



(51) МПК
C08F 6/06 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2008150488/04**, 17.05.2007(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.05.2006 JP 2006-141109
15.06.2006 JP 2006-166617
20.07.2006 JP 2006-197862

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2010** Бюл. № 18(45) Опубликовано: **20.12.2011** Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 2001-294614 A**, 23.01.2001. **JP 2000-256507 A**, 19.09.2000. **JP 2000-159836 A**, 13.06.2000. **JP 54-30280 A**, 06.03.1979. **WO 2006/49016 A1**, 11.05.2006. **SU 478020 A1**, 25.07.1975. **RU 2177008 C2**, 20.12.2001.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **22.12.2008**(86) Заявка РСТ:
JP 2007/060122 (17.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/135946 (29.11.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

СИБА Кодзи (JP),
СУЗУКИ Митинори (JP),
МУРАКАМИ Масато (JP),
МАЦУДАИРА Юдзи (JP)

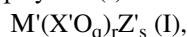
(73) Патентообладатель(и):

УБЕ ИНДАСТРИЗ, ЛТД. (JP)**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения полибутадиена. Способ заключается в проведении, во-первых, цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена и последующем проведении синдиотактической 1,2-полимеризации полученного продукта в образующейся полимеризационной системе в присутствии катализатора, содержащего соединение кобальта, соединение

алкилалюминия и соединение серы. Для прекращения полимеризации вводят галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты, где обе представлены нижеследующей общей формулой (I):



где M' представляет собой атом металла или атом водорода, X' представляет собой атом галогена, выбираемый из хлора, брома и йода,

O представляет собой атом кислорода, q является целым числом от 1 до 4; Z' представляет собой анион, способный связываться с атомом M', r является целым

числом, равным 1 или более, и сумма r+s является степенью окисления M'. Технический результат - получение полибутадиена с уменьшенным запахом. 8 з.п. ф-лы, 2 табл.

R U 2 4 3 6 8 0 2 C 2

R U 2 4 3 6 8 0 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 6/06 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
C08F 295/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2008150488/04, 17.05.2007**

(24) Effective date for property rights:
17.05.2007

Priority:

(30) Priority:
22.05.2006 JP 2006-141109
15.06.2006 JP 2006-166617
20.07.2006 JP 2006-197862

(43) Application published: **27.06.2010 Bull. 18**

(45) Date of publication: **20.12.2011 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **22.12.2008**

(86) PCT application:
JP 2007/060122 (17.05.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/135946 (29.11.2007)

Mail address:

129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

SIBA Kodzi (JP),
SUZUKI Mitinori (JP),
MURAKAMI Masato (JP),
MATsUDAIRA Judzi (JP)

(73) Proprietor(s):

UBE INDASTRIZ, LTD. (JP)

(54) **METHOD OF PRODUCING POLYBUTADIENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves cis-1,4-polymerisation of 1,3-butadiene first, followed by syndiotactic 1,2-polymerisation of the obtained product in the formed polymerisation system in the presence of a catalyst containing a cobalt compound, an alkylaluminium compound and a sulphur compound. In order to stop polymerisation, a halogen-containing acid or salt of a halogen-containing acid is added, where both have the general

formula given below (I): $M'(X'O_q)_rZ'_s$ (I), where M' is a metal atom or a hydrogen atom, X' is a halogen atom selected from chlorine, bromine and iodine, O is an oxygen atom, q is a whole number from 1 to 4; Z' is an anion capable of bonding with an M' atom, r is a whole number equal to or greater than 1, and the sum r+s is the oxidation number of M'.

EFFECT: obtaining polybutadiene with less smell.

10 cl, 19 ex, 2 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения путем полимеризации 1,3-бутадиена армированного полибутадиена с уменьшенным запахом (здесь и далее в этом документе обозначаемого как полимер VCR), включающего цис-1,4-полимер и синдиотактический 1,2-полимер.

Предшествующий уровень техники

В патенте JP-B-1974-17666 (патентная литература 1) и патенте JP-B-1974-17667 (патентная литература 2) в качестве способа получения полимера VCR описан способ, который заключается в проведении цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена в инертном органическом растворителе с помощью катализатора, получаемого из воды, растворимого соединения кобальта и хлорида алюминийорганического соединения с общей формулой AlR_nX_{3-n} , и затем проведения в полимеризационной системе синдиотактической 1,2-полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии катализатора синдиотактической 1,2-полимеризации, получаемого из растворимого соединения кобальта, алюминийорганического соединения с общей формулой AlR_3 и дисульфида углерода.

Кроме того, в качестве способа получения полимера VCR в патентах JP-B-1987-171 (патентная литература 3), JP-B-1988-36324 (патентная литература 4), JP-B-1990-37927 (патентная литература 5), JP-B-1990-38081 (патентная литература 6) и JP-B-1991-63566 (патентная литература 7) описан, например, способ, который заключается в проведении для получения полимера VCR цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии или в отсутствие дисульфида углерода или после получения полимера VCR в отделении 1,3-бутадиена от дисульфида углерода для повторного использования и циркуляции в отделении 1,3-бутадиена, не содержащего, по существу, дисульфида углерода и инертного органического растворителя. Более того, в патенте JP-B-1992-48815 (патентная литература 8) описан полимер VCR, который обладает низкой степенью разбухания экструдированного расплава при превращении в компаунд, а при вулканизации компаунда является отличным в отношении величины напряжения при растяжении и сопротивления разрушению при многократном изгибе и является подходящим для производства боковых поверхностей шин.

В патенте JP-A-2000-44633 (патентная литература 9) предоставлен способ получения нового полимера VCR, который заключается в проведении цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена в инертном органическом растворителе, состоящем, в основном, из фракции C4, с использованием каталитической системы, включающей галогенсодержащее алюминийорганическое соединение, растворимое соединение кобальта и воду, и в проведении в получающейся в ходе полимеризации реакционной смеси синдиотактической 1,2-полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии катализатора синдиотактической 1,2-полимеризации, получаемого из растворимого соединения кобальта, соединения триалкилалюминия и дисульфида углерода. Более того, раскрыто, что полученный полимер VCR представляет собой композицию VCR, содержащую от 3 до 30 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества, которое является синдиотактическим 1,2-полибутадиеном, в виде диспергированных коротких волокнистых кристаллов, и от 97 до 70 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества, которое обладает цис-структурой, содержащей 90% или более цис-1,4-полибутадиена.

В патентах JP-A-2000-154215 (патентная литература 10) и JP-A-2000-159836 (патентная литература 11) предоставлен способ получения нового полимера VCR, который заключается в проведении цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена с

использованием катализатора, получаемого из (А) комплексного соединения переходного металла металлоценового типа, и (В) ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и/или алюминоксана, и в проведении в получающейся в ходе полимеризации реакционной смеси синдиотактической 1,2-полимеризации 1,3-бутадиена в присутствии катализатора, получаемого, по меньшей мере, из одного соединения, выбираемого из (Е) соединения кобальта, (F) соединения изоциановой кислоты и дисульфида углерода.

Однако при синдиотактической 1,2-полимеризации 1,3-бутадиена отмечают в зависимости от используемых условий полимеризации случаи возникновения неприятного запаха от применяемого соединения серы, что требует улучшения.

В патенте US 6956093 (патентная литература 12) раскрыт способ получения каучуковой композиции с уменьшенным запахом, который включает обработку пероксидом водорода синдиотактического 1,2-полибутадиена, получаемого с использованием катализатора, содержащего дисульфид углерода в качестве каталитического компонента. Однако такой способ не является предпочтительным, поскольку пероксид водорода может окислять двойную связь полибутадиена или оставшийся бутадиеновый мономер.

Патентная литература 1: JP-B-1974-17666

Патентная литература 2: JP-B-1974-17667

Патентная литература 3: JP-B-1987-171

Патентная литература 4: JP-B-1988-36324

Патентная литература 5: JP-B-1990-37927

Патентная литература 6: JP-B-1990-38081

Патентная литература 7: JP-B-1991-63566

Патентная литература 8: JP-B-1992-48815

Патентная литература 9: JP-A-2000-44633

Патентная литература 10: JP-A-2000-154215

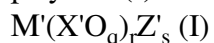
Патентная литература 11: JP-B-2000-159836

Патентная литература 12: патент US 6956093

Раскрытие изобретения

Задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в предоставлении способа получения полимеризацией 1,3-бутадиена армированного полибутадиена с уменьшенным запахом (здесь и далее в данном документе часто обозначаемого как полимер VCR), включающего цис-1,4-полимер и синдиотактический 1,2-полимер.

Настоящее изобретение относится к способу получения полибутадиена с уменьшенным запахом, который заключается в проведении цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена, а затем осуществлении синдиотактической 1,2-полимеризации продукта реакции в получающейся в ходе полимеризации системе, причем способ отличается тем, что после проведения полимеризации вводят галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты, обе представлены нижеследующей общей формулой (I):



(где M' является атомом металла или атомом водорода, X' является атомом галогена, выбираемым из хлора, брома и йода, O является атомом кислорода, q представляет собой целое число от 1 до 4, Z' является анионом, способным к образованию связи с атомом M', r представляет собой целое число, равное 1 или более,

а сумма $g+s$ является степенью окисления M').

Предпочтительно, чтобы в настоящем изобретении атом X' в соединении, представляемом общей формулой (I), являлся хлором.

5 Предпочтительно, чтобы в настоящем изобретении соединение, представленное общей формулой (I), являлось хлорноватистой кислотой или солью хлорноватистой кислоты.

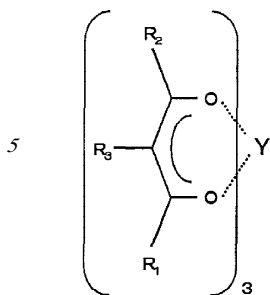
Настоящее изобретение можно использовать как способ получения армированного полибутадиенового каучука с уменьшенным запахом, используя полибутадиен, 10 полученный нижеследующим способом. А именно, во-первых, армированный полибутадиеновый каучук с уменьшенным запахом можно получить, используя полибутадиен, полученный с применением в качестве катализатора цис-1,4-полимеризации катализатора, включающего соединение кобальта, алюминийорганическое соединение и воду. Во-вторых, армированный 15 полибутадиеновый каучук с уменьшенным запахом можно получить, используя полибутадиен, полученный цис-1,4-полимеризацией 1,3-бутадиена с применением катализатора, получаемого из комплексного соединения переходного металла металлоценового типа и ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и/или алюмоксана. В-третьих, армированный полибутадиеновый каучук с уменьшенным запахом можно получить, используя полибутадиен, полученный с применением в качестве катализатора цис-1,4-полимеризации катализатора, полученного из (А) соединения иттрия, (Б) ионного 20 соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и (В) металлоорганического соединения элемента, выбираемого из 2-й группы, 12-й группы и 13-й группы Периодической таблицы.

Во-первых, для способа по настоящему изобретению при использовании полибутадиена, полученного с применением в качестве катализатора цис-1,4- 30 полимеризации катализатора, включающего соединение кобальта, алюминийорганическое соединение и воду, предпочтительно, чтобы алюминийорганическое соединение являлось соединением триалкилалюминия с формулой R^1_3Al (где группа R^1 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода) и галогенсодержащим соединением алюминия с формулой 35 $R^2_{3-n}AlX_n$ (где группа R^2 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода, X является атомом галогена, а n является числом от 1 до 2).

Также предпочтительно, чтобы катализатор цис-1,4-полимеризации представлял собой катализатор, полученный выдержкой компонентов, выбираемых из соединения 40 металлов 3-й группы Периодической таблицы, соединения, представляющего собой гидрид алкилалюминия, бутадиена, метилалюмоксана и хлорсодержащего соединения.

Во-вторых, также предпочтительно, чтобы катализатор цис-1,4-полимеризации представлял собой катализатор, полученный из комплексного соединения 45 переходного металла металлоценового типа, ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом, металлоорганического соединения элемента групп с 1-й по 3-ю Периодической таблицы и воды [(металлоорганическое соединение элемента групп с 1-ой по 3-ю периодической таблицы)/(вода) = от 0,66 до 5 (мольное отношение)].

50 Предпочтительно, когда при использовании катализатора, содержащего соединение иттрия, можно использовать соединение иттрия с объемным лигандом, представленное нижеследующей общей формулой:



[формула 1]

(где каждая из групп R^1 , R^2 и R^3 является атомом водорода или углеводородной группой с числом атомов углерода от 1 до 12, О является атомом кислорода, а Y является атомом иттрия).

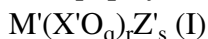
15 В данном случае предпочтительно, чтобы катализатор синдиотактической 1,2-полимеризации состоял из соединения кобальта, соединения алкилалюминия и соединения серы.

Настоящее изобретение также относится к способу получения армированного полибутадиена с уменьшенным запахом, где полибутадиен представляет собой армированный полибутадиен, содержащий (1) от 3 до 30 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и (2) от 97 до 70 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества.

Настоящее изобретение предоставляет способ получения армированного полибутадиенового каучука с уменьшенным запахом, включающего цис-1,4-полимер и синдиотактический 1,2-полимер, посредством введения после проведения полимеризации 1,3-бутадиена галогенсодержащей кислоты или соли галогенсодержащей кислоты.

Наилучший способ осуществления изобретения

Настоящее изобретение предоставляет способ получения полибутадиена, который заключается в проведении цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена, а затем осуществления синдиотактической 1,2-полимеризации продукта реакции в получающейся в ходе полимеризации системе, вещество, вводимое после проведения полимеризации для уменьшения запаха представляет собой галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты, обе представлены нижеследующей общей формулой (I):



(где M' является атомом металла или атомом водорода, X' является атомом галогена, выбираемым из хлора, брома и йода, O является атомом кислорода, q представляет собой целое число от 1 до 4, Z' является анионом, способным к образованию связи с атомом M' , r представляет собой целое число, равное 1 или более, а сумма r+s представляет собой степень окисления M'). В качестве атома M' можно упомянуть атомы водорода, лития, натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария, иттрия, ванадия, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, бора, алюминия и т.д. Предпочтительно, M' представляет собой атом водорода, лития, натрия, калия, магния, кальция или алюминия, особенно желательными являются атомы водорода, натрия, калия, магния или кальция, а еще более предпочтительно, когда он представляет собой атом натрия или кальция.

В качестве атома X' можно упомянуть атомы хлора, брома и йода. Среди них атом хлора является предпочтительным.

q представляет собой целое число от 1 до 4, предпочтительно 1 или 2, особенно желательно 1.

Анион Z' является анионом, отличающимся от иона галогенсодержащей кислоты, и в отношении него не существует особых ограничений при условии, что он может связываться, компенсируя положительный заряд M', остающийся без достаточной компенсации ионом галогенсодержащей кислоты. Можно упомянуть, например, ионы таких галогенов, как хлор, бром, йод и им подобные, гидроксид-ион, оксид-ион, ион азотной кислоты, ион азотистой кислоты, ион серной кислоты, ион фосфорной кислоты, ион фосфористой кислоты, ион борной кислоты, ион карбоновой кислоты, и алкокси-ион. Среди них особенно предпочтительными являются ион хлора и гидроксид-ион.

г является числом ионов галогенсодержащей кислоты, связанных с атомом M', и представляет собой положительную сумму, не превышающую степень окисления M'.

s является числом анионов Z', связанных с атомом M'. Поэтому сумма g+s представляет собой степень окисления M'.

В качестве конкретных примеров галогенсодержащей кислоты или соли галогенсодержащей кислоты можно упомянуть хлорноватистую кислоту, хлористую кислоту, хлорноватую кислоту, перхлорную кислоту, бромноватистую кислоту, бромистую кислоту, бромноватую кислоту, пербромную кислоту, йодноватистую кислоту, йодистую кислоту, йодноватую кислоту, перйодную кислоту, гипохлорит лития, гипохлорит натрия, гипохлорит магния, гипохлорит кальция, гипохлорит хлорид кальция, а также гипохлорит гидроксид кальция. Предпочтительными являются гипохлорит натрия, гипохлорит кальция, гипохлорит хлорид кальция и гипохлорит гидроксид кальция, а особенно желательным является гипохлорит натрия.

В качестве растворителя используемого при получении полибутадиена по настоящему изобретению, можно упомянуть углеводородные растворители, такие как неразветвленный алифатический углеводород, такой как n-гексан, бутан, гептан или пентан, циклический алифатический углеводород, такой как циклопентан или циклогексан, олефиновый углеводород ряда C₄, такой как 1-бутен, цис-2-бутен или транс-2-бутен, уайт-спирит, сольвент-нафта, керосин и им подобные, галогенированные углеводородные растворители, такие как метиленхлорид и ему подобные, и так далее. Их можно использовать сами по себе или в виде смеси. Среди них предпочтительно используют содержащий циклогексан растворитель. Смесь циклогексана и углеводорода ряда C₄ (например, цис-2-бутена или транс-2-бутена) используют особенно предпочтительно.

В качестве первого катализатора цис-1,4-полимеризации можно использовать катализатор, включающий соединение кобальта, алюминийорганическое соединение и воду. В качестве алюминийорганического соединения можно использовать смесь соединения триалкилалюминия с формулой R¹₃Al (где группа R¹ является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода) и галогенсодержащего соединения алюминия с формулой R²_{3-n}AlX_n (где группа R² является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода, X является атомом галогена, а n представляет собой число от 1 до 2).

В качестве соединения кобальта в катализаторе цис-1,4-полимеризации предпочтительно используют соль или комплекс кобальта. В качестве особенно предпочтительных соединений кобальта можно упомянуть соли кобальта, такие как хлорид кобальта, бромид кобальта, нитрат кобальта, октилат кобальта, нафтенат кобальта, ацетат кобальта, малонат кобальта и им подобные, бисацетилацетонат

кобальта и трисацетилацетонат кобальта, этилацетоацетат кобальта, галогенидтриарилфосфиновый комплекс кобальта, его триалкилфосфиновый комплекс, его комплекс с органическим основанием, такой как его комплекс с пиридином или его комплекс с пиколином, или его комплекс с этиловым спиртом, и т.д.

В качестве соединения триалкилалюминия с формулой R^1_3Al (где группа R^1 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно, имеющей от 2 до 8 атомов углерода) можно упомянуть триэтилалюминий, триметилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий, триоктилалюминий и т.д. Среди них триэтилалюминий является предпочтительным.

В качестве галогенсодержащего соединения алюминия с формулой $R^2_{3-n}AlX_n$ (где группа R^2 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно, имеющей от 2 до 8 атомов углерода, атом X является атомом галогена, а n представляет собой число от 1 до 2) можно упомянуть галогениды диалкилалюминия, такие как хлорид диалкилалюминия, бромид диалкилалюминия и им подобные, полуторагалогениды алкилалюминия, такие как полуторахлорид алкилалюминия, полуторабромид алкилалюминия и им подобные, дигалогениды алкилалюминия, такие как дихлорид алкилалюминия, дибромид алкилалюминия и им подобные, и т.д. В качестве конкретных соединений можно упомянуть монохлорид диэтилалюминия, монобромид диэтилалюминия, монохлорид дибутилалюминия, полуторахлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, монохлорид дициклогексилалюминия, монохлорид дифенилалюминия и т.д. Среди них монохлорид диэтилалюминия является предпочтительным.

Количество используемого соединения кобальта обычно составляет от 1×10^{-7} до 1×10^{-4} моль, предпочтительно от 1×10^{-6} до 1×10^{-5} моль, на 1 моль используемого бутадиена.

Количество используемого триалкилалюминия обычно составляет от 10 до 5000 моль, предпочтительно от 50 до 1000 моль, на 1 моль используемого соединения кобальта.

Количество используемого галогенсодержащего соединения алюминия составляет от 0 до 1, предпочтительно от 0,1 до 0,9, особенно желательно от 0,25 до 0,75, в терминах отношения (X/Al) количества атома X в галогенсодержащем соединении алюминия к количеству атома Al в триалкилалюминии и галогенсодержащем соединении алюминия.

Количество используемой воды составляет от 0,1 до 1,45 моль, предпочтительно от 0,2 до 1,2 моль, на 1 моль соединения алюминия.

В отношении порядка введения каталитических компонентов не существует конкретных ограничений. Однако предпочтительно, когда триалкилалюминий и галогенсодержащее соединение алюминия смешивают и выдерживают в инертном растворителе, а затем используют. Желательно, чтобы время выдерживания составляло от 0,1 часа до 24 часов, и предпочтительно, чтобы температура выдерживания находилась в диапазоне от 0 до $80^\circ C$.

Желательно, чтобы воду добавляли в смесь после выдержки с последующей дальнейшей выдержкой. Предпочтительно, когда время выдержки составляет от 0,1 часа до 24 часов, и желательно, чтобы температура выдержки находилась в диапазоне от 0 до $80^\circ C$.

В качестве катализатора цис-1,4-полимеризации можно также использовать

катализаторы, получаемые выдержкой компонентов, выбираемых из соединения металла 3-й группы Периодической таблицы, соединения, представляющего собой галогенид алкилалюминия, бутадиена, метилалюмоксана и хлорсодержащего соединения.

5 Атом металла, входящий в состав соединения металла 3-й группы Периодической таблицы, которое является компонентом вышеупомянутой каталитической системы, представляет собой атом 3-й группы Периодической таблицы и включает элементы ряда лантанидов, элементы ряда актинидов и т.д. Атом редкоземельного металла

10 является предпочтительным. Конкретно, можно упомянуть неодим, празеодим, церий, лантан, гадолиний или их смеси. Атом неодима является особенно предпочтительным. В качестве соединения металла 3-й группы Периодической таблицы можно упомянуть карбоксилат металла 3-й группы Периодической таблицы, его алкоксид, его комплекс с β -дикетоном, его фосфат или его фосфит и т.д. Среди них карбоксилат

15 и фосфат являются предпочтительными, а особенно желательным является карбоксилат. Карбоксилат металла 3-й группы Периодической таблицы представляет собой соединение с общей формулой $(RCO_2)_3M$ (где атом М является атомом металла 3-й группы Периодической таблицы, а группа R представляет собой углеводородную

20 группу с числом атомов углерода от 1 до 20). Группа R является насыщенной или ненасыщенной алкильной группой, которая представляет собой неразветвленную цепь, разветвленную цепь или является циклической. Карбоксильная группа CO_2 связана с первичным, вторичным или

25 третичным атомом углерода. Конкретно можно упомянуть соли октановой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, бензойной кислоты, нафтеновой кислоты, кислоты «Версатик» (торговая марка фирмы Shell Chemical; карбоновая кислота, в которой карбоксильная группа связана с третичным

30 атомом углерода) и т.д. Среди них 2-этилгексановая кислота и кислота «Версатик» являются предпочтительными. Алкоксид металла 3-й группы Периодической таблицы является соединением с общей формулой $(RO)_3M$ (где группа R и атом М определены таким же образом, как

35 указано выше). В качестве примеров алкоксигруппы, представляемой в виде RO, можно упомянуть 2-этилгексилокси группу, олеилокси группу, стеарилокси группу, феноксигруппу и бензилокси группу. Среди них 2-этилгексилокси группа и бензилокси группа являются предпочтительными. В качестве комплекса металла 3-ей группы Периодической таблицы с β -дикетоном

40 можно упомянуть, например, комплекс металла 3-й группы Периодической таблицы с ацетилацетоном, бензоилацетоном, пропионитрилацетоном, валерилацетоном или этилацетоацетоном. Среди них комплекс с ацетилацетоном и комплекс с этилацетоацетоном являются предпочтительными. В качестве фосфата или фосфита металла 3-й группы Периодической таблицы

45 можно упомянуть бис(2-этилгексил)фосфат металла 3-й группы Периодической таблицы, его бис(1-метилгептил)фосфат, его бис(пара-нонилфенил)фосфат, бис(полиэтиленгликоль-пара-нонилфенил)фосфат, его (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфат, его (2-этилгексил)(пара-нонилфенил)фосфат, его моно-2-этилгексил-2-этилгексилфосфонат, его моно-2-нонилфенил-2-этилгексилфосфонат, его бис(2-этилгексил)фосфинат, его бис(1-метилгептил)фосфинат, его бис(пара-нонилфенил)фосфинат, его (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфинат, его (2-этилгексил)(пара-нонилфенил)фосфинат и т.д. Среди них предпочтительными

являются бис(2-этилгексил)фосфат металла 3-й группы Периодической таблицы, его бис(1-метилгептил)фосфат, его моно-2-этилгексил-2-этилгексилфосфонат, его бис(2-этилгексил)фосфинат и т.д.

Из вышеуказанных соединений особенно желательными являются фосфат неодима или карбоксилат неодима, а наиболее предпочтительными являются соли карбоновых кислот, например неодимовая соль 2-этилгексановой кислоты и неодимовая соль кислоты «Версатик».

В качестве представляющего собой гидрид алкилалюминия соединения вышеуказанной каталитической системы можно упомянуть гидрид диэтилалюминия, гидрид дипропилалюминия, гидрид ди-н-бутилэтилалюминия, гидрид диизобутилалюминия, гидрид дифенилалюминия и т.д.

В качестве хлорсодержащего соединения вышеуказанной каталитической системы можно упомянуть хлорид алкилалюминия. В особенности, можно упомянуть галогенид диалкилалюминия, такой как хлорид диалкилалюминия, бромид диалкилалюминия или им подобные, полуторный галогенид алкилалюминия, такой как полуторный хлорид алкилалюминия, полуторный бромид алкилалюминия или им подобные, дигалогенид алкилалюминия, такой как дихлорид алкилалюминия, дибромид алкилалюминия или им подобные, и т.д. В качестве конкретных соединений можно упомянуть монохлорид диэтилалюминия, монобромид диэтилалюминия, монохлорид дибутилалюминия, полуторахлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, монохлорид дихлоргексилалюминия, монохлорид дифенилалюминия и т.д.

Предпочтительно, чтобы относительные содержания индивидуальных компонентов вышеуказанной каталитической системы были такими, как приведено ниже:

(соединение, представляющее собой гидрид алкилалюминия): (соединение металла 3-й группы Периодической таблицы) = от 1:1 до 100:1 (мольное соотношение);

(бутадиен):(соединение металла 3-й группы Периодической таблицы) = от 0,5:1 до 200:1 (мольное соотношение);

(метилалюмоксан):(соединение металла 3-й группы Периодической таблицы) = от 1:1 до 1000:1 (мольное соотношение);

(хлорсодержащее соединение):(соединение металла 3-й группы Периодической таблицы) = от 1:1 до 10:1 (мольное соотношение).

Предпочтительно, чтобы вышеуказанную каталитическую систему использовали после выдержки. Желательно, чтобы время выдержки составляло от 1 минуты до 150 минут. Предпочтительно, чтобы температура выдержки находилась в диапазоне от -10°C до 60°C.

В качестве второго катализатора цис-1,4-полимеризации можно использовать катализатор, полученный из (а) комплексного соединения переходного металла металлоценового типа и (b) ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и/или алюмоксана, или катализатор, полученный из (а) комплексного соединения переходного металла металлоценового типа, (b) ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом, (с) металлоорганического соединения элемента с 1-й по 3-ю группы Периодической таблицы и (d) воды [(c)/(d) = от 0,65 до 5 (мольное соотношение)].

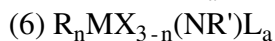
В качестве комплексного соединения переходного металла металлоценового типа, который представляет собой компонент (а), можно упомянуть комплекс соединения переходного металла групп с 4-й по 8-ю Периодической таблицы металлоценового

типа.

Можно упомянуть, например, комплекс переходного металла 4-ой группы Периодической таблицы, такого как титан или цирконий, металлоценового типа (например, CrTiCl_3), комплекс переходного металла 5-ой группы Периодической

таблицы, такого как ванадий, ниобий или тантал, металлоценового типа, комплекс переходного металла 6-ой группы Периодической таблицы, такого как хром, металлоценового типа, а также комплекс переходного металла 8-ой группы Периодической таблицы, такого как кобальт или никель, металлоценового типа.

Среди них предпочтительно используют комплекс переходного металла 5-ой группы Периодической таблицы металлоценового типа. В качестве комплекса переходного металла 5-й группы Периодической таблицы металлоценового типа можно упомянуть соединения с нижеследующими общими формулами:



(где n равно 1 или 2, и a равно 0, 1 или 2).

Среди них можно предпочтительно упомянуть $\text{RM}\cdot\text{L}_a$, $\text{RMX}_3\cdot\text{L}_a$, $\text{RM}(\text{O})\text{X}_2\cdot\text{L}_a$ и т.д.

Желательно, чтобы M являлось соединением переходного металла 5-й группы Периодической таблицы. В частности, M представляет собой ванадий (V), ниобий (Nb) или тантал (Ta), причем ванадий является предпочтительным.

Группа R представляет собой циклопентадиенильную группу, замещенную циклопентадиенильную группу, инденильную группу, замещенную инденильную группу, флуоренильную группу или замещенную флуоренильную группу.

В качестве заместителя в замещенной циклопентадиенильной группе, замещенной инденильной группе или замещенной флуоренильной группе можно, например, упомянуть неразветвленные или разветвленные алифатические углеводородные группы, такие как метильная, этильная, пропильная, изопропильная, *n*-бутильная, изобутильная, втор-бутильная, трет-бутильная, гексильная и им подобные, ароматические углеводородные группы, такие как фенильная, толильная, нафтильная, бензильная и им подобные, а также содержащие атом кремния углеводородные группы, такие как триметилсилильная и ей подобные. Кроме того, в число таких групп включают группы, в которых циклопентадиенильное кольцо связано с группой X посредством связующей группировки, такой как диметилсилильная, диметилметиленовая, метилфенилметиленовая, дифенилметиленовая, этиленовая, замещенная этиленовая и им подобные.

В качестве конкретных примеров замещенной циклопентадиенильной группы можно упомянуть метилциклопентадиенильную группу, 1,2-диметилциклопентадиенильную группу, 1,3-диметилциклопентадиенильную группу, 1,3-ди(трет-бутил)циклопентадиенильную группу и 1,2,3-триметилциклопентадиенильную группу.

Группа X представляет собой атом водорода, атом галогена, углеводородную группу с числом атомов углерода от 1 до 20, алкоксигруппу или аминогруппу. Все группы X могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

В качестве группы X предпочтительными являются атом водорода, атом фтора,

атом хлора, атом брома, метильная, этильная, бутильная, метокси-, этокси-, диметиламино-, диэтиламино- и т.д.

Соединение L представляет собой основание Льюиса и является обычным неорганическим или органическим соединением типа основания Льюиса, которое может образовывать координационную связь с металлом. Особенно предпочтительным является соединение, не обладающее активным атомом водорода. В качестве конкретных примеров можно упомянуть простой эфир, сложный эфир, кетон, амин, фосфин, силилосоединение, олефин, диен, ароматическое соединение, а также алкин.

NR' представляет собой имидную группу. R' является углеводородной группой с числом атомов углерода от 1 до 25.

В качестве компонента (a), то есть комплексного соединения переходного металла 5-ой группы Периодической таблицы металлоценового типа, предпочтительным является тот, в котором M является ванадием, то есть соединение ванадия. Например, желательными являются соединения $RV \cdot L_a$, $R VX \cdot L_a$, $R_2 V \cdot L_a$, $R VX_2 \cdot L_a$, $R_2 VX \cdot L_a$, $R VX_3 \cdot L_a$ и $RV(O)X_2 \cdot L_a$. Соединения $RV \cdot L_a$ и $R VX_3 \cdot L_a$ особенно предпочтительны.

В качестве $RM \cdot L_a$, то есть соединения переходного металла 5-ой группы Периодической таблицы со степенью окисления +1 с одной циклоалкадиенильной группой в качестве лиганда, можно упомянуть циклопентадиенил(бензол)ванадия, циклопентадиенил(толуол)ванадия, циклопентадиенил(ксилол)ванадия, циклопентадиенил(триметилбензол)ванадия, циклопентадиенил(гексаметилбензол)ванадия, циклопентадиенил(ферроцен)ванадия, метилциклопентадиенил(бензол)ванадия и т.д.

Соединение, представленное формулой $R_n MX_{2-n} \cdot L_a$, где n равно 1, то есть данное соединение обладает одной циклоалкадиенильной группой в качестве лиганда, может включать в качестве других лигандов лиганд, образующий σ -связь, атом водорода, атом галогена, такой как атом хлора, атом брома, атом йода или им подобные, углеводородную группу, такую как метильная группа, фенильная группа, бензильная группа, неопентильная группа, триметилсилильная группа, бистриметилсилилметильная группа или им подобные, углеводородоксигруппу, такую как метоксигруппа, этоксигруппа, изопропоксигруппа или им подобные, а также углеводородаминогруппу, такую как диметиламиногруппа, диэтиламиногруппа, диизопропиламиногруппа, диоксиламиногруппа или им подобные.

Кроме того, в качестве другого лиганда соединение может включать не обладающее зарядом основание Льюиса, такое как амин, амид, фосфин, простой эфир, кетон, сложный эфир, олефин, диен, ароматический углеводород, алкин или им подобные. Основание Льюиса, которое не содержит активный атом водорода, является предпочтительным.

Соединение, представленное формулой $R_n MX_{2-n} \cdot L_a$, где n равно 2, то есть данное соединение обладает двумя циклоалкадиенильными группами в качестве лиганда, включает те соединения, в которых два циклоалкадиенильных кольца связаны друг с другом через мостиковую группировку, такую как Me_2Si -группа, диметилэтиленовая группа, метилфенилметиленовая группа, дифенилметиленовая группа, этиленовая группа, замещенная этиленовая группа или им подобные.

В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой $R_n MX_{2-n} \cdot L_a$, в котором n=1, то есть соединения переходного металла 5-ой группы Периодической таблицы со степенью окисления +2 с одной циклоалкадиенильной

группой в качестве лиганда, можно упомянуть хлорциклопентадиенил(тетрагидрофуран)ванадия, хлорциклопентадиенил(триметилфосфин)ванадия и хлорциклопентадиенилбис(триметилфосфин)ванадия.

5 В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой $R_nMX_{2-n} \cdot L_a$, в котором $n=2$, то есть соединения переходного металла 5-ой группы Периодической таблицы со степенью окисления +2 с двумя циклоалкадиенильными группами в качестве лиганда, можно упомянуть бисциклопентадиенилванадия, бис(метилциклопентадиенил)ванадия, бис(1,2-диметилциклопентадиенил)ванадия и бис(1,3-диметилциклопентадиенил)ванадия.

10 В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой $R_nMX_{3-n} \cdot L_a$, в котором $n=1$, можно упомянуть дихлорид циклопентадиенилванадия, дихлорид метилциклопентадