в молярном количестве, равном с количеством окисленного комплекса металла, образуемом на рабочем электроде. Предпочтительные поддерживающие электролиты представляют тетрагидрокарбилалюминиевые соли тетракис(перфторарил) боратов, имеющие от 1 до 10 углеродов в каждой гидрокарбильной или перфторарильной группе, особенно тетра(н-бутиламмоний)тетракис(пентафторфенил) борат.

Дополнительный недавно открытый электрохимический метод генерации активирующего сокатализатора представляет электролиз дисиланового соединения в присутствии источника некоординирующего совместимого аниона. Эта техника более полно раскрыта и заявлена в ранее упомянутой заявке на Патент США серийный номер 08/304 315, поданной 12 сентября 1994 г.

Вышеприведенная техника электрохимического активирования и

активация сокатализаторов могут быть также использованы в комбинации. Особенно предпочтительной комбинацией является смесь три(гидрокарбил)алюминиевого или три(гидрокарбил)боранового соединения, имеющих от 1 до 4 углеродов в каждой гидрокарбильной группе с олигомерным или полимерным алюмоксановым соединением.

Молярное отношение применяемого катализатора/сокатализатора

предпочтительно колеблется от 1:10000 до 100:1, более предпочтительно от 1:5000 до 10:1, наиболее предпочтительно от 1:1000 до 1:1. Алюмоксан, когда его используют в качестве активирующего сокатализатора, применяют в большем количестве, обычно, по крайней мере, в 100 раз, чем количество комплекса, в расчете на моль. Трис(пентафторфенил)боран, когда его используют в качестве активирующего сокатализатора, применяют в молярном отношении к комплексу металла от 0,5:1 до 10:1, более предпочтительно от 1:1 до 6:1, наиболее предпочтительно от 1:1 до 5:1. Остаточные активирующие сокатализаторы обычно применяют в приблизительно равном эквимольном количестве с комплексом металла. Наиболее предпочтительный активирующий сокатализатор включает как сильную кислоту Льюиса, так и алюмоксан, особенно трис(пентафторфенил)боран и метилалюмоксан, модифицированный метилалюмоксан или диизобутилалюмоксан. Предпочтительные молярные отношения комплекс переходного металла : трис(пентафторфенил)боран : алюмоксан составляют от 1:1:1 до 1:5:20, более предпочтительно 1:1:1,5 до 1:5:15. Использование более низких уровней алюмоксана для получения олефиновых полимеров с высокими каталитическими эффективностями требует меньше дорогого алюмоксана и обеспечивает полимеры с более низкими уровнями остатка алюминия и, следовательно, более высокой прозрачности.

В конкретном предпочтительном варианте воплощения изобретения сокатализатор может быть использован в комбинации с три(гидрокарбил)алюминиевым соединением, имеющим от 1 до 10 углеродов в каждой гидрокарбильной группе или олигомерном или полимерном алюмоксане. Эти алюминиевые соединения можно применять для удаления примесей, таких как кислород, вода и альдегиды из полимеризационной смеси. Предпочтительные соединения алюминия включают соединения триалкилалюминия, имеющие от 2 до 6 углеродов в каждой алкильной группе, особенно соединения, где алкильными группами являются этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, пентил, неопентил или изопентил, и метилалюмоксан, модифицированный метилалюмоксан (то есть, метилалюмоксан, модифицированный с помощью реакции с триизобутилалюминием) (MMAO) и диизобутилалюмоксан. Молярное отношение соединения алюминия к комплексу металла составляет предпочтительно от 1:10000 до 1000:1, более предпочтительно от 1:5000 до 100:1, наиболее предпочтительно от 1:100 до 100:1.

Каталитическая система может быть получена как гомогенный катализатор путем добавления необходимых компонентов к растворителю. Каталитическая система может

быть также получена и применена как гетерогенный катализатор путем нанесения необходимых компонентов на каталитическую подложку. Подложка, особенно диоксид кремния, модифицированный диоксид кремния (диоксид, модифицированный кальцинированием (обжигом), обработкой соединением триалкилалюминия, имеющим от 1 до 10 углеродов в каждой алкильной группе, или обработкой алюмоксаном), оксид алюминия или полимер (особенно политетрафторэтилен или полиолефин) или другая подложка неорганическая или органическая подложка, может быть применена и ее желательно применять, когда катализатор используют в суспензионном или газофазном способе полимеризации. Подложку предпочтительно применяют в количестве, чтобы обеспечить массовое отношение катализатора (в расчете на металл) к подложке от 1:100000 до 1:10, более предпочтительно от 1:50000 до 1:20, наиболее предпочтительно от 1:10000 до 1:30. При получении в гетерогенной форме или нанесенной форме в качестве вещества подложки предпочтительно использовать диоксид кремния.

В общем, полимеризацию можно проводить в условиях, хорошо известных в данной области для реакций полимеризации типа Циглера-Натта или Камински-Зинна, то есть, при температуре от 0 до 250°C и давлениях от атмосферного до 2000 атм (0,1 до 100 мПа) и выше. При необходимости, могут быть применены условия, характерные для полимеризации в суспензии, растворе, взвеси, газовой фазе, или другие условия способа. Предпочтительными являются растворный, газофазный или суспензионный способы полимеризации. Наиболее предпочтителен растворный способ.

В зависимости от типа способа полимеризации подходящими растворителями или разбавителями, подлежащими использованию, являются некоординирующие, инертные жидкости. В условиях растворной полимеризации, растворитель используют для соответствующих компонентов реакции, в частности получаемого интерполимера. К предпочтительным растворителям относятся минеральные масла и различные углеводороды, которые являются жидкостью при температурах реакции. Иллюстративные примеры используемых растворителей включают углеводороды с прямой или разветвленной цепью, такие как алканы, например изобутан, бутан, пентан, изопентан, гексан, гептан, октан и нонан, а также смеси алканов, включая керосин и Isopar ETM, доступные от Exxon Chemicals Inc.; циклические и алициклические углеводороды, такие как циклопентан, циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси; ароматические и алкил-замещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, диэтилбензол и перфторированные углеводороды, такие как перфторированные C₄₋₁₀ алканы. К подходящим растворителям также относятся жидкие олефины, которые могут действовать в качестве мономеров или сомономеров. Смеси из вышеприведенных соединений также подходят.

Суспензионная полимеризация протекает в

жидких разбавителях и при условиях, в которых продукт полимеризации, в основном, нерастворим в разбавителе. Предпочтительно, разбавителем для суспензионной полимеризации является углеводород, предпочтительно насыщенный алифатический или циклоалифатический углеводород с, по крайней мере, 3, более предпочтительно, по крайней мере, 4 углеродными атомами.

Аналогично, α -олефиновый мономер или смесь различных α -олефиновых мономеров может быть использована в целом или как часть в качестве разбавителя. Типичными условиями суспензионного способа полимеризации являются 0-120 °C, более предпочтительно 30-100°C. Давление обычно находится в диапазоне от субатмосферного до 50 бар.

