



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011135931/04, 30.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.08.2011

(45) Опубликовано: 10.03.2013 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2250237 C2, 20.04.2005. БАБКИНА О.Н. и др. Кинетика и катализ. - 2002, №43, с.371. PANIN A.N. et al. Triisobutylaluminum as an Effective Cocatalyst for Olefin Polymerization Derived from Dimethylated Zirconocenes // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. - 2001, Vol.39, с.1915-1930. RU 2178423 C2, 20.01.2002.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
пр-кт Академика Семенова, 1, Учреждение
РАН Институт проблем химической физики
РАН, Директору ИПХФ РАН, академику
С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Бравая Наталья Михайловна (RU),
Панин Андрей Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ МОНОМЕРОВ ОЛЕФИНОВОГО РЯДА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ИЛИ ЛИНЕЙНЫМИ ДИЕНАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения олефин/диеновых сополимеров на гомогенной металлоценовой каталитической системе. Описан способ получения сополимеров мономеров полимеризацией олефинов или смеси олефинов и линейных или циклических диенов в присутствии гомогенной каталитической системы. Каталитическая

система состоит из диалкильных мостиковых бисинденильных металлоценовых комплексов металлов IVB группы и триалкилов алюминия. Технический результат - формирование сополимеров с контролируемым составом, наименьшей композиционной и фракционной неоднородностью и без одновременного образования гомополимеров. 1 табл., 11 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 477 289** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C08F 210/18 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011135931/04, 30.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
30.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **30.08.2011**

(45) Date of publication: **10.03.2013 Bull. 7**

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, Uchrezhdenie RAN
Institut problem khimicheskoy fiziki RAN,
Direktoru IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Bravaja Natal'ja Mikhajlovna (RU),
Panin Andrej Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN)
(RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING COPOLYMERS OF OLEFIN MONOMERS WITH CYCLIC OR LINEAR DIENES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing olefin/diene copolymers on a homogeneous metallocene catalyst system. Described is a method of producing copolymers of monomers by polymerisation of olefins or a mixture of olefins and linear or cyclic dienes in the presence of a homogeneous catalyst system. The catalyst system

consists of dialkyl bridged bis-indenyl metallocene complexes of group IVB metals and aluminium trialkyls.

EFFECT: formation of copolymers with a controlled composition, the lowest compositional and fractional non-uniformity and preventing simultaneous formation of homopolymers.

1 tbl, 11 ex

RU 2 477 289 C1

RU 2 477 289 C1

Изобретение относится к созданию способа получения олефин/диеновых сополимеров на гомогенной металлоценовой каталитической системе, включающей диметилированный цирконоцен и триизобутилалюминий в качестве активатора. Этим способом можно осуществлять контролируемый синтез композиционно и фракционно
 5 однородных двойных олефин/диеновых и тройных этилен/пропилен/диеновых сополимеров с контролируемой микроструктурой, молекулярной массой и контролируемым содержанием сомономеров в сополимере.

Этилен-пропилен-диеновые каучуки (СКЭПТ или EPDM) являются одними из
 10 самых широко используемых синтетических каучуков. По объемам потребления они занимают третье место в мире после бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков. Целый ряд свойств СКЭПТ, таких как термостабильность, устойчивость к погодным воздействиям, действию озона, хорошие электроизоляционные свойства в сочетании с
 15 высокой эластичностью, делает их привлекательными для использования в качестве материалов в автомобильной промышленности, строительстве и т.д. с широким рабочим диапазоном температур от -60 до 160°C.

