



(51) МПК  
*C07F 7/00* (2006.01)  
*C07F 7/22* (2006.01)  
*C08F 10/10* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(21), (22) Заявка: 2004125857/04, 21.01.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.01.2003

(30) Конвенционный приоритет:  
21.01.2002 (пп.1-10) СА 2368724

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2005

(45) Опубликовано: 10.02.2008

(15) Информация о коррекции:  
Версия коррекции № 1 (W1 C2)

(48) Коррекция опубликована:  
27.04.2009 Бюл. № 12/2009

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 5448001 A, 05.09.1995. US 4929683 A,  
29.05.1990. CALDERAZZO F et al // J. of  
Organomet. Chem v 518, №1, (1996) p 189-196.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 23.08.2004

(86) Заявка РСТ:  
СА 03/00067 (21.01.2003)

(87) Публикация РСТ:  
WO 03/062284 (31.07.2003)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР  
Канцелярия "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры",  
пат.пов. В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):  
**БОХМАНН Манфред (GB),**  
**ГАРРАТ Шон (GB),**  
**ШОРМАНН Марк (GB)**

(73) Патентообладатель(и):  
**ЛЕНСЕСС Инк. (СА)**

(54) **СОЕДИНЕНИЯ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СПОСОБЫ ГОМО- ИЛИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(57) Реферат:  
 Изобретение относится к  
 металлорганическому соединению,  
 каталитической композиции, включающей  
 указанное металлоорганическое соединение,  
 общей формулы I

$[HC(CRR'R'')(CRR'R'')]^{+}[M_2X_9]^{-} \quad (I),$   
 где R-H, или  $M^1R^1R^2R^3$ ,  
 $R^1 - M^1R^4R^5R^6$ ,  $R'' - H, C_1-C_{12}$  алкил,  
 M - Zr или Hf, M'-Si или Sn,  
 X - атом галогена,  $R^1-R^6$ -алкил  $C_1-C_{12}$ ,

и способу гомо- и сополимеризации  
изоолефинов или олефинов в присутствии  
указанного металлоорганического соединения.  
Описываемая каталитическая система на

основе соединения I показывает высокую  
активность в сополимеризации изобутилена. 4  
н. и 6 з.п.ф-лы, 2 табл.

R U 2 3 1 6 5 5 9 C 9

R U 2 3 1 6 5 5 9 C 9



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C07F 7/00* (2006.01)  
*C07F 7/22* (2006.01)  
*C08F 10/10* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(21), (22) Application: **2004125857/04, 21.01.2003**(24) Effective date for property rights:  
**21.01.2003**(30) Priority:  
**21.01.2002 (cl.1-10) CA 2368724**(43) Application published: **27.05.2005**(45) Date of publication: **10.02.2008**(15) Correction information:  
**Corrected version no 1 (W1 C2)**(48) Corrigendum issued on:  
**27.04.2009 Bull. 12/2009**(85) Commencement of national phase: **23.08.2004**(86) PCT application:  
**CA 03/00067 (21.01.2003)**(87) PCT publication:  
**WO 03/062284 (31.07.2003)**

Mail address:  
**105064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR  
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,  
Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):  
**BOKhMANN Manfred (GB),  
GARRAT Shon (GB),  
ShORMANN Mark (GB)**(73) Proprietor(s):  
**LENSESS Ink. (CA)****(54) COMPOUNDS, CATALYTIC COMPOSITION, METHODS FOR HOMO- AN CO-POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of metalloorganic compounds, catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a metalloorganic compound and catalytic composition comprising indicated metalloorganic compound of the general formula (I):  $[HC(CRR'R'')(CRR'R'')]^+[M_2X_9]$  - wherein R means hydrogen atom (H) or  $M^1R^1R^2R^3$ ; R' means  $M^1R^4R^5R^6$ ; R'' means H,  $(C_1-C_{12})$ -alkyl; M means Zr or Hf; M' means Si or

Sn; X means halogen atom;  $R^1-R^6$  mean  $(C_1-C_{12})$ -alkyl. Also, invention relates to a method for homo- and co-polymerization of isoolefins or olefins in the presence of indicated metalloorganic compound. Described catalytic system based on compound of the formula (I) shows high activity in the copolymerization reaction of isobutylene.

EFFECT: valuable chemical and catalytic properties of compound.

10 cl, 2 tbl, 14 ex

Настоящее изобретение относится к способу полимеризации для получения полимеров на основе изобутилена.

Карбокатионы давно рассматривают в качестве важных промежуточных соединений в органических реакциях, но они обычно слишком нестабильны, чтобы их можно было выделить.

Пока были выделены три типа карбокатионов и несколько из них были структурно охарактеризованы дифракцией рентгеновских лучей: (1) карбокатионы, стабилизированные гетероатомами в  $\alpha$ -положении, особенно кислородом и азотом, но включая также фтор и хлор; (2) карбокатионы с фенильными заместителями; (3) карбокатионы с третичными алкилами. Эти структурные виды обобщены в *Interactions between carbocations and anions in crystals* (T.Laube, Chem. Rev.1998, 98, 1277).

Карбокатионы, имеющие три алкильных заместителя, в нескольких случаях можно выделить. Они включают исходный ион  $CMe_3^+$  в качестве соли аниона  $Sb_2F_{11}$  (см. *First X-Ray crystallographic study of benzyl cation, cumyl hexafluoroantimonate (V), and structural implication* (T.Laube), G.A.Olah and R.Bau, J.Chem. Soc. 1997, 119, 3087.) Чтобы получить, закристаллизовать и структурно охарактеризовать эти соединения, требуются низкотемпературные методики, это подразумевает, что применение этих соединений ограничено их термической нестабильностью и методиками выделения в среде на основе  $SbF_5$ .

Ни в одном из этих примеров не содержатся заместители Si или Sn.

Катионная полимеризация олефинов известна из уровня техники. Обычно катионную полимеризацию проводят с использованием каталитической системы, включающей: (1) кислоту Льюиса, (2) третичный алкильный инициатор, содержащий галоген, сложноэфирную, простую эфирную, кислотную или спиртовую группу, и, необязательно, (3) электронодонорную молекулу, такую как этилацетат. Такие каталитические системы использовали для так называемой "живой" и "неживой" карбокатионной полимеризации олефинов.

Каталитические системы на основе галогенов и/или алкилсодержащих кислот Льюиса, таких как трихлорид бора и тетрахлорид титана, используют различные сочетания указанных выше компонентов и обычно имеют сходные характеристики процесса. Для так называемых "живых" систем полимеризации, обычно концентрация кислоты Льюиса превышает концентрацию мест инициатора в от 16 до 40 раз, чтобы достичь 100% конверсии за 30 минут (на основе степени полимеризации, равной 890) при температуре от  $-75^\circ$  до  $-80^\circ C$ .

Примеры так называемых "живых" систем полимеризации указаны в патентах США 4929683 и 4910321, содержание каждого из которых включено здесь в качестве ссылки. В частности, эти патенты указывают на использование кислот Льюиса в сочетании с органическими кислотами, органическими сложными эфирами или органическими простыми эфирами с образованием катионных инициаторов полимеризации, которые также создают сложный противоион. По-видимому, сложный противоион либо не участвует в элиминировании протона или вызывает его элиминирование.

В так называемых "неживых" системах полимеризации высокомолекулярные полиизобутилены получают практически только при низких температурах (от  $-60$  до  $-100^\circ C$ ) и при концентрациях катализатора, превышающих одну молекулу катализатора на молекулу инициатора. Практически, многие из этих каталитических систем применимы только в определенных узких интервалах температур и профилях концентрации.

В последние годы разработан новый класс каталитических систем, используемых совместимые не координирующиеся анионы в сочетании с циклопентадиенильными соединениями переходных металлов (также называемыми специалистами "металлоценами"), см., например, любое из:

5 опубликованная европейская заявка на патент EP 0277003 A; опубликованная европейская заявка на патент EP 0277004; патент США 5198401; и международную заявку W 092/00333.

10 Также известно использование ионизирующих соединений, не содержащих активного протона, см., например, любое из: опубликованная европейская заявка на патент EP 0426637 A; и опубликованная европейская заявка на патент EP 0573403 A.

Патент США 5448001 раскрывает процесс карбокатионной полимеризации изобутилена, который использует каталитическую систему, включающую, например, металлоценовый катализатор и боран.

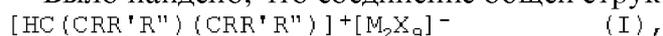
15 Международная заявка WO-A1-00/04061 раскрывает процесс катионной полимеризации, который проводят при давлении ниже атмосферного в присутствии каталитической системы, такой как  $\text{Cr}^*\text{TiMe}_3$  ("инициатор") и  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ("активатор"). Такая система генерирует "реакционноспособный катион" и "не координирующийся анион" (НКА). При использовании такой каталитической системы может быть  
20 получен полимер, имеющий желаемые свойства в отношении молекулярной массы с более высоким выходом и при более высоких температурах, чем обычными способами, таким образом снижая капитальные и рабочие затраты завода, производящего полимер. Широкий диапазон НКА, раскрытых в международной заявке WO-A1-00/04061, включает соединения бора, фосфора и кремния, включая бораты и соединения с мостиковой связью двух атомов бора.

30 Полимеризация изобутилена с малыми количествами изопрена с получением бутилкаучука предоставляет уникальные возможности. В частности, как хорошо известно специалистам, эта реакция полимеризации является высоко экзотермической, и необходимо охлаждать реакционную смесь до приблизительно  $-95^\circ\text{C}$  в крупномасштабных производственных установках. Это требование остается, несмотря на достижения специалистов, касающихся разработки новых дизайнов реакторов и/или новых каталитических систем.

35 Далее, когда таким образом производят сополимеры, они имеют существенно более низкие молекулярные массы, чем гомополимеры, получаемые при аналогичных условиях. Это происходит потому, что присутствие изопрена в подаваемых мономерах вызывает обрыв цепи путем  $\beta$ -элиминирования.

40 Было бы желательно иметь возможность получать высокомолекулярные полимеры на основе изобутилена, и в особенности, сополимеры на основе изобутилена с высоким выходом при относительно высоких температурах (по сравнению с известными методами) и при более благоприятных для окружающей среды условиях. Это пока не продемонстрировано до настоящего времени.

45 Было найдено, что соединение общей структуры (I)



в которой

R представляет собой независимо водород или группу формулы  $\text{M}'\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ,

50 R' представляет собой группу формулы  $\text{M}'\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ ,

R'' представляет собой водород, алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 8-14 атомами углерода или алкиларил от  $\text{C}_7$  до  $\text{C}_{20}$ ,

M представляет собой цирконий или гафний,

M' представляет собой кремний, германий, олово или свинец,

X представляет собой атом галогена и

R<sup>1</sup> до R<sup>6</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода, показывают высокую каталитическую активность в сополимеризации изобутилена.

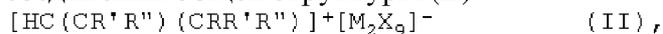
В одном аспекте это изобретение относится к указанным выше самим соединениям общей структуры (I).

В другом аспекте это изобретение относится к катализатору общей структуры (I).

В еще одном аспекте это изобретение относится к каталитической композиции, включающей соединение указанной выше общей структуры (I).

В еще одном отношении это изобретение относится к способу гомо- или сополимеризации изоолефинов, необязательно, в присутствии других сополимеризуемых мономеров, в присутствии соединений общей структуры (I).

В еще одном отношении это изобретение относится к методу стабилизации соединений общей структуры (II)



в которой

R представляет собой группу формулы M'R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>,

R'' представляет собой водород, алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода,

M представляет собой цирконий или гафний,

M' представляет собой кремний, германий, олово или свинец

X представляет собой атом галогена, и

R<sup>1</sup> до R<sup>3</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода, соединением R' формулы M'R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, в которой M' представляет собой кремний, германий, олово или свинец, и R<sup>4</sup> до R<sup>6</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода.

В еще одном отношении это изобретение относится к не координирующемуся аниону общей структуры [M<sub>2</sub>X<sub>9</sub>]<sup>-</sup>, в которой M представляют собой цирконий или гафний, и X представляет собой атом галогена.

Известны подходящие алкилы с 1-12 атомами углерода, они включают метил, этил, линейный или разветвленный пропил, такой как n-пропил, изопропил, линейный или разветвленный бутил, такой как n-бутил, вторичный бутил, трет-бутил, линейный или разветвленный пентил, линейный или разветвленный гексил, линейный или разветвленный гептил, линейный или разветвленный октил, линейный или разветвленный нонил и так далее. Специалистам очевидно, что указанные алкилы с 1-12 атомами углерода могут быть насыщенными, однократно ненасыщенными или многократно ненасыщенными. Предпочтительны метил и этил, особенно предпочтителен метил.

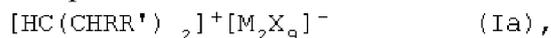
Хорошо известны подходящие арильные группы с 5-14 атомами углерода, они включают циклопентадиенил, фенил, нафтелил, флуоренил, антраценил или фенантрил.

Хорошо известны подходящие алкиларильные группы с 7-20 атомами углерода, они включают сочетания указанных алкилов с 1-12 атомами углерода с данными арильными группами с 6-14 атомами углерода, такие как бензил, пентаметилциклопентадиенил, замещенный фенил или флуоренил, а также алкиларильные или арилалкильные группы, не указываемые явно в этом изобретении.

Подходящие атомы галогена включают фтор, хлор, бром, йод и их смеси.

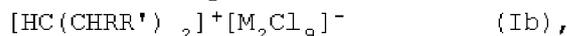
Специалистам очевидно, что  $R^1$  до  $R^6$  могут быть одинаковыми или различными, и выбираются независимо друг от друга.

Предпочтительны соединения общей структуры (Ia),



в которой обозначения R, R', M и X для групп указаны выше.

Особенно предпочтительными являются соединения общей структуры (Ib),



в которой обозначения R, R' и M для групп указаны выше, а  $R^1$  до  $R^6$  обозначают метил.

Соединения в соответствии с изобретением общей структуры (I) могут быть использованы одни или в сочетании с катализаторами/инициаторами, обычно используемыми в процессах (со)полимеризации изоолефинов. Такие соединения известны и включают диалкилалюминийгалогениды, такие как диэтилалюминийхлорид, моноалкилалюминийдигалогениды, такие как изобутилалюминийдихлорид, алюмоксаны, такие как метилалюмоксан, и их смеси.

Конечно, другие каталитические системы, традиционно используемые для производства бутилполимеров, используют здесь - смотри, например, "Cationic Polymerization of Olefines: A Critical Inventory" Joseph P. Kennedy) (John Wiley & Sons, Inc. © 1975), патент США 2356128 и Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A 23, 1993, pages 288-295.

Могло бы быть выгодно нанести соединения в соответствии с изобретением на инертные твердые специфические вещества, такие как оксид кремния, сажа, шарики или порошки полиолефинов, таких как ПЭ или ПП, металлические оксиды, такие как хлорид магния, карбонат кальция, хлористый натрий и т.д. Такие препараты представляют собой другой объект изобретения.

Специалистам очевидно, что смесь различных соединений, заявленных в этом изобретении, может быть использована, чтобы составить каталитический профиль всей каталитической композиции.

Соединение(-я) общей структуры (I) используют в качестве катализаторов, особенно в процессе, направленном на гомо- или сополимеризацию изоолефинов.

Соединение(-я) общей структуры (I) особенно пригодны при получении полимеров бутилкаучуков. Термины "бутилкаучук", "бутильный полимер" и "полимер бутилкаучука" используют по всему описанию попеременно. Термин "бутилкаучук" предназначен для использования по всему описанию, чтобы обозначать полимеры, полученные реакцией основной части, например, от 70 до 99,5 частей по массе, обычно от 85 до 99,5 частей по массе изоолефинов, таких как изобутилен, с незначительной частью, например, от 30 до 0,5 частей по массе, обычно от 15 до 0,5 частей по массе, мультиолефина, например сопряженного диолефина, такого как изопрен или бутадиен, на каждые 100 частей по массе этих реагирующих мономеров.

Изоолефин обычно представляет собой соединение с 4-8 атомами углерода, например, изобутилен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен и 4-метил-1-пентен и их смеси. Мультиолефин обычно представляет собой диен с 4-14 атомами углерода, такой как изопрен, бутадиен, 2-метилбутадиен, 2,4-диметилбутадиен, пиперилен, 3-метил-1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 2-метил-1,5-гексадиен, 2,5-диметил-2,4-гексадиен, 2-метил-1,4-пентадиен, 2-метил-1,6-гептадиен, циклопентадиен, метилциклопентадиен, циклогексадиен, 1-винил-циклогексадиен и их смеси. Предпочтительная смесь

мономеров для использования в производстве бутилкаучука включает изобутилен и изопрен. Необязательно, включают в полимер бутилкаучука один или несколько дополнительных олефиновых третьих мономеров, таких как стирол,  $\alpha$ -метилстирол, п-метилстирол, хлорстирол, пентадиен и тому подобное. Смотри, например, любое из:

5 патент США 2631984;  
канадская заявка 2316741;  
патент США 5162445;  
патент США 5886106.

10 Предпочтительно, процесс получения бутильного полимера проводят при температуре, обычной в производстве бутильных полимеров - например, в интервале от  $-120^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ . Бутильный полимер может быть получен полимеризацией в растворе или методом суспензионной полимеризации. Полимеризацию, предпочтительно, проводят в суспензии (суспензионный метод) - см.,  
15 например, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, volume A23, Editor Elvers at al.

Инертные растворители или разбавители, известные специалистам для бутильной полимеризации, могут рассматриваться в качестве растворителей или разбавителей  
20 (реакционная среда). Они включают алканы, хлоралканы, циклоалканы или ароматические соединения, которые являются часто также моно- или полизамещенными галогенами. В частности, указывают смеси гексан/хлоралкан, хлористый метил, хлористый метилен или их смеси. Предпочтительно, в способе в соответствии с настоящим изобретением используют хлоралканы.

25 В качестве примера, в одном варианте осуществления изобретения процесс проводят в присутствии разбавителя алифатического углеводорода, такого как н-гексан, и смеси катализаторов, включающей соединение общей формулы (I), которая указана выше.

30 Полимеризацию можно проводить как непрерывно, так и периодически. В случае непрерывной работы, процесс, предпочтительно, проводят со следующими тремя подаваемыми потоками:

I) растворитель/разбавитель+изоолефин (предпочтительно, изобутилен)

II) полиолефин (предпочтительно, диен, изопрен)

35 III) катализатор (включающий соединение общей формулы (I))

В случае периодической работы, процесс можно проводить, например, следующим образом.

40 в реактор, предварительно охлажденный до температуры реакции, загружают растворитель или разбавитель и мономеры. Катализатор (включающий соединение общей формулы (I)), необязательно, вместе с катализатором, обычно используемым в бутильной полимеризации, затем подают в форме разбавленного раствора таким образом, чтобы тепло полимеризации могло быть рассеяно без проблем. Ходом реакции можно управлять посредством выделения тепла. Все действия проводят под  
45 защитным газом. Как только полимеризация протекает полностью, реакцию можно прервать фенольным антиоксидантом, таким как, например, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), растворенным в этиловом спирте.

50 Если желательно получить галогенированный бутильный полимер, бутильный полимер, полученный в соответствии с указанным выше процессом, можно галогенировать обычным способом. См., например, патент США 5886106. Таким образом, галогенированный бутилкаучук может быть произведен либо обработкой тонко измельченного бутилкаучука галогенирующим агентом, таким как хлор или

бром, или получением бромированного бутилкаучука интенсивным перемешиванием в аппарате для смешения бромирующих агентов, таких как N-бромсукцинимид, с предварительно изготовленным бутилкаучуком. В другом случае, галогенированный бутилкаучук может быть произведен обработкой раствора или дисперсии в

5 подходящем органическом растворителе предварительно изготовленного бутилкаучука соответствующими бромирующими агентами. Сммотри более подробно Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, Completely Revised Edition, volume A23; Editor Elvers at al.). Степень галогенирования в ходе этой

10 процедуры можно контролировать так, чтобы конечный тройной сополимер имел предпочтительные количества галогена, описанные выше. Давление, при котором происходит полимеризация, не важно и может обычно быть в интервале от 0,01 до 1000 бар.

Соединение общей структуры (I) может быть получено

15 смешением  $[HC(CRR'')(CRR'R'')]$  с  $MX_4$  в присутствии  $R'X$  в инертном растворителе,

где

R представляет собой группу формулы  $M'R^1R^2R^3$ ,

R' представляет собой группу формулы  $M'R^4R^5R^6$ ,

20 R'' представляет собой водород, алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода,

M представляет собой цирконий или гафний,

M' представляет собой кремний, германий, олово или свинец,

25 X представляет собой атом галогена, и

$R^1$  до  $R^6$  представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода.

R' должен быть в  $\beta$ -положении к центральному атому углерода, поскольку это очевидно из указанной выше структуры.

30 Природа инертного растворителя не критична, однако предпочтительны галогеналканы, такие как хлоралканы, особенно хлористый метилен.

Стабилизация конечного соединения одним или несколькими R' критична для получения. Насколько мы знаем, это самый первый когда-либо выделенный

35 карбкатион с вторичным алкилом. Следовательно, указанный метод стабилизации вторичного алкильного катиона группой общей формулы  $[M'R^4R^5R^6]$ , в которой обозначения M' и от  $R^4$  до  $R^6$  для атомов/групп указаны выше, представляет собой еще один объект настоящего изобретения.

40 И еще один объект настоящего изобретения представляет собой металлоорганическое соединение, включающее некоординирующийся анион общей структуры  $[M_2X_9]^-$ , в котором M представляет собой цирконий или гафний, а X представляет собой атом галогена, а также способ гомо- или сополимеризации

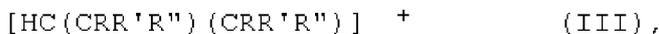
45 олефинов в присутствии соединения, включающего анион общей структуры  $[M_2X_9]^-$ , в котором M представляет собой цирконий или гафний, а X представляет собой атом галогена. Хотя настоящее изобретение сфокусировано на гомо- или сополимеризации изоолефинов, как указано выше, специалистам очевидно, что другие олефины, такие как этилен, пропилен, бутен, октен и так далее, будут также полимеризоваться в

50 присутствии соединения, включающего анион общей структуры  $[M_2X_9]^-$ , в котором M представляет собой цирконий или гафний, а X представляет собой атом галогена.

Специалистам очевидно, что анион  $[M_2X_9]^-$  может быть заменен на другие анионы,

особенно на так называемые "не координирующиеся" анионы, такие как  $[R''E(C_6F_6)_3]^-$ ,  $[E(C_6F_6)_4]^-$ ,  $[E'-Z-E'']^{n-}$ , в котором каждая R" представляет собой независимо водород, алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода, каждая E представляет собой независимо бор или алюминий, E' и E'' представляют собой независимо кислоты Льюиса - соединения бора и алюминия, предпочтительно  $E(C_6F_6)_3$ , а Z представляет собой мостиковую группу, такую как CN, N<sub>3</sub>, OCN, NH<sub>2</sub>, OH, OR, SR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub> и тому подобные.

Следовательно, соединения, включающие катион общей структуры (III)



в котором

R представляет собой независимо водород или группу формулы  $M'R^1R^2R^3$ ,

R' представляет собой группу формулы  $M'R^4R^5R^6$ ,

R'' представляет собой водород, алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода,

M' представляет собой кремний, германий, олово или свинец и R<sup>1</sup> до R<sup>6</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода, арил с 6-14 атомами углерода или алкиларил с 7-20 атомами углерода, представляют собой другой объект изобретения.

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны со ссылкой на следующие примеры, которые предназначены только для целей иллюстрации и не должны быть использованы, чтобы ограничивать объем этого изобретения.

Примеры

Всю стеклянную посуду сушили нагреванием при 120°C в течение, по крайней мере, 12 часов перед сборкой. Азот очищали пропусканием последовательно над нагретым катализатором BASF и молекулярным ситами. Хлористый метилен сушили кипячением с обратным холодильником над гидридом кальция под азотом, толуол кипячением с обратным холодильником над бензофенонатрием под азотом, и оба растворителя дистиллировали и затем подвергали дегазированию вакуумной криогенной осушкой с оттаиванием непосредственно перед использованием. При необходимости растворители хранили над активизированными молекулярными ситами под азотом.

Диеновый мономер изопрен (ИП) очищали пропусканием через колонку для удаления п-трет-бутилкатехина, титровали n-BuLi (1,6 M раствор в гексанах) и дистиллировали под вакуумом перед использованием. Его тоже затем хранили при -30°C в заполненном азотом сухом боксе.

Изобутилен (ИБ) очищали и высушивали пропусканием через колонки с 10% по массе Na на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и подходящими молекулярными ситами и конденсировали непосредственно в реакционный сосуд.

Пример 1

Синтез  $[CH\{CH(SiMe_3)(SnMe_3)\}_2]^+Zr_2Cl_9^-$

Все манипуляции проводили при строгом исключении кислорода и влаги в инертной атмосфере азота. Раствор Me<sub>3</sub>SnCl (0,6 г, 3,0 ммоль) и

Me<sub>3</sub>SiCH=CHCH(SiMe<sub>3</sub>)(SnMe<sub>3</sub>) (1,0 г, 2,9 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 мл) переносили в ZrCl<sub>4</sub> (1,4 г, 6,0 ммоль). При перемешивании в течение 4 часов при комнатной

температуре твердое вещество растворялось и становилось желтым раствором. После фильтрации количество растворителя уменьшали до 10 мл. Кристаллизация при -30°C

давала нужное соединение с выходом, приблизительно 50%, т.пл. 109°C. Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  в твердом состоянии при вращении под магическими углами (стандарт тетраметилсилан):  $\delta$  - 1, 0, 3 ( $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ); 70 ( $\text{CH}$ ); 217 ( $\text{CH}^+$ ), ЯМР  $^{29}\text{Si}$ :  $\delta$  1 м.д.

5 Пример 2

Синтез  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$

По методу примера 1 раствор  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (0,6 г, 3,0 ммоль) и  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$  (1,0 г, 2,9 ммоль) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 мл) переносили в  $\text{HfCl}_4$  (6,0 ммоль). При перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре твердое вещество растворялось и становилось желтым раствором. После фильтрации количество растворителя уменьшали до 10 мл. Кристаллизация при -30°C давала нужное соединение с выходом, приблизительно 50%, т.пл. 120°C. Спектроскопические данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  в твердом состоянии были, по существу, идентичны примеру 1.

15 Фиг.1 показывает кристаллическую структуру катиона в  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$ , Фиг.2 показывает кристаллическую структуру аниона в  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$

20 Пример 3

Полимеризация изобутилена

В трехгорлую реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлажденную до -78°C в бане ацетон/сухой лед, конденсировали 100 мл изобутилена (высушенного пропусканием через 10 процентов по массе натрия на окиси алюминия и молекулярные сита 4A). 30 мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Zr}_2\text{Cl}_9^-$  растворяли в 2 мл хлористого метилена. Этот раствор инициатора затем переносили в быстро перемешиваемый (1000 об/мин) изобутилен (все еще охлажденный до -78°C) через шприц под давлением азота. Смесь перемешивали в течение 3 минут, пока не наблюдалось значительное увеличение вязкости. В этой точке реакцию прерывали добавлением метанола (10 мл). Реакционную смесь выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера. Избыточному мономеру позволяли испариться, растворитель декантировали, затем полимер сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Выход полиизобутилена составлял 3,6 г,  $M_n=160000$  и  $M_w=233000$ .

Пример 4

40 Сополимеризация изобутилена и изопрена Методологию примера 3 повторяли за исключением того, что добавляли в реактор 1,5 мл изопрена до инициирования. Смеси оставляли перемешиваться при -78°C в течение 10 минут перед добавлением метанола (10 мл), чтобы прервать реакцию. Выход сополимера составлял 5,5 г ( $M_n=104000$ ,  $M_w=203000$ ). Содержание изопрена в каучуке было 1,5% моль.

45 Пример 5

В трехгорлую реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлажденную до -78°C в бане из ацетона и сухого льда, конденсировали 100 мл изобутилена (высушенного пропусканием через 10 процентов по массе натрия на оксиде алюминия и молекулярные сита 4A). Изопрен (1,5 мл) добавляли через шприц. 36 мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$  растворяли в 2 мл хлористого метилена. Этот раствор инициатора затем переносили в быстро перемешиваемый (1000 об/мин) изобутилен (все еще охлажденный до -78°C) через шприц под давлением азота. Смесь перемешивали в течение 10 минут, затем

прерывали реакцию добавлением метанола (10 мл). Реакционную смесь выливали в метанол (200 мл), чтобы осадить полимер. Избыточному мономеру позволяли испариться, декантировали растворитель, затем полимер сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Выход сополимера составлял 7,3 г,  $M_n=124200$ ,  $M_w=258800$ , и содержание изопрена в каучуке было 1,2% моль.

#### Пример 6

Методологию примера 5 повторяли за исключением того, что добавляли к реакционной смеси 3 мл изопрена. Выход после 10 минут реакции составлял 2,5 г,  $M_n=144000$ ,  $M_w=312000$ , и содержание изопрена в каучуке было 2,6% моль.

#### Пример 7

Методологию примера 5 повторяли за исключением того, что добавляли к реакционной смеси 5 мл изопрена. Выход после 15 минут реакции составлял 4,4 г,  $M_n=125000$ ,  $M_w=205000$ , и содержание изопрена в каучуке было 4,0% моль.

#### Пример 8

В трехгорлую реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлажденную до -50°C, конденсировали 100 мл изобутилена (высушенного пропусканием через 10 процентов по массе натрия на оксиде алюминия и молекулярные сита 4A). Изопрен (1,5 мл) добавляли через шприц. 18 мг (15 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$  растворяли в 1,5 мл хлористого метилена. Этот раствор инициатора затем переносили в быстро размешиваемый (1000 об/мин) изобутилен (все еще охлажденный до -50°C) через шприц под давлением азота. Полимеризация протекала быстро, и реакцию прерывали через 30 секунд добавлением метанола (10 мл). Реакционную смесь выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера. Избыточному мономеру позволяли испариться, декантировали растворитель, затем полимер сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Выход сополимера составлял 4,5 г,  $M_n=108000$ ,  $M_w=179000$ , и содержание изопрена в каучуке было 1,4% моль.

#### Пример 9

В трехгорлую реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлажденную до -35°C, конденсировали 100 мл изобутилена (высушенного пропусканием через 10 процентов по массе натрия на оксиде алюминия и молекулярные сита 4A). Изопрен (1,5 мл) добавляли через шприц. 12 мг (10 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Hf}_2\text{Cl}_9^-$  растворяли в 1,5 мл хлористого метилена. Этот раствор инициатора затем переносили в быстро перемешиваемый (1000 об/мин) изобутилен (все еще охлажденный до -35°C) через шприц под давлением азота. Полимеризация протекала быстро, и реакцию прерывали через 2 минуты добавлением метанола (10 мл). Реакционную смесь выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера. Избыточному мономеру позволяли испариться, декантировали растворитель, затем полимер сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Выход сополимера составлял 4,6 г,  $M_n=73000$ ,  $M_w=125000$ , и содержание изопрена в каучуке было 1,1% моль.

#### Пример 10

Основной раствор инициатора получали добавлением 70 мг (0,2 ммоль)  $(\text{SiMe}_3)\text{CH}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$  в хлористом метилена (10 мл) и 38 мг (0,2 ммоль)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  в хлористом метилена (10 мл) к 93 мг (0,4 ммоль) свежедублированного  $\text{ZrCl}_4$ . Эту смесь перемешивали в течение пяти часов при

комнатной температуре, получая окрашенный в желтый цвет раствор.

В трехгорлую реакционную колбу емкостью 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и охлажденную до  $-78^{\circ}\text{C}$ , конденсировали 100 мл изобутилена (высушенного пропусканием через 10 процентов по массе натрий на оксиде алюминия и молекулярные сита 4A). Изопрен (1,5 мл) добавляли через шприц. Аликвоту 4 мл (40 мкмоль) раствора инициатора переносили в быстро перемешиваемый (1000 об/мин) изобутилен (все еще охлажденный до  $-78^{\circ}\text{C}$ ) через шприц под давлением азота. Полимеризация протекала с постоянной скоростью, и реакцию прерывали через 5 минут добавлением метанола (10 мл). Реакционную смесь выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера. Избыточному мономеру позволяли испариться, декантировали растворитель, затем полимер сушили в сушильном шкафу при  $50^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса. Выход сополимера составлял 4,5 г,  $M_n=197000$ ,  $M_w=281000$ , и содержание изопрена в каучуке было 1,1% моль.

#### Пример 11

Хлористый метилен (8 мл) и  $\alpha$ -метилстирол (5 мл, 4,55 г) загружали в реакционный сосуд емкостью 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, затем охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$ . 30 мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Zr}_2\text{Cl}_9^-$  в 3 мл хлористого метилена, затем переносили в быстро перемешиваемый раствор через шприц. Через 10 минут формировался вязкий гель, и реакцию прерывали добавлением метанола (5 мл). Продукт выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера, перемешивали в течение 30 минут, затем фильтровали, промывая метанолом. Полимер сушили в сушильном шкафу при  $50^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса, выход поли( $\alpha$ -метилстирола) составлял 4,1 г,  $M_n=23700$  и  $M_w=68200$ .

#### Пример 12

Хлористый метилен (8 мл) и  $\alpha$ -метилстирол (5 мл, 4,55 г) загружали в реакционный сосуд емкостью 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, затем охлаждали до  $-40^{\circ}\text{C}$ . 30 мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Zr}_2\text{Cl}_9^-$  в 3 мл хлористого метилена, затем переносили в быстро перемешиваемый раствор через шприц. Через 30 минут формировался вязкий гель, и реакцию прерывали добавлением метанола (5 мл). Продукт выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера, перемешиваемый в течение 30 минут, затем фильтровали, промывая метанолом. Полимер сушили в сушильном шкафу при  $50^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса. Выход поли( $\alpha$ -метилстирола) составлял 4,22 г,  $M_n=13900$  и  $M_w=39900$ .

#### Пример 13

Изопрен (5 мл, 3,4 г) загружали в реакционный сосуд емкостью 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, затем охлаждали до  $-78^{\circ}\text{C}$ . 30 мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Zr}_2\text{Cl}_9^-$  в 3 мл хлористого метилена, затем переносили в быстро перемешиваемый мономер через шприц. Реакцию прерывали через 4 минуты добавлением метанола (5 мл), когда среда становилась слишком вязкой, чтобы позволять перемешивание. Продукт выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера, перемешивали в течение 30 минут, затем фильтровали, промывая метанолом. Полимер сушили в сушильном шкафу при  $50^{\circ}\text{C}$  до постоянного веса. Выход полиизопрена составлял 1,0 г.

#### Пример 14

Изопрен (5 мл, 3,4 г) и хлористый метилен (3 мл) загружали в реакционный сосуд емкостью 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, затем охлаждали до  $-40^{\circ}\text{C}$ . 30

мг (30 мкмоль)  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{Zr}_2\text{Cl}_9^-$  в 3 мл хлористого метилена, затем переносили в быстро перемешиваемый мономер через шприц. Реакцию прерывали через 10 минут добавлением метанола (5 мл), когда среда стала слишком вязкой, чтобы позволять перемешивание. Продукт выливали в метанол (200 мл) для осаждения полимера, перемешивали в течение 30 минут, затем фильтровали, промывая метанолом. Полимер сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянного веса. Выход полиизопрена составлял 1,0 г.

Примеры с 15 по 24 показывают результаты полимеризации одного изобутилена и смесей изобутилена и изопрена с использованием различных инициаторов  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{M}_2\text{Cl}_9^-$ , где М=цирконий, гафний.

Примеры с 25 до 35 показывают результаты полимеризации смесей изобутилена и изопрена с использованием полученных in-situ инициаторов  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)(\text{MMe}_3)/\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{ZrCl}_4$  (М=кремний, олово). (см. табл. 1, 2).

Табл.1  
Результаты полимеризации  
Инициатор  $[\text{CH}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)\}_2]^+\text{M}_2\text{Cl}_9^-$   
100 мл изобутилена, [иниц.]=10 мкмоль/мл в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

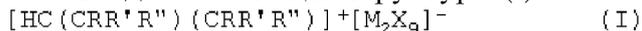
Эксп. №	М	[Иниц.] мкмоль	Изопрен, мл	Темп., °С	Время, мин	Выход полимера	$M_w / 10^5$ г моль <sup>-1</sup>	$M_n / 10^5$ г моль <sup>-1</sup>	$M_w/M_n$	Содержание изопрена
15	Zr	30	0	-78	3	3,6	2,33	1,60	1,5	-
16	Zr	30	1,5	-78	10	5,5	2,03	1,04	2,0	1,5
17	Zr	25	1,5	-50	10	3,0	4,80	2,72	1,8	1,2
18	Hf	12	0	-50	1	2,4	3,48	1,29	2,6	-
19	Hf	30	1,5	-78	10	7,3	2,59	1,24	2,1	1,2
20	Hf	30	3	-78	10	2,5	3,12	1,44	2,2	2,6
21	Hf	30	5	-78	15	4,4	2,05	1,25	1,6	4,0
22	Hf	15	1,5	-50	0,5	4,5	1,79	1,08	1,7	1,4
23	Hf	15	3	-50	3	5,6	1,88	1,06	1,8	1,3
24	Hf	10	1,5	-35	10	3,3	1,44	0,77	1,9	1,2

Табл.2  
Полимеризация с полученными in-situ активаторами  
Инициатор  $\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CHCH}(\text{SiMe}_3)(\text{MMe}_3)/\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{ZrCl}_4$  (М=Si, Sn)  
100 мл изобутилена, 1,5 мл изопрена, [иниц.]=10 мкмоль/мл в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Эксп. №	М	Время смешения	[Иниц.] мкмоль	Темп., °С	Время, мин	Выход полиме-	$M_w / 10^5$ г моль <sup>-1</sup>	$M_n / 10^5$ г моль <sup>-1</sup>	$M_w/M_n$	Вхождение изопрена	Примечания
25	Sn	1,5	30	-78	15	1,2	1,26	0,85	1,5	1,2	Суспензия
26	Sn	3	30	-78	15	2,0	0,83	0,43	1,9	1,3	Суспензия
27	Sn	6	25	-50	3	3,8	1,46	0,59	2,5	1,3	Суспензия
28	Sn	7	20	-35	3	3,6	0,95	0,53	1,8	1,3	Суспензия
29	Si	3	40	-78	1	5,8	1,42	0,88	1,6	1,2	Суспензия
30	Si	4	30	-78	1	5,3	1,29	0,69	1,9	1,3	Суспензия
31	Si	5	20	-50	1	4,3	1,23	0,68	1,8	1,4	Суспензия
32	Si	6	20	-50	15	3,5	1,85	1,21	1,5	1,4	Суспензия
33	Si	22	30	-78	15	5,5	3,07	1,18	2,6	1,4	Раствор
34	Si	23	20	-50	15	3,0	1,54	0,52	3,0	1,2	Раствор
35	Si	24	20	-35	15	3,8	1,40	0,40	3,5	1,3	Раствор

## Формула изобретения

1. Соединение общей структуры (I)



5 в которой R представляет собой независимо водород или группу формулы  $\text{M}'\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ,

R' представляет собой группу формулы  $\text{M}'\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ ,

R'' представляет собой водород или алкил с 1-12 атомами углерода,

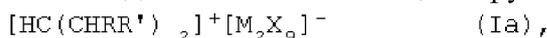
10 M представляет собой цирконий или гафний,

M' представляет собой кремний или олово,

X представляет собой атом галогена и

R<sup>1</sup> до R<sup>6</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода.

15 2. Соединение по п.1 с общей структурой (Ia),



где R представляет собой группу формулы  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ,

R' представляет собой группу формулы  $\text{M}'\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ ,

20 R'' представляет собой водород или алкил с 1-12 атомами углерода,

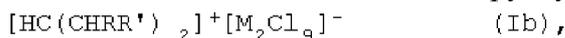
M представляет собой цирконий или гафний,

M' представляет собой кремний или олово,

X представляет собой атом галогена и

R<sup>1</sup> до R<sup>6</sup> представляют собой алкильную группу с 1-12 атомами углерода.

25 3. Соединение по п.1 с общей структурой (Ib),



в которой обозначения R, R', и M для групп указаны в п.1, а R<sup>1</sup> до R<sup>6</sup> обозначают метил.

30 4. Соединение общей структуры (I) по любому из пп.1-3 в качестве катализатора.

5. Каталитическая композиция для (со)полимеризации олефинов, в частности изоолефинов, включающая соединение общей структуры (I) по любому из пп.1-3.

6. Способ гомо- или сополимеризации изоолефинов, необязательно, в присутствии  
35 других сополимеризуемых мономеров, в присутствии соединения общей структуры (I) по любому из пп.1-3.

7. Способ по п.6, где полимеризуют изобутилен.

8. Способ по п.6, где полимеризуют изобутилен и изопрен.

9. Способ по п.7 или 8, где мономер/мономеры полимеризуют в присутствии одного  
40 или нескольких сополимеризуемых мономеров.

10. Способ гомо- или сополимеризации олефинов в присутствии соединения общей формулы (I) по любому из пп.1-3, включающего анион общей структуры  $[\text{M}_2\text{X}_9]^-$ , в которой M представляет собой цирконий или гафний, а X представляет собой атом  
45 галогена.