Типичными условиями газофазного способа полимеризации является температура от 20 до 100°C, более предпочтительно от 40 до 80°C. В газофазных способах давление обычно находится в диапазоне от субатмосферного до 100 бар. Предпочтительные газофазные способы полимеризации раскрыты в Патентах США 4 588 790, 4 543 399, 5 352 749 и 5 405 922, и Заявке на Патент США, серийный N 122582, поданной 17 сентября 1993 г. (соответствующая WO 9507942).

В большинстве реакций полимеризации молярное отношение катализатор : применяемые полимеризуемые соединения составляет от 10⁻¹²:10⁻¹ до 10⁻¹:1, более предпочтительно от 10⁻⁹:1 до 10⁻⁵:1.

В течение всего времени индивидуальные ингредиенты, а также восстановленные компоненты катализатора, должны быть защищены от кислорода и влаги. Поэтому, компоненты катализатора и катализаторы должны получаться и восстанавливаться в свободной от кислорода и влаги атмосфере. Поэтому предпочтительно реакции осуществлять в присутствии сухого инертного газа, такого как, например, азот.

Преимущественно, способ полимеризации выполняют при различных давлениях от 0,7 до 703 кг/см² (10 до 1000 psi) (70 до 7000 кПа), наиболее предпочтительно от 2 до 28 кг/см² (40 до 400 psi) (280 до 2800 кПа). Полимеризацию обычно проводят при температуре от 0 до 150°C, предпочтительно от 70 до 150°C.

Полимеризацию можно осуществлять как периодическим, так и непрерывным способом. Непрерывный способ предпочтителен и в нем катализатор, олефин, полиен и, необязательно, растворитель непрерывно подаются в реакционную зону и полимерный продукт непрерывно удаляется из нее. Предпочтительно, интерполимеры получают растворным способом, более предпочтительно с помощью непрерывного растворного способа.

Не ограничивая каким-либо путем объем данного изобретения, один способ осуществления такого процесса полимеризации заключается в следующем: в перемешиваемый сосуд-реактор олефиновый мономер вводят непрерывно вместе с растворителем и полиеновым мономером. Реактор содержит жидкую фазу, состоящую, в

основном, из мономеров вместе с каким-либо растворителем или дополнительным разбавителем. Катализатор и сокатализатор непрерывно вводят в жидкую фазу реактора. Температуру реактора и давление можно контролировать, регулируя отношение растворитель/мономер, скорость добавления катализатора, а также путем охлаждения или нагревания змеевиков, рубашек или и того и другого. Скорость полимеризации контролируют скоростью добавления катализатора. Молекулярную массу полимерного продукта контролируют, необязательно, регулируя другие переменные полимеризации, такие как температура, концентрация мономера или с помощью потока водорода, вводимого в реактор, как это известно в данной области. Вытекающий из реактора поток подвергают контакту со средством, дезактивирующим катализатор, таким как вода или спирт. Раствор полимера необязательно нагревают и полимерный продукт выделяют, отгоняя газообразные мономеры, а также остаточный растворитель или разбавитель, при пониженном давлении, и, при необходимости, проводя дополнительное обезгаживание в оборудовании, таком как обезгаживающий экструдер. В непрерывном способе среднее время пребывания катализатора и полимера в реакторе обычно составляет от 5 мин до 8 ч и предпочтительно от 10 мин до 6 ч.

В предпочтительном варианте режима работы полимеризацию проводят в системе непрерывной полимеризации в растворе, включающей, по крайней мере, два реактора, соединенные последовательно или параллельно. В одном реакторе получают продукт с относительно высокой средне-весовой молекулярной массой (M_w) (M_w от 100000 до 600000), в то время как во втором реакторе получают продукт с относительно низкой молекулярной массой (M_w от 10000 до 200000). Полиен предпочтительно вводят в реактор, в котором получают фракцию интерполимера с более высокой молекулярной массой, используя систему катализаторов и соответствующие скорости подачи полиена к олефину, как описано выше. Катализатор, используемый во втором реакторе, может быть тем же самым или отличным от катализатора в первом реакторе. В частности, он может быть катализатором типа Циглера, предпочтительно гетерогенным катализатором Циглера, содержащим твердые компоненты катализатора, включающие магний, титан, галоген и алюминий, необязательно на веществе-носителе. При применении катализатора типа Циглера в соответствующей части способа используют условия реакции, типичные для такого катализатора. Конечный продукт представляет смесь из двух потоков, выходящих из реактора, которые объединяют до обезгаживания, получая однородную смесь из двух полимерных продуктов. При включении полиена во фракцию с более высокой молекулярной массой требуемые свойства могут быть достигнуты при использовании меньшего количества полиена. Такой способ с двумя реакторами, кроме того, позволяет получить продукты, имеющие свойства, которые могут быть улучшены селективно путем варьирования некоторых параметров

реакции и, таким образом, свойств продукта, независимо. В предпочтительном варианте воплощения реакторы соединяют последовательно, т.е. вытекающий из первого реактора поток загружают во второй реактор и во второй реактор добавляют свежие мономеры, растворитель и водород. Условия в реакторе регулируют так, чтобы отношение массы полимера, получаемого в первом реакторе, к массе полимера, получаемого во втором реакторе, составляло от 5:95 до 95:5. Кроме того, температуру во втором реакторе можно контролировать, чтобы получить продукт с более низкой молекулярной массой. Эта система позволяет с успехом получать интерполимерные продукты, имеющие широкий диапазон механических, оптических свойств и свойств, необходимых для переработки.

Интерполимер данного изобретения может дополнительно включать добавки или адъюванты, которые обычно добавляют в полимеры на основе олефинов, такие как наполнители, антиоксиданты, красители, УФ-стабилизаторы или ингибиторы горения.

Интерполимер данного изобретения может быть смешан с другими компонентами, такими как природные и синтетические полимеры, как термопластичными, так и термореактивными. Типичными полимерами являются стирольные полимеры и стирольные блоксополимеры, олефиновые полимеры, сополимеры этилена и винилового спирта, сополимеры этилена с метакриловой кислотой, сложные полиэфиры, простые полиэфиры и природные и синтетические каучуки.

Смешение может быть выполнено путем любой стандартной операции приготовления смеси, такой как, например, приготовление смеси с помощью одно- и двухшнекового экструдера, Banbury смесителей, Brabender смесителей, Farrel непрерывных смесителей и двухвалковых смесителей. Порядок смешения и форма компонентов смеси, подлежащих смешению, незначительны. Температуры смешения предпочтительно такие, при которых получают хорошо перемешанную смесь компонентов. Типичные температуры находятся выше точек размягчения или плавления, по крайней мере, одного из компонентов, и, более предпочтительно, выше точек плавления всех компонентов.

Интерполимеры данного изобретения или их композиции могут быть использованы для изготовления изделий, таких как пленки, листы, молдинги и другие формованные изделия, с помощью стандартных процессов переработки, предпочтительно в условиях формования из расплава. Подходящие процессы включают литьевое формование, прямое прессование, формование раздувом, экструзию, роторное формование и термоформование (формование листовых термопластов). Данные интерполимеры могут быть функционализированы или привиты согласно методам и техникам, известным в данной области.

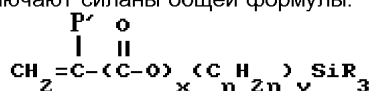
Интерполимеры данного изобретения могут быть сшиты, как это детально описано ниже.

Кроме того, как указано выше, дополнительный полиен может быть введен в интерполимер и этот дополнительный полиен имеет только одну двойную связь, которая в условиях полимеризации способна легко

полимеризоваться. Альтернативно, полиен может быть введен в полимер, который в дополнение к имеющимся двум легко полимеризуемым углерод-углеродным двойным связям, имеет дополнительную двойную связь, которая легко не полимеризуется. Полученный интерполимер будет содержать остаточные ненасыщенные связи, которые могут быть использованы для целей сшивания или вулканизации, например путем использования сшивающих средств, таких как сера или фенольные сшиватели.

Альтернативно, интерполимеры данного изобретения могут быть сшиты согласно любому способу, известному для сшивания насыщенных полиолефинов. Подходящие техники для введения сшивок между различными молекулярными цепями, в основном насыщенного полиолефина, включают ряд механизмов, таких как реакция с полиолефином пероксида или другого генератора свободных радикалов и необязательно подходящего сореагента, и/или катализатора, и/или смешанного активатора, и/или ускорителя, и/или промотора, такого как триаллилцианурат или элементная сера. Реакцию обычно инициируют нагреванием формируемого изделия.

Scott указывает в Патенте Великобритании 1 286 460 (соответствующем Патенту США 3 646 155), что химически активные соединения могут быть привиты к основной цепи полимера таким образом, чтобы могли происходить последующие реакции между привитыми соединениями, присоединенными к различным полимерным молекулярным цепям, приводящие к образованию сшивок между указанными молекулярными цепями. Иллюстративным примером такого способа является так называемый "способ сшивания силаном", где ненасыщенные силаны прививают к полимеру, и эти привитые силаны могут впоследствии взаимодействовать с влагой, в присутствии катализатора с образованием сшивок между полимерными цепями. Ненасыщенные силаны, подходящие для прививки к основному полимеру, включают силаны общей формулы:



где R' представляет атом водорода или метильную группу;

x и y равны 0 или 1 при условии, что когда x равен 1, y равен 1;

n представляет целое число от 1 до 12, включительно, предпочтительно от 1 до 4;

каждый R, независимо, представляет гидролизуемую органическую группу, такую как алкокси группа, содержащая от 1 до 12 углеродных атомов (например, метокси, этокси или бутокси), арилокси группа (например, фенокси), алкокси (например, бензилокси), алифатическая ацилокси группа, содержащая от 1 до 12 атомов углерода (например, формилокси, ацетилокси или пропаноилокси), оксимо или замещенные амино группы (алкиламино или ариламино) или низшая алкильная группа, имеющая от 1 до 6 углеродных атомов, включительно, при условии, что не более чем одна из трех R групп является алкилом.

Винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан и смеси этих двух силанов предпочтительны. Если присутствует наполнитель, то

винилтриэтоксисилан предпочтителен.

Количество ненасыщенного силана можно варьировать в широких пределах, но обычно используют, по крайней мере, 0,5, предпочтительно, по крайней мере, 0,7 частей на сто частей полимера (ч/счп, phr). Обычно, максимальное количество ненасыщенного силана не превышает 5, предпочтительно не превышает 2 ч/счп. В используемом здесь обозначении, части на сто частей полимера или ч/счп, "полимер" означает интерполимер данного изобретения.

Такие силаны могут быть привиты к интерполимеру либо до, либо во время процесса формования или литья под давлением. Силаны могут быть привиты к интерполимеру любым стандартным способом, обычно в присутствии свободно-радикального инициатора, например органического инициатора или ионизирующей радиации. Органическими инициаторами являются, предпочтительно, такие, как органические пероксиды, например, дикумилпероксид, трет-бутилпербензоат, бензоилпероксид, кумен-гидропероксид, трет-бутилпероктоат или метилэтилкетонпероксид. Количество инициатора может варьироваться, но инициатор обычно присутствует в количестве, по крайней мере, 0,04 частей на сто частей в расчете на интерполимер (ч/счп), предпочтительно, по крайней мере, 0,06 ч/счп. Обычно, количество инициатора не превышает 0,15 ч/счп и предпочтительно не превышает 0,10 ч/счп. Отношение силана к инициатору также может широко варьироваться, но обычно отношение силан : инициатор составляет от 10:1 до 30:1, предпочтительно от 18:1 до 24:1.

Хотя может быть использован любой стандартный способ для прививки силанового сшивающего средства к интерполимеру, один предпочтительный способ заключается в смешении двух компонентов (интерполимер и силан) с инициатором в первой стадии экструдера-реактора, такого как смеситель Buss. Условия прививки могут варьироваться, но температуры расплава обычно находятся в диапазоне от 160 до 230°C, в зависимости от времени пребывания и времени полураспада инициатора.

Сшивание силанового привитого интерполимера осуществляют путем контактирования силановой привитой композиции с водой или другим водород-активным соединением. Указанной воде или соединению дают возможность проникнуть в полимер из атмосферы или из водной ванны или "сауны", или путем включения вещества в полимер, который способен выделять воду при соответствующих условиях, например нагревание полимера, содержащего гидратированный наполнитель, такой как тригидроксид алюминия. Реакция сшивания обычно требует катализатор сшивания, который может включать сшивающий агент, инициатор, промотор и/или акселератор и комбинации их. Эти катализаторы обычно включают органические основания, карбоновые кислоты и металлоорганические соединения, включающие органические титанаты и комплексы или карбоксилаты свинца, кобальта, железа, никеля, цинка и олова; дибутилолово дилаурат, диоктилолово

малеат, дибутилолово диацетат, дибутилолово диоктоат, ацетат двухвалентного олова, октоат двухвалентного олова, нафтенат свинца, каприлат цинка или нафтенат кобальта. Карбоксилат олова, особенно дибутилолово дилаурат и диоктилолово малеат, являются особенно эффективными для данного изобретения. Катализатор (или смесь катализаторов) присутствует в каталитическом количестве, обычно от 0,01 до 1,0, предпочтительно от 0,015 до 0,10 частей по весу на 100 частей по весу полимера, что означает части на сто частей полимера.

Силановые привитые и сшитые интерполимеры данного изобретения, в частности, полезны для изоляции кабеля.

Однако, могут быть использованы другие способы сшивания данных полиолефиновых композиций. Например, для того, чтобы успешно сшить продукты данного изобретения, может быть использована комбинация электронного пучка и активатора сшивания или многофункционального мономера, такого как этиленгликоль диметакрилат, тетраэтиленгликоль диметакрилат, триметилпропан триметакрилат, триметилпропан триакрилат, диэтиленгликоль диакрилат, диаллилфталат, триаллил цианурат или пентаэритритол тетраакрилат. "Radiation Processing of Polymers", published Hanser Publishers of Munich, Vienna, New York and Barcelona and edited A. Singh and J. Silverman, обеспечивает дополнительные детали технологии радиационного сшивания.

Вышеупомянутые способы достижения сшивания полиэтилена следует рассматривать как иллюстративные, а не ограничивающие. Фаза процесса, во время которой создаются сшивки между различными полимерными молекулярными цепями, обычно называют "фазой отверждения" и этот процесс обычно называют "отверждением".

Было найдено, что данные интерполимеры, имеющие индексы расплава в диапазоне от 0,05 до 1 г/10 мин, подходят для переработки согласно методам экструзии пленок дутьем, чтобы получить очень широкие пленки, например пленки для сельского хозяйства, которому могут потребоваться рукава пленки диаметрами 3 м, или толстые мембраны, такие, как используют для покрытия открытых берегов (каналов). Это не легко сделать с олефиновыми полимерами предшествующего уровня техники, полученными с помощью координационных катализаторов. Благодаря полезным свойствам, данные интерполимеры могут быть также использованы в применениях дутьем из расплава, например, для изготовления бутылок или контейнеров, имеющих относительно большие размеры. Интерполимеры в эластомерной области, имеющие плотность менее чем приблизительно 0,89 г/см³, особенно подходят для применений в производстве проволоки и кабеля, экструзии профиля (профилированных изделий) и инъекционного формования изделий из расплава.

Кроме того, данные интерполимеры могут быть использованы для получения пен или способных вспениваться продуктов путем комбинации их с вспенивающими средствами и необязательно подвергая композиции

условиям вспенивания. Под термином "вспенивающее средство" понимают средство или соединение, которое в то время, как его подвергают условиям вспенивания, таким как, например, нагревание, изменение давления или применение механической силы, претерпевает изменение физического и химического состояния, занимая при этом больший объем. Предпочтительные вспенивающие средства представляют стандартные газообразующие средства, используемые для получения пен.

Как было упомянуто выше, силановые привитые и сшитые интерполимеры обычно используют для изоляции кабеля. Изоляция может быть наполненной или ненаполненной. Если наполненная, тогда количество присутствующего наполнителя не должно превышать количество, которое обычно вызывает ухудшение электрических и/или механических свойств силанового привитого и сшитого интерполимера. Обычно, количество присутствующего наполнителя составляет от 20 до 80%, предпочтительно от 50 до 70%, в расчете на массу интерполимера. Представительные примеры наполнителей включают каолиновую глину, гидроксид магния, диоксид кремния или карбонат кальция. Наполнитель предпочтительно покрывают веществом, которое обычно препятствует или замедляет любую тенденцию, которую наполнитель мог бы иметь в противном случае, препятствуя реакции отверждения с помощью силана. Стеариновая кислота является иллюстративным примером такого покрытия наполнителя.

Другие добавки, такие как антиоксиданты, вещества для улучшения технологических свойств, пигменты или смазки могут быть использованы для получения изоляционного материала для кабеля.

Изоляционные материалы для кабеля могут применяться к кабелю в известных количествах и известными способами, например с помощью оборудования и способов, описанных в Патентах США 5 246 783 и 4 144 202. Обычно, кабельную изоляцию получают в реакторе-экструдере, снабженном головкой для покрытия кабеля, и затем компоненты изоляционного материала формулируют, изоляционную композицию экструдировать поверх кабеля по мере того, как кабель протягивают через головки. В предпочтительном варианте данного изобретения, в котором интерполимер имеет I₂ в диапазоне от 1 до 7 г/10 мин, изоляцию, покрывающую кабель, обычно отверждают 1-10 дней при температуре окружающей среды.

Преимуществами силановых привитых сшитых интерполимеров данного изобретения являются:

эластичность по сравнению с силановыми сшитыми полиэтиленами, используемыми для низковольтной изоляции и изоляции для среднего напряжения;

теплостойкость по сравнению с маслонаполненными и маслоненаполненными вулканизированными с помощью пероксида полиэтиленовыми сополимерами, используемыми для низковольтной изоляции;

абразивостойкость по сравнению с маслонаполненными и маслоненаполненными вулканизированными с помощью пероксида

полиэтиленовыми сополимерами, используемыми для эластичной низковольтной изоляции;

устойчивость к пробое по сравнению с полиэтиленами, сшитыми с помощью пероксида и силана, используемыми для изоляции при средних напряжениях; и

способность к переработке без вредного воздействия на скорость отверждения по сравнению с сополимерами, сходными во всех аспектах, за исключением диенового мономера.

Данное изобретение дополнительно иллюстрируется следующими примерами, которые не ограничивают данное изобретение.

Примеры

Общий способ полимеризации

Полимеры, описанные в примерах, получают следующим путем. Используют непрерывно перемешиваемый сосуд-реактор объемом пять литров. Водород, если его добавляют для контроля индекса расплава, объединяют в одном потоке с этиленом, до того, как ввести в смесь разбавителя. Обычное, эта смесь разбавителя содержит смесь C₈-C₁₀ насыщенных углеводородов (например, IsoparTM E, торговая марка Exxon) и необязательный α-олефин(ы) и диен. В случае описанных примеров, в качестве α-олефина используют 1-октен. Диены 1,7-октадиен или 1,9-декадиен, если используют, и 1-октен предварительно очищают, пропуская их через молекулярные сита диоксида кремния и/или оксида алюминия. Подаваемую в реактор смесь непрерывно вводят в реактор. Комплекс переходного металла и сокатализатор, растворенный в том же растворителе, объединяют в один поток и непрерывно вводят в реактор. Давление в реакторе поддерживают постоянным при приблизительно 30 бар. Температуру контролируют путем расхода катализатора и путем использования охлаждающей рубашки. Поток на выходе реактора принимают в теплообменник, где его температуру поднимают до 270°C, и затем в устройство для удаления летучих продуктов, где растворитель отделяют от полимера. Расплав полимера затем вводят в гранулятор, где, при необходимости, включают добавки (например, антиоксиданты или пигменты). Используемая система катализатор/сокатализатор представляла {

(трет-бутил-амидо)диметил(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)силан}диметил (IV) с трис(пентафторфенил)бораном и изобутил-модифицированный метилалюмоксаном в молярных отношениях от 1:3:5 до 1:3:10, за исключением Примера 14, где соединение переходного металла представляло

{(трет-бутиламидо)диметил(тетраметил-η⁵-циклопентадиенил)силан}титан (II) 1,3-пентадиен, причем титан находится в состоянии формального окисления +2.

Обычно, в примерах и сравнительных примерах применяют следующие добавки: 50 - 2000 частей на миллион IrganoxTM B-900 и 100 - 2200 частей на миллион стеарата кальция. IrganoxTM B-900 доступен от Ciba-Geigy и представляет смесь 1 части антиоксиданта фенольного типа и 4 частей антиоксиданта фосфитного типа.

Конкретные условия способа приведены в Таблице I и свойства продукта приведены в Таблице II. В Таблицах использованы следующие сокращения: OD для 1,7-октадиена; DD для 1,9-декадиена; Et для этилена; H₂ для водорода и OCT для 1-октена. В Примерах 1-4 используют OD и в Примерах 5-16 используют DD. Сравнительные примеры обозначены как C-Пр ("C-Ex").

Конверсию этилена (Et) в Таблице 1 определяют как отношение (этилен, вводимый в реактор - этилен, выходящий из реактора)/(этилен, вводимый в реактор).

Способ Примера 15 выполняют в две стадии; причем условия обеих стадий даны в Таблице I.

В Таблице II даны как измеренные значения для натяжения расплава, так и значения для минимального натяжения расплава, рассчитанные по формуле:

$$MT_{\min} = 1,328 - 0,78791 \log(I_2) + 22,5(d - 0,85) - 40,56 \{ \log(I_2) \} \times (d - 0,85).$$

В Таблице II даны как измеренные значения для ДРИ, так и значения для минимального ДРИ, рассчитанные по формуле:

$$\text{ДРИ минута} = 7 - 0,75 \cdot I_2.$$

В Таблице II даны как логарифмические значения вязкости при скорости сдвига 316 с⁻¹, так и логарифмические значения для максимальной вязкости при скорости сдвига, рассчитанные по формуле:

$$\log \eta_{\max}^{316c} = 2,80 - 0,2861 \times \log(I_2).$$

Существенное улучшение прочности расплава и ДРИ индекса интерполимеров данного изобретения иллюстрируется путем сравнения со сравнительными примерами. В отношении Примера 2 отмечается, что даже при конверсии этилена, которая существенно ниже, чем конверсия, используемая в Сравнительном Примере 2, все же улучшения натяжения расплава и ДРИ значительны.

Значения M_w/M_n для интерполимеров Примеров 4 и 13 составляют 2.7 и 2.7; для Сравнительных Примеров 2, 3 и 4, соответственно, 1.8, 2.4 и 2.0.

Методом ¹³C-ЯМР в растворе никаких кольцевых структур не определено в Примере 13, который представляет полимер этилена и DD, или в любом другом эквивалентном сополимере или терполимере тех же двух мономеров плюс 1-октен. Сравнение Примера 13 с 4 показало, что для достижения приблизительно равных свойств сополимер этилен/1,7-октадиен с приблизительно равным индексом расплава, натяжением расплава и ДРИ требует приблизительно в 23 раза больше диена, чем интерполимер Примера 13. Метод ¹³C-ЯМР в растворе показал присутствие 3,1 колец (C₇ и C₆) на тысячу углеродов в Примере 4, в то время как в Примере 13 эти или другие кольца не определяются.

Сравнение между Примерами 15 и 16 показывает, что использование одинакового суммарного количества полиена, в данном случае 1/9-декадиена, как в способе с использованием последовательности из двух реакторов (Пример 15), так и только одного реактора, иллюстрирует, что можно получить даже более эффективное использование полиена в двухстадийном способе полимеризации, вводя полиен в реактор, где

получают фракцию интерполимера с более высокой молекулярной массой. При том же суммарный полиен/этилен молярном отношении интерполимер Примера 15 имеет более высокое натяжение расплава, даже хотя его индекс расплава немного выше.

Интерполимеры Примеров 8, 15 и 16 экструдированы путем раздува пленки в 45 мм шнековом экструдере. Способность к переработке, выраженная как крутящий момент, прилагаемый к экструдеру, чтобы поддерживать работу экструдера при постоянном значении 40 об/мин, для интерполимеров Примеров 15 и 16 была только на 29% и на 41% выше, чем для стандартного ПЭНП (LDPE) при приблизительно таком же индексе расплава и плотности. Давление в головке для интерполимеров Примеров 15 и 16 было тем же самым и на 21% выше, соответственно, чем для ПЭНП. Типичные линейные полиэтилены низкой плотности (ЛПЭНП, LLDPE) предшествующего уровня техники имеют крутящие моменты, которые на 80-90% выше, чем крутящие моменты стандартного ПЭНП. Для типичных ЛПЭНП давление в головке на 200-300% выше, чем для ЛПЭНП. Для стандартной смеси для дутья пленок из 70 вес.% ЛПЭНП и 30 вес.% ПЭНП крутящий момент и давление в головке составляют типично 60% и на 80-90% выше, соответственно, чем для стандартного ПЭНП.

Интерполимер Примера 8 экструдировать в пленку, получаемую раздувом, используя экструдер, имеющий шнек 70 мм, диаметр головки 350 мм и щель в головке 2,3 мм. Используемая степень раздува (диаметр рукава пленки к диаметру головки) составляла 2,5. По сравнению с ПЭНП и ЛПЭНП со сходными индексами расплава и плотностями интерполимер Примера 8 требует: практически такую же температуру расплава, как ПЭНП (192-195°C) и более низкую температуру, чем ЛПЭНП (239°C), давление в головке 194 бар против 209 бар для ПЭНП и 308 бар для ЛПЭНП; и ампераж (ток) 93 А против 80 А для ПЭНП и 148 А для ЛПЭНП.

Примеры 17-19

Силановые привитые и сшитые интерполимеры

Терполимеры этилен/1-октен/1,7-октадиен (Примеры 17 и 19), терполимеры этилен/1-октен/1,9-декадиен (Пример 18) и сополимеры этилен/1-октен (Сравнительные примеры 6-8) получают, как описано в предыдущих примерах. Индекс расплава композиции, плотность, M_w/M_n , ДРИ и начало разрушения поверхности расплава представлены в Таблице III. При варьировании выхода (скорость сдвига) наблюдают начало разрушения поверхности расплава (неоднородность поверхности и, следовательно, ограничение способности к переработке). Желательны высокие скорости сдвига.

Результаты в Таблице III показывают, что терполимеры Примеров 17-19 имеют начало разрушения поверхности расплава при значительно более высокой скорости сдвига, чем этилен/1-октен сополимеры Сравнительных примеров 6-8.

Полимеры Примеров 17-19 и Сравнительных примеров 6-8 подвергают взаимодействию с массой для прививки, содержащей 1,519 мас.%

винилтриметоксисилана, 0,075 мас. % дикумилпероксида в качестве инициатора прививки и 0,025 мас. % дибутилового дилаурата в качестве катализатора сшивания, в расчете на массу полимера. Чтобы получить массу для прививки, 10 см³ Dynasylan SilfinTM 12, содержащего 92,5% винилтриметоксисилана и 7,5% дикумилпероксида, смешивают с 6,67 см³ Dynasylan SilfinTM 21, содержащего 96,2% винилтриметоксисилана и 3,8% дибутилового лаурата (Dynasylan SilfinTM 12 и Dynasylan SilfinTM 21, оба, являются коммерческими продуктами, доступными от Huls). Указанную смесь добавляют к 985 г образца полимера в закрытом барабане. Содержимое смешивают галтованием в течение одного часа и затем вводят в одношнековый 16 мм экструдер с L/D = 28/1, который снабжен шнеком со степенью сжатия 2,5:1, плотно посаженным в "Cavity Transfer Mixer", питающий головку для стренга (одиночной нити). Указанное оборудование производится Extrusion Centre, Plasticisers Engineering Ltd. (UK). Число оборотов в минуту у экструдера устанавливают таким, чтобы продолжительность обработки составляла от 3 до 7 мин и температура расплава полимера составляла приблизительно 220°C. Используя эту процедуру, все полимеры прививают до равной степени. Экструдированные стренги разрезают воздушным ножом, используя дутье сухого сжатого воздуха, чтобы избежать преждевременного отверждения при контакте с влагой. Получают диски экструдатов, спрессованных из расплава, беря сухие гранулы и помещая их в форму с номинальными размерами 160 мм x 160 мм x 2 мм толщиной, при температуре 180°C, нагревая форму до 190°C, прессуя расплав при 15 бар в течение 6 мин, затем увеличивая давление до 150 бар в течение 3 мин и затем понижая температуру до 20°C при скорости охлаждения 15 °C/мин, используя гидравлический пресс типа Platen Presse 200, производимый Collins. Формованные диски затем отверждают при 23°C в атмосфере воздуха с относительной влажностью 80% или отверждают, помещая их в термостатированную водяную баню, нагретую до 60°C.

Скорость сшивания определяют, периодически удаляя диск и отбирая фиксированный в зажимах образец для анализа методом термоусадки. Этот анализ включает помещение фиксированного в зажимах образца с размерами по ASTM в печь при 200°C и нагружение весом, эквивалентным нагрузке 20 Н/см² на образец. Полученное удлинение образца записывают. По мере того, как отверждение образца возрастает, измеряемое удлинение уменьшается. Поэтому, степень падения удлинения является мерой степени отверждения. Этот способ полностью описан в Publication 811-2-1 of the International Electrotechnical Coimmission, published 1986. Этот промышленный стандарт предполагает, что удовлетворительное состояние отверждения достигается, если термоусадка (удлинение при конкретной температуре) образца не превышает 175% через 15 мин при нагрузке 20 Н/см². Для того

чтобы определить время отверждения, соответствующее этому значению термоусадки 175% через 15 мин при нагрузке 10 Н/см² при 200°C, термоусадку измеряют, используя ряд фиксированных в зажимах образцов, каждый из которых отличается временем отверждения, и строят график полученной термоусадки в зависимости от времени в логарифмической шкале. При очень коротких временах отверждения, значение термоусадки может быть очень высоким и образец может разорваться до истечения 15 мин. В этом случае, удлинение под нагрузкой измеряют непосредственно перед разрывом образца. Через полученные точки проводят линию и точка пересечения при значении 175% термоусадки дает время усадки для целей оценки.

Сравнение между Сравнительными примерами 6 и 8 в Таблицах III и IV показывает, что при увеличении индекса расплава с 3,5 до 7 для сополимера скорость сдвига (измерение по выходу) может быть увеличена до начала разрушения расплава, но за счет цены, мерой которой служит увеличение требуемого времени отверждения (от 2,5 дней до 12 дней). Для сравнения, увеличение индекса расплава терполимера также приводит к увеличению допустимой скорости сдвига, но меньшему увеличению требуемого времени отверждения (сравни Примеры 17 и 19). Эти результаты показывают, что способность к переработке терполимеров данного изобретения превосходит способность к переработке подобных сополимеров.

Формула изобретения:

1. Сополимер этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, и несопряженного α -омега диена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, при этом количество несопряженного диена составляет от 0,005 до 0,7 мол.%, причем указанный сополимер имеет индекс течения расплава I_2 от 0,001 до 50 г/10 мин, измеренный в соответствии с ASTM D-1238, условие 190°C/2,16 кг, отличающийся тем, что сополимер имеет плотность d от 0,85 до 0,97 г/см³, измеренную в соответствии с ASTM D-792, при этом количество α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, составляет вплоть до 17 мол.%, причем натяжение расплава сополимера удовлетворяет соотношению

$$MT > 1,328 - 0,7879 \log(I_2) + 22,5(d - 0,85) - 40,56\{\log(I_2)\} \times (d - 0,85),$$

где MT представляет натяжение расплава в г.

2. Сополимер по п.1, в котором диен представляет α -омега диен, содержащий от 10 до 18 углеродных атомов.

3. Сополимер по п.2, в котором диен представляет 1,9-декадиен.

4. Сополимер по любому из пп.1 - 3, где содержание диена находится в диапазоне от 0,02 до 0,2 мол.%.
5. Сополимер по любому из пп.1 - 4, имеющий плотность от 0,85 до 0,92 г/см³.

6. Сополимер по любому из пп. 1 - 5, где индекс течения расплава I_2 составляет от 0,05 до 15 г/10 мин.

7. Сополимер по любому из пп.1 - 6,

имеющий молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , определенное гелепроникающей хроматографией, от 1,8 до 5.

8. Сополимер по любому из пп.1 - 7, удовлетворяющий соотношению

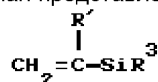
$$MT > 1,7705 - 1,0504 \log(I_2) + 30,00(d - 0,85) - 54,09\{\log(I_2)\} \times (d - 0,85)$$

где MT, I_2 и d такие, как определено в п.1.

9. Сополимер по любому из пп.1 - 8, который дополнительно содержит составляющие единицы, полученные из полиена, имеющего только одну легко полимеризуемую углерод-углеродную двойную связь, в условиях олефиновой полимеризации, и этот сополимер способен вулканизоваться.

10. Сополимер по любому из пп.1 - 8, который дополнительно включает ненасыщенный силан, привитый к сополимеру.

11. Сополимер по п.10, где ненасыщенный силан представлен формулой



где R' представляет атом водорода или метильную группу и каждый R независимо представляет гидролизуемую органическую группу.

12. Сополимер по любому из пп.1 - 11, содержащий менее чем 0,5 концевых винилов, от 0,01 до 0,5 винилиденов и от 0,01 до 0,3 трансвинилов на 1000 углеродных атомов в основной цепи, полученной полимеризацией этилена, α -олефина и несопряженного α -омега диена.

13. Сополимер этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, и несопряженного α -омега диена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, при этом количество несопряженного диена составляет от 0,005 до 0,7 мол.%, причем указанный сополимер имеет индекс течения расплава I_2 от 0,001 до 50 г/10 мин, измеренный в соответствии с ASTM D-1238, условие 190°C/2,16 кг, отличающийся тем, что сополимер имеет плотность d от 0,85 до 0,97 г/см³, измеренную в соответствии с ASTM D-792, при этом количество α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, составляет вплоть до 17 мол.%, причем сополимер имеет ДРИ индекс, удовлетворяющий следующему соотношению (i) для сополимеров, имеющих $I_2 < 8$: ДРИ $> 7 - 0,75 \cdot I_2$, где ДРИ представляет Доу реологический индекс.

14. Сополимер по п.13, в котором диен представляет α -омега диен, содержащий от 10 до 18 углеродных атомов.

15. Сополимер по п.14, в котором диен представляет 1,9-декадиен.

16. Сополимер по любому из пп.13 - 15, где содержание диена находится в диапазоне от 0,02 до 0,2 мол.%.
17. Сополимер по любому из пп.13 - 16, имеющий плотность от 0,85 до 0,92 г/см³.

18. Сополимер по любому из пп.13 - 17, где индекс течения расплава I_2 составляет от 0,05 до 15 г/10 мин.

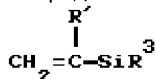
19. Сополимер по любому из пп.13 - 18, имеющий молекулярно-массовое распределение M_w/M_n , определенное

гельпроникающей хроматографией, от 1,8 до 5.

20. Сополимер по любому из пп.13 - 19, который дополнительно содержит составляющие единицы, полученные из полиена, имеющего только одну легко полимеризуемую углерод-углеродную двойную связь, в условиях олефиновой полимеризации, и этот сополимер способен вулканизоваться.

21. Сополимер по любому из пп.13 -19, который дополнительно включает ненасыщенный силан, привитый к сополимеру.

22. Сополимер по п.21, где ненасыщенный силан представлен формулой



где R' представляет атом водорода или метильную группу и каждый R независимо представляет гидролизуюмую органическую группу.

23. Сополимер по любому из пп.13 - 22, содержащий менее чем 0,5 концевых винилов, от 0,01 до 0,5 винилиденов и от 0,01 до 0,3 трансвинилов на 1000 углеродных атомов в основной цепи, полученной полимеризацией этилена, α -олефина и несопряженного α -омега диена.

24. Способ получения сополимера этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, и несопряженного α -омега диена, имеющего, по крайней мере, 7 углеродных атомов и имеющего две легко полимеризуемые двойные связи, при этом количество несопряженного диена составляет от 0,005 до 0,7 мол.% путем сополимеризации в реакторе полимеризации этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, и диена в присутствии катализатора переходного металла, включающего соединение переходного металла группы 4, содержащее, по крайней мере, одну π -связанную анионную лигандную группу, отличающийся тем, что диен и этилен подают в полимеризационный реактор при мольном соотношении от 0,00005 до 0,02 моль диена на моль этилена.

25. Способ по п.24, в котором диен представляет α -омега диен, содержащий от 10 до 18 углеродных атомов.

26. Способ по п.25, в котором диен представляет 1,9-декадиен.

27. Способ по п.25 для сополимеризации этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 12 углеродных атомов, предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода, и 1,9-декадиена.

28. Способ по п.27, где мольное отношение 1,9-декадиена к этилену при подаче в полимеризационный реактор составляет от 0,0001 до 0,005 моль 1,9-декадиена на моль этилена.

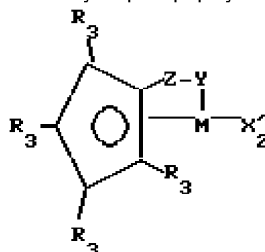
29. Способ по любому из пп.24 - 28, где мольное отношение α -олефина, содержащего от 3 до 18 углеродных атомов, при подаче в

полимеризационный реактор составляет до 0,3 моль α -олефина на моль этилена.

30. Способ по любому из пп.24 - 29, который является растворным способом полимеризации.

31. Способ по п.30, который является растворным способом, который проводят при температуре от 0 до 150°C в инертном разбавителе.

32. Способ по любому из пп.24 - 29, где π -связанной анионной лигандной группой соединения переходного металла является координационный комплекс металла группы 4, соответствующий формуле



где M представляет титан или цирконий в состоянии формального окисления +2 или +4;

R₃ в каждом случае, независимо представляет гидрокарбил, причем указанный R₃ имеет вплоть до 20 неводородных атомов;

каждый X'' представляет гидрокарбильную группу, имеющую до 20 неводородных атомов, или две X'' группы вместе образуют C5 - 30 сопряженный диен;

Y представляет -NR^{*};

Z представляет -SiR₂^{*}, где R^{*}, независимо, в каждом случае имеет вплоть до 30 углеродных атомов.

33. Способ по п.32, в котором соединение переходного металла каталитически активируют путем комбинации с активирующим сокатализатором, выбранным из полимерных или олигомерных алюмоксанов, нейтральных кислот Льюиса, неполимерных совместимых, некоординирующих, ионообразующих соединений и их комбинаций.

34. Способ по любому из пп.24 - 33, где сополимеризацию проводят в присутствии дополнительного полиена, имеющего только одну легко полимеризуемую углерод-углеродную двойную связь, в условиях полимеризации олефинов.

35. Способ по любому из пп.24 - 34, где сополимер, содержащий менее чем 0,5 концевых винилов, от 0,01 до 0,5 винилиденов и от 0,01 до 0,3 трансвинилов на 1000 углеродных атомов в основной цепи, получают полимеризацией этилена, α -олефина и несопряженного α -омега диена.

36. Композиция, включающая сополимер по любому одному из пп.1 - 23 и одну или несколько добавок или одно или несколько вспомогательных веществ.

37. Изделия, полученные формованием из расплава сополимера по любому одному из пп.1 - 23.

60

Таблица I. Условия способа Примеров и Сравнительных примеров

	Разбавитель/Et (кг/кг)	Подача Et (кг/ч)	ОСТ/ (ОСТ+Et) (масс.%)	H ₂ /Et (моль %)	Диен/Et (моль/моль)	Et конверсия (%)	Температура (°C)	Эффект кат. (кг поли/Ti)
Пр.1	9.5	2.50	52	-	0.0049 (OD)	75.2	105	970
Пр.2	9.5	2.50	52	-	0/051 (OD)	73.1	111	1098
Пр.3	8.8	2.50	0.0	0.122	0.075 (OD)	92.0	136	160
Пр.4	8.4	2.50	-	0.127	0.0087 (OD)	89.0	130	82
Пр.5	10.3	2.0	44	-	0.0013 (DD)	85	100	-
Пр.6	10.1	2.0	35	-	0.0014 (DD)	84	100	-
Пр.7	9.8	2.0	20	-	0/0013 (DD)	84	100	-
Пр.8	7.9	3.0	15	-	0.0014 (DD)	87	130	-
Пр.9	7.2	2/50	-	-	0.0017 (DD)	85	130	-
Пр.10	9.5	2.50	52	-	0.0024 (DD)	73.7	112	532
Пр.11	9.5	2.50	52	-	0.0020 (DD)	80.5	108	698
Пр.12	9.5	2.50	52	-	0.0024 (DD)	76.0	112	678
Пр.13	7.3	3.00	-	0.076	0.0005 (DD)	89.0	130	366
Пр.14	8.8	4.0	-	-	0.0007 (DD)	85.5	130	-
Пр.15 1-я оч	9.3	1.8	11	0.084	0.001 (DD)	85/4	130	-
Пр.15 2-я оч	6.4	2.6	12	0.060	-	86.0	128	165
Пр.16	6.0	4.0	17.5	0.072	0/0004 (DD)	82/3	133	-
С-Пр.1	9.3	2.50	55	-	-	75.0	95	692
С-Пр.2	9.6	2.40	47	-	-	82.5	92	622
С-Пр.3	6.7	3.50	0.0	0.057	-	95.5	136	414
С-Пр.4	9.8	2.50	45	-	-	85.0	87	5323
С-Пр.5	9.4	2.50	51	-	-	78.4	94	3463

Таблица II. Свойства продуктов Примеров и Сравнительных примеров

	Плотность (г/см ³)	I ₂ (дл/мин)	I ₁₀ /I ₂ отно- шение	Винилы /1000 С	Винили- дены/ 1000 С	Транс- винилы /1000 С	Диены (моль %)	Натяже- ние растяга- (г)	МТ мин (г)	ДРИ	ДРИ мин	log (η ³¹⁶)	log (η ³¹⁶) макс.
Пр.1	0.867	4.0	11.1	0.29	0.44	0.22	0.3	2.7	0.8	5.2	4.0	2.44	2.63
Пр.2	0.877	2.1	11.4	0.30	0.41	0.23	0.34	4.3	1.3	7.8	5.5	2.61	2.71
Пр.3	0.951	1.9	12.3	0.31	0.05	0.05	0.62	4.3	2.2	9.5	5.6	2.67	2.72
Пр.4	0.944	1.7	14.6	0.18	-	-	0.67	3.5	2.4	-	-	2.53	2.73
Пр.5	0.876	0.4	19.0	0.15	-	-	0.11	>10	2.7	7.8	6.7	-	-
Пр.6	0.885	1.2	13.4	0.21	-	-	0.12	3.6	1.9	11.9	6.1	-	-
Пр.7	0.909	1.1	14.3	0.20	-	-	0.11	4.0	2.6	10.5	6.2	-	-
Пр.8	0.920	1.1	16.6	0.33	-	-	0.11	11.4	2.7	-	-	2.51	2.79
Пр.9	0.952	0.1	31.2	-	-	-	0.12	12	8.6	4.8	6.9	2.80	3.09
Пр.10	0.871	1.2	14.4	0.43	-	-	0.18	2.8	1.7	10.0	6.1	2.53	2.78
Пр.11	0.867	4.6	10.7	0.45	-	-	0.16	4.4	0.7	5.3	3.6	2.41	2.61
Пр.12	0.869	6.9	8.4	0.43	-	-	0.18	3.7	0.4	5.3	1.8	2.44	2.56
Пр.13	0.956	1.7	14.3	0.14	-	-	0.04	3.4	2.5	6.7	5.7	2.53	2.73
Пр.14	0.954	1.6	12.7	0.13	0.02	0.01	0.05	3.2	2.7	5.9	5.8	2.55	2.74
Пр.15	0.924	2.1	10.8	0.18	-	-	0.03	2.6	1.8	-	-	2.64	2.71
Пр.16	0.923	1.9	10.3	0.11	-	-	0.03	2.0	1.9	-	-	2.70	2.72

Таблица II (продолжение)

С-Пр.1	0.862	4.3	7.9	0.19	0.43	0.22	-	0.2	0.8	0.4	3.8	-	-
С-Пр.2	0.880	2.2	8.6	0.16	0.38	0.18	-	1.0	1.3	0.7	5.4	-	-
С-Пр.3	0.956	1.7	13.0	0.12	0.03	0.04	-	2.0	2.5	2.9	5.7	-	-
С-Пр.4	0.870	4.5	8.0	0.16	0.40	0.17	-	0.5	0.7	0.8	3.6	-	-
С-Пр.5	0.870	1.0	7.3	-			-	1.3	1.8	1.0	6.3	-	-

Таблица III.

	ОСТ/(ОСТ+Et) (масс/%)	Моль. % диена (диен./Et.)	Индекс распла- ва I ₂ (г/см ²)	Вязкость (г/см ³)	Мп	M _w	ДРИ	Начало разрушения распла- ва ¹⁾ (сек ⁻¹)
Пр. 7	52	0.35 (OD)	3.9	0.867	25000	61000	4.74	5760
Ср. пр. 6	45	0	3.5	0.869	37000	72000	0.64	2300
Пр. 18	35	0.1 (DD)	6.9	0.881	25000	63000	2.44	>23040
Ср. пр. 7	45	0	6.9	0.871	32000	65000	0.42	11520
Пр. 19	52	0.1 (OD)	6.8	0.869	32000	76000	3.17	23040
Ср. пр. 8	45	0	7	0.871	37000	70000	0.31	11520

1) Начало разрушения поверхности расплава и кривые скорость сдвига-вязкость измеряли в диапазоне от 1 до 23040 с⁻¹ на установке Rheograph 2000, используя головку с капилляром 30/1 мм L/D. Начало разрушения поверхности расплава определяли визуально.

Таблица IV.

	Время до 175% удлинения при термоусадке	Предельная прочность на разрыв отвержденного полимера (МПа)	Предельное удлинение полимера (%)
Пр.17	2,4 дня (отверждение на воздухе: 23°C/80% относит. влажность)	6.7	480
Ср.пр.6	2,5 дня (отверждение на воздухе: 23°C, 80% относит. влажность)	6.1	510
Пр.18	8,8 час. (отверждение в бане 60°C/H ₂ O)	10.5	440
Ср.пр.7	9,9 час. (отверждение в бане 60°C/H ₂ O)	9.7	475
Пр.19	6,6 дня (отверждение на воздухе: 23°C/80% относит. влажность)	8	525
Ср.пр.8	12 дней (отверждение на воздухе: 23°C/80% относит. влажность)	11	660

RU 2 1 6 7 8 8 5 C 2

RU 2 1 6 7 8 8 5 C 2