Теплофизические, физико механические и эксплуатационные свойства СКЭПТ могут меняться в широких пределах в зависимости от состава и строения
 20 макромолекулы, композиционной и фракционной однородности сополимеров. Основными составляющими СКЭПТ являются этилен и пропилен, мономеры, которые в ходе сополимеризации формируют стабильные полимерные цепочки, не содержащие ненасыщенных группировок в цепи и, таким образом, полимерные материалы, устойчивые к окислению и температурным воздействиям. Содержание
 25 этилена в СКЭПТ варьируется от 40 до 80 вес.%. Третьим компонентом являются несопряженные диены (этилиден норборнен, дициклопентадиен, 1,4-гексадиен и т.д.), внедрение которых в ходе тройной сополимеризации обеспечивает образование разветвлений в основной цепи с реакционными двойными связями, которые могут
 30 быть использованы для их конвертирования в другие функциональные группы (функционализация с целью создания широкого спектра полиолефинов, в том числе, и с полярными группировками) или для сшивки с помощью серо- или пероксидных вулканизаторов [Энциклопедия полимеров, Т.1 (А-К). М.: Советская энциклопедия, 1972].
 . Содержание диена варьируется от 0 до 15 вес.%.

В промышленности синтез СКЭПТ осуществляют в растворных, суспензионных и газофазных процессах. В качестве промышленных каталитических систем служат соединения ванадия и титана в комбинации с алюминийорганическими соединениями [Handbook of Elastomers, 2 nd. Edition, Marcel Dekker, Newyork, USA 2000].
 40 К недостаткам этих систем можно отнести невысокую активность, что приводит к высокому содержанию остатков катализатора в сополимере, невысокую термическую стабильность и полицентровость (набор активных центров), приводящую к образованию композиционно и фракционно неоднородных сополимеров, в том числе содержащих и значительную долю низкомолекулярных фракций, наличие которых
 45 затрудняет переработку полученных сополимеров и снижает их эксплуатационные возможности.

К настоящему времени в открытой печати накопилось много экспериментальных данных об эффективности металлоценовых и полу-сэндвичевых комплексов IVB
 50 Группы для синтеза этилен/диеновых и этилен/пропилен/диеновых сополимеров. В качестве диенов использовали как линейные симметричные диены, такие как 1,5-гексадиен, 1,7-октадиен

[W. Kaminsky, M. Schlobohm, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1986, **4??**, 103; W. Kaminsky, H. Drogemuller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1990, **11??**, 89; G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6270; G. W. Coates, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 91; L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, L. Resconi, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 1993, **26**, 260; N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1348; N. Naga, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 1466; N. Naga, Y. Imanishi, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 771; N. Naga, Y. Imanishi, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**,] так и циклические: винилциклогексен, 1,2-циклогексадиен, 2,5-норборнадиены, дициклопентадиены [M. Marques, Z. Yu, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, J., *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1995, **33**, 2787; W. Kaminsky, D. Arrowsmith, H. R. Winkelbach, *Polym. Bull.*, 1996, **36**, 577; A. G. Simanke, R. S. Mauler, G. B. Galland, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**, 471; K. Radhakrishnan, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 858; K. Mönkkönen, T. T. Pakkanen, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 2623; J. Suzuki, Y. Kino, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, J. Jin, K. Soga, T. Shiono, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**, 103; N. Naga, G. Tsuchiya, A. Toyota, *Polymer*, 2006, **47**, 520; S. Marathe, S. Sivaram, *Macromolecules*, 1994, **27**, 1083; I. Kim, *React. Funct. Polym.*, 2001, **49**, 197; H. Lasarov, T. T. Pakkanen, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1780; H. Lasarov, T. T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 356; H. Lasarov, T. T. Pakkanene, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 434; T. Hasan, T. Ikeda, T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 4581; J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1609; D. E. Heiser, F. Pelascini, D. Kramer, J. Scott, S. Gambarotta, J. McCahill, D. W. Stephan, J. Okuda, R. Mülhaupt, *Macromol. Symp.*, 2006, **236**, 156; D. E. Heiser, J. Okuda, S. Gambarotta, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 195; N. Naga, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 128; H. C. Li, J. C. Li, Y. T. Zhang, Y. Mu, *Polymer*, 2008, **49**, 2839; N. Bavarian, M. C. Baird, J. S., Parent, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 3248]. В первом

случае в ходе сополимеризации имеют место процессы сшивки и циклополимеризации [V.N. Dougnac, R. Quijada, H. Palza, G.B. Galland, *Europ. Polym. J.*, 2009, **45**, 102; P. D. Hustad, J. Tian, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3614] с участием второй двойной связи диена. Такие процессы являются нежелательными, так как делают невозможным последующую функционализацию или проведение процессов вулканизации. В большинстве случаев с участием циклических диенов в процесс полимеризации вовлекается только одна двойная связь диена и полученные сополимеры могут быть использованы в дальнейшем в процессах функционализации и вулканизации.

В настоящее время металлоценовые катализаторы используют и для промышленного выпуска различных марок EPDM (Exxon Mobil, Dow Chemical, Mitsui).

В большинстве случаев сокатализаторами, обеспечивающими высокую активность

металлоценовых каталитических систем в синтезе двойных и тройных олефин/диеновых сополимеров, как и в случае гомо- и сополимеризации олефинов, является полиметилалюмоксан (МАО) или сильные кислоты Льюиса, перфторарилбораны или бораты [E.Y.-X.Chen, T.J.Marks, Chem. Rev., 100 (2000), 1391].

Однако высокая стоимость МАО и необходимость использовать его в больших мольных избытках к металлоценовому компоненту определяет высокую стоимость производства сополимеров. Основными недостатками каталитических систем на основе диалкильных или диарильных производных металлоценов и перфторфенил боранов и боратов и, соответственно, способов получения полиолефинов с их участием, является высокая чувствительность этих систем к примесям влаги. Отсутствие компонента в системе, способного прореагировать с примесями воды до формирования активных центров, создает определенные сложности в проведении процесса полимеризации и его оптимизации.

Наиболее близким по природе способом к способу, предлагаемому в изобретении, является способ, в котором процесс гомо- или сополимеризации проводят в присутствии гомогенной каталитической системы на основе рац-форм диметилированных металлоценовых комплексов, в том числе и имеющих алкильный или арильный заместитель в 2-положении инденильной системы, а в качестве активатора используют триалкилалюминия. Показано, что такая каталитическая система эффективна в синтезе полиэтилена, изотактического и стереоблочного полипропилена, получаемых гомополимеризацией соответствующих мономеров [A.N.Panin, Z.M.Dzhabieva, P.M.Nedorezova, V.I.Tsvetkova, S.L.Saratovskikh, O.N.Babkina, N.M.Bravaya, J.Polym. Sci A: Polym. Chem., 39 (2001), 1915; О.Н. Бабкина, Н.М. Бравая, П.М. Недорезова, С.Л. Саратовских, В.И. Цветкова, Кинетика и катализ, 43 (2002), 371], а также в синтезе двойных и тройных сополимеров этилена с α -олефинами [Патент РФ №2250237, 2005, Бравая Н.М., Панин А.Н.]. Ни в открытой, ни в патентной литературе не имеется сведений о способе получения олефин/диеновых сополимеров на гомогенных металлоценовых каталитических системах, активируемых одними алюминийорганическими соединениями.

Задачей настоящего изобретения является создание способа сополимеризации олефиновых и диеновых мономеров с участием гомогенной двухкомпонентной каталитической системы, включающей металлоценовый компонент и алюминийорганическое соединение, эффективной в синтезе двойных и тройных сополимеров олефинового ряда (этилен, пропилен) и линейных или циклических диенов. Предлагаемый способ должен приводить к формированию сополимеров с контролируемым составом, наименьшей композиционной и фракционной неоднородностью и не приводить к одновременному образованию гомополимеров.

Задача решается проведением двойной или тройной сополимеризации олефина (или олефинов) и диена на гомогенной двухкомпонентной каталитической системе, состоящей из диалкилированных мостиковых бисинденильных металлоценовых комплексов металлов IVB группы и алюминийорганического соединения (триалкилалюминия) при мольном соотношении $AL/M=50-500$ в среде органического растворителя, содержащего смесь сомономеров или жидкого мономера.

Особенностью заявляемого способа получения олефин/диеновых сополимеров является то, что он наиболее эффективен в синтезе тройных сополимеров этилена, пропилена и диенов. Активность системы в тройной сополимеризации намного превышает активность в гомополимеризации этилена, пропилена (примеры по прототипу) и сополимеризации этилена с диенами. Другой особенностью заявляемого

способа является способность формировать фракционно и композиционно однородные сополимеры с контролируемым содержанием сомономеров в сополимере.

Сополимеризацию мономеров олефинового ряда (этилен, пропилен) и циклических или линейных диенов проводят на гомогенной каталитической системе, включающей диалкилированный мостиковый бисинденильный металлоценовый комплекс металлов IVB группы и триалкилалюминия при соотношении $A1/M=50-500$, в котором процесс ведут в среде органического растворителя, содержащего смесь сомономеров или в жидком мономере с введением других сомономеров. Этот объект изобретения проиллюстрирован Примерами.

Заявляемый способ сополимеризации олефиновых и диеновых мономеров используют для синтеза двойных или тройных сополимеров на основе мономеров олефинового ряда и линейных или циклических диенов. В качестве олефинов могут быть использованы этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен и другие высшие α -олефины. В качестве линейных диенов могут быть использованы пентадиен-1,4, гексадиены-1,4 и -1,5, 2-метилпентадиен-1,4, 2-метилгексадиен-1,5, гептадиены-1,4, -1,5 и 1,6, 6-метил-гептадиен-1,5, октадиены-1,5 и 1,7, 2-метилоктадиен-1,7, 3,7-диметилоктадиен-1,6 и т.д. В качестве циклических диенов могут быть использованы моноциклические диолефины - 1,4-циклогептадиен, цис,цис-циклооктадиен-1,5, метил-цис, цис-циклооктадиен-1,5, 11-этил-тридекадиен-1,11, бициклические диолефины - бицикло(3,2,0)гептадиен-2,6, метилтетрагидроинден, производные этилидентетрагидроиндена, производные норборнена - дициклопентадиен, норборнадиен, 5-метиленнорборнен-2,5'-(бутен-2-ил-4)-норборнен-2', 5-этилиденнорборнен-2, 5-циклогексенилнорборнен-2. Предпочтительно использовать линейные и циклические диены, которые обычно используют в синтезе СКЭПТ, такие как гексадиен-1,4, циклооктадиен-1,5, дициклопентадиен, этилиден- и метиленнорборнены. При проведении двойной сополимеризации этилена с диенами давление этилена может меняться от 0.5 до 50 атм, предпочтительно 10-20 атм. При проведении тройной сополимеризации этилена с пропиленом и диенами давление может меняться от 0.5 до 50 атм, предпочтительно 5-20 атм. Процесс двойной и тройной сополимеризации проводят в среде углеводородных или ароматических растворителей, преимущественно в толуоле. Способ получения двойных и тройных сополимеров на основе мономеров олефинового ряда и диенов с использованием гомогенной каталитической системы, включающей диалкилированный мостиковый бисинденильный металлоценовый комплекс металлов IVB группы и триалкилалюминия изложен в нижеприведенных Примерах.

Таким образом, анализ существующей научно-технической и патентной литературы показал, что заявленная совокупность признаков впервые позволяет достичь положительного эффекта описываемому техническому решению, что подтверждает соответствие заявляемого изобретения критериям новизны.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами, сведенными также в Таблицу. В примерах приведены эксперименты по прототипу: по полимеризации этилена (1), пропилена (2), сополимеризации этилена с пропиленом (3) каталитической системой на основе мостикового 2-замещенного цирконоцена, $\text{гас-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ с A^iBu_3 в качестве алюминийтриалкила. Примеры 4-11 иллюстрируют заявляемый способ синтеза двойных и тройных сополимеров мономеров олефинового ряда и линейных и циклических диенов на гомогенной каталитической системе, включающей рац-форму диметилированных мостиковых цирконоценов и триизобутилалюминия.

Пример 1 (для сравнения заявляемого способа со способом по прототипу в реакции гомополимеризации этилена).

В предварительно откачанный и заполненный аргоном реактор из нержавеющей стали объемом 200 мл, снабженный механической мешалкой и системой ввода
 5 компонентов каталитической системы, помещали заранее взвешенную навеску комплекса $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 2.4 мг ($5.9 \cdot 10^{-6}$ моля), запаянную в ампулу. Реактор откачивали при комнатной температуре в течение 15 мин и вводили толуол (60 мл) и A^iBu_3 (1.0 мг, $1.8 \cdot 10^{-3}$ моль). С помощью термостата реактор нагревали до
 10 температуры 30°C с одновременной подачей этилена и перемешиванием в течение 5 мин. Специальным устройством раздавливали ампулу с катализатором. Полимеризацию проводили при постоянном давлении этилена, равном 11 атм в течение 20 минут. Реакцию останавливали введением в реактор этилового спирта. После сброса давления реактор открывали и выгружали полимер в емкость,
 15 содержащую 150 мл смеси вода/этанол. Полимер промывали, фильтровали и высушивали при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход полиэтилена 3.4 г. Активность 200 кг ПЭ/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПЭ: $M_w=340000$, $M_w=126000$, $M_w/M_n=2.7$.

Пример 2 (для сравнения заявляемого способа со способом по прототипу в реакции гомополимеризации пропилена).

В предварительно откачанный и заполненный аргоном реактор из нержавеющей стали объемом 200 мл, снабженный механической мешалкой и системой ввода
 25 компонентов каталитической системы, помещали заранее взвешенную навеску комплекса $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1.7 мг ($4.1 \cdot 10^{-6}$ моля), запаянную в ампулу. Реактор откачивали при комнатной температуре в течение 15 мин и вводили толуол (60 мл) и A^iBu_3 (0.33 мг, $0.4 \cdot 10^{-3}$ моля). С помощью термостата реактор нагревали до
 30 температуры 30°C с одновременной подачей пропилена и перемешиванием в течение 5 мин. Специальным устройством раздавливали ампулу с катализатором. Полимеризацию проводили при постоянном давлении пропилена, равном 6 атм в течение 10 минут. Реакцию останавливали введением в реактор этилового спирта. После сброса давления реактор открывали и выгружали полимер в емкость,
 35 содержащую 150 мл смеси вода/этанол. Полимер промывали, фильтровали и высушивали при температуре 60°C в вакуумном шкафу до постоянного веса. Выход полипропилена 2.1 г. Активность 512 кг ПП/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые характеристики полученного ПП: $M_w=161000$, $M_n=76000$, $M_w/M_n=2.1$.

Пример 3 (для сравнения заявляемого способа со способом по прототипу в реакции сополимеризации этилена с пропиленом).

Сополимеризацию этилена с пропиленом проводили как в Примерах 1,2. Отличие состоит в том, что вместо одного мономера подавали смесь этилена с пропиленом при
 45 мольном отношении этилен/пропилен, равном 40/60 при давлении в реакторе 11 атм. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1.5 мг ($3.6 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 1.2 мг ($1.4 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 5 мин при 30°C. Выход сополимера 15.3 грамма. Активность 5200 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Молекулярно-массовые
 50 характеристики полученного двойного сополимера этилена с пропиленом: $M_w=80000$, $M_n=29000$, $M_w/M_n=2.8$.

Пример 4 (двойная сополимеризация этилена с 2,5-этилиденнорборненом для сравнения с Примером 1).

Сополимеризацию этилена с 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примере 1. Отличие состоит в том, что в реактор одновременно с толуолом вводили диен в таком количестве, что мольное соотношение этилена к диену после подачи этилена и растворения его в толуоле составляло 90/10. В качестве катализатора использовали циркододен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1,5 мг ($3.6 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 0.7 мг ($0.9 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 5 мин при 30°C. Выход сополимера 1.0 грамм. Активность 320 кг сополимера/(моль Zr·ч·атм). Содержание диена в сополимере, определенное по спектру ИК-пленки сополимера, составляет 2 мол.%. Молекулярно-массовые характеристики полученного двойного сополимера этилена с 2,5-этилиденнорборненом: $M_w=194000$, $M_n=76500$, $M_w/M_n=2.5$.

Сравнение с Примером 1 показывает, что активность каталитической системы в сополимеризации с диеном при содержании 10 мол.% диена в смеси сомономеров приводит к росту активности в 1.6 раза, но примерно к такому же снижению молекулярной массы сополимера по сравнению с гомополимером этилена.

Пример 5 (двойная сополимеризация пропилена с 2,5-этилиденнорборненом для сравнения с Примерами 2,4).

Сополимеризацию пропилена с 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примере 2. Отличие состоит в том, что в реактор одновременно с толуолом вводили диен в таком количестве, что мольное соотношение пропилена к диену после подачи пропилена и растворения его в толуоле составляло 90/10. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1.3 мг ($3.2 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 0.6 мг ($0.77 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 40 мин при 30°C. Образования полимера не наблюдали.

Сравнение с Примерами 2,4 показывает, что каталитическая система в сополимеризации пропилена с диеном неактивна, в отличие от гомополимеризации пропилена (Пример 2) и сополимеризации этилена с диеном (Пример 4).

Пример 6 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом для сравнения с Примерами 1-5).

Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примере 3. Отличие состоит в том, что в реактор одновременно с толуолом вводили диен в таком количестве, что мольное соотношение этилен/пропилен/диен после подачи смеси этилена с пропиленом и растворения ее в толуоле составляло 50/45/5. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1.7 мг ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 0.8 мг ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 4 мин при 30°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера составил 13,7 грамма. Активность 5100 кг сополимера/(моль Zr·ч·атм). Содержание этилена, пропилена и диена в сополимере, определенное по спектру ИК-пленки сополимера, составляет 85/13/2 мол.%, соответственно. Молекулярно-массовые характеристики полученного тройного сополимера этилена с пропиленом и этилиденнорборненом: $M_w=101000$, $M_n=16000$, $M_w/M_n=6.3$. Проведенное фракционирование сополимера показало, что сополимер не содержит фракции, растворимой в кипящем эфире. Сополимер полностью растворим в кипящем гептане.

Сравнение с Примерами 1, 2, 3 показывает, что активность каталитической системы в тройной сополимеризации с диеном при содержании 5 мол.% диена в смеси сомономеров намного превосходит активность системы в гомополимеризации этилена

и пропилена (Примеры 1, 2) и находится на уровне активности системы в сополимеризации этилена с пропиленом (Пример 3). Молекулярная масса тройного сополимера значительно ниже, чем гомополимеров этилена и пропилена и несколько ниже, чем у сополимера этилена с пропиленом. Полученный сополимер фракционно
 5 однороден. Сополимер не содержит фракции, растворимой в кипящем эфире и полностью растворим в кипящем гептане.

Пример 7 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом для сравнения с Примером 6 - эффект увеличения концентрации
 10 диена в смеси сомономеров).

Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примере 6. Отличие состоит в том, что мольное соотношение этилен/пропилен/диен составляло 47/43/10. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 2.3 мг ($5.7 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора
 15 использовали A^iBu_3 в количестве 1.1 мг ($1.4 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 5 мин при 30°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера 15.6 грамма. Активность 3000 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Содержание этилена, пропилена и диена в сополимере, определенное по спектру ИК-пленки сополимера,
 20 составляет 81/15/4 мол.%, соответственно. Молекулярно-массовые характеристики полученного тройного сополимера этилена с пропиленом и этилиденнорборненом: $M_w=111600$, $M_n=29200$, $M_w/M_n=3.8$. Проведенное фракционирование сополимера показало, что сополимер не содержит фракции, растворимой в кипящем эфире.
 25 Сополимер полностью растворим в кипящем гептане.

Сравнение с Примером 6 показывает, что активность каталитической системы в тройной сополимеризации с диеном уменьшается в 1.7 раза при увеличении концентрации диена в 2 раза. Увеличение концентрации диена несущественно
 30 сказывается на молекулярно-массовых характеристиках сополимера и фракционной однородности.

Пример 8 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом для сравнения с Примерами 6, 7 - эффект увеличения концентрации диена в смеси сомономеров).

Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примерах 6, 7. Отличие состоит в том, что мольное соотношение этилен/пропилен/диен составляло 45/40/15. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 2.3 мг ($5.7 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора
 35 использовали A^iBu_3 в количестве 1.1 мг ($1.4 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 4 мин при 30°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера 13.7 грамма. Активность 3300 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Содержание этилена, пропилена и диена в сополимере составляет 78/14/6 мол.%, соответственно. Молекулярно-массовые характеристики полученного тройного сополимера этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом: $M_w=159000$, $M_n=14600$, $M_w/M_n=10.9$. Проведенное
 40 фракционирование сополимера показало, что сополимер не содержит фракции, растворимой в кипящем эфире. Сополимер полностью растворим в кипящем гептане.

Сравнение с Примерами 6, 7 показывает, что активность каталитической системы ниже, чем при содержании диена на уровне 5 мол.% в смеси, находится на уровне
 50 активности системы при 10 мол.% диена в смеси сомономеров и значительно выше, чем в гомополимеризации этилена и пропилена. Увеличение концентрации диена приводит к увеличению содержания диеновых звеньев в сополимере и увеличению

коэффициента полидисперсности сополимера.

Пример 9 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 2, 5 - этилиденнорборненом для сравнения с Примером 7 - эффект температуры реакции).

5
Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 2, 5 - этилиденнорборненом проводили как в Примере 7. Отличие состоит в том, что реакцию сополимеризации проводили при 70°C. Мольное соотношение-этилен/пропилен/диен составляло 47/43/10, как и в Примере 7. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-Et(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ 1.6 мг ($4.0 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора 10 использовали A^iBu_3 в количестве 0.76 мг ($1.0 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 9 мин при 70°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера 14.4 грамма. Активность 2200 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Содержание этилена, пропилена и диена в сополимере составляет 94/5/1 мол.%, соответственно.

15 Сравнение с Примером 7 показывает, что активность каталитической системы с учетом концентрации мономеров в толуоле при сравниваемых температурах возрастает лишь в 1.2 раза. Увеличение температуры реакции приводит к снижению содержания сомономеров, в три раза для пропилена и в четыре раза для диена.

Пример 10 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом на катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$ для сравнения с Примером 7. Эффект типа пре-катализатора).

20 Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 2,5-этилиденнорборненом проводили как в Примере 7. Отличие состоит в том, что реакцию сополимеризации проводили на катализаторе $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-MeInd)}_2\text{ZrMe}_2$, имеющего другую мостиковую группировку в инденильном лиганде. Мольное соотношение этилен/пропилен/диен составляло 47/43/10, как и в Примере 7. Количество катализатора 1.0 мг ($2.3 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 0.76 мг ($1 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 30 мин при 30°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера 4.7 грамма. Активность 370 кг сополимера/(моль Zr·ч атм). Содержание этилена, пропилена и диена в сополимере составляет 75/20/5 мол.%, соответственно.

30 Сравнение с Примером 7 показывает, что введение диметилвиллильной мостиковой группировки обеспечивает большую эффективность для внедрения сомономеров (пропилена и диена), но катализатор проявляет меньшую активность, чем цирконоцен с этилильной мостиковой группировкой.

Пример 11 (тройная сополимеризация этилена с пропиленом и 1,5-гексадиеном для сравнения с Примером 7. Эффект типа диенового сомономера).

40 Тройную сополимеризацию этилена с пропиленом и 1,5-гексадиеном проводили как в Примере 7. Отличие состоит в том, что реакцию сополимеризации проводили с участием линейного несопряженного диена. Мольное соотношение этилен/пропилен/диен составляло 47/43/10, как и в Примере 7. В качестве катализатора использовали цирконоцен $\text{rac-EtInd}_2\text{ZrMe}_2$ 1.8 мг ($4.4 \cdot 10^{-6}$ моля). В качестве 45 сокатализатора использовали A^iBu_3 в количестве 0.84 мг ($1.1 \cdot 10^{-3}$ моля). Полимеризацию проводили 17 мин при 30°C при давлении в реакторе 11 атм. Выход сополимера 6.4 грамма. Активность 470 кг сополимера/(моль Zr·ч атм).

50 Сравнение с Примером 7 показывает, что активность каталитической системы в сополимеризации с линейным несопряженным диеном приблизительно в 6 раз ниже, чем с циклическим диеном при прочих равных условиях.

Приведенные Примеры показывают, что заявляемый способ эффективен в синтезе сополимеров олефиновых мономеров с диенами при использовании каталитической

системы на основе диметилированных цирконоценов и коммерческого триизобутилалюминия в качестве активатора при низком мольном отношении Al/Zr. Таким образом, достигается очистка реакционной среды от примесей, значительно снижается себестоимость получаемого полимера, устраняется необходимость

5 специальной отмывки полимера от остатков алюминийорганического соединения.

Заявляемый способ создает возможность и является эффективным в получении олефин/диеновых сополимеров.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Таблица 1. Гомо- и сополимеризация олефинов и диенов на диметилированных цирконоценах с ТИБА в качестве активатора (толуол, 60 мл).

N	Катализатор	Олефины, мол. %	Zr·10 ⁶ , моль	Al/Zr, моль/моль	P, атм	T _{пол} , °C	t _p , мин	Выход, г	A ^a	Сомон. в сопол., моль %	M _w	M _n	M _w /M _n
171	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E	5.1	300	11	30	18	3.4	200		340000	126000	2.7
499	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	P		100	6	30	10	2.1	512		161000	76000	2.1
529	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P=40/60	3.6	400	11	30	4.5	15.3	5200		80000	29000	2.8
548	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/ENB=90/10	3.7	240	11	30	4.6	1.0	320				
549	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	P/ENB=90/10	3.2	240	6	30	40	нет					
544	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/ENB=50/45/5	4.2	240	11	30	3.5	13.7	5100		101000	16000	6.3
546	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/ENB=47/43/10	5.7	240	11	30	5.0	15.6	3000		111600	29200	3.8
547	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/ENB=45/40/15	5.7	240	11	30	4.0	13.7	3300		159000	14600	10.9
555	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/ENB=47/43/10	4.0	240	11	70	9.0	14.4	2200				
560	Me ₂ Si(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/ENB=47/43/10	2.3	240	11	30	30	4.7	370				
561	Et(2-MeInd) ₂ ZrMe ₂	E/P/1,5-гексадиен=47/43/10	4.4	240	11	30	17	6.4	470				

^a A – активность в кг полимера/(моль Zr·ч атм) .

Формула изобретения

Способ получения сополимеров мономеров олефинового ряда с циклическими или линейными диенами полимеризацией соответствующих сомономеров в присутствии

гомогенной каталитической системы, которая содержит диалкильные мостиковые бисинденильные металлоценовые комплексы металлов IVB группы и алюминийорганическое соединение в среде органического растворителя, отличающийся тем, что в качестве сомономеров используют олефин или смесь олефинов и линейных или циклических диенов.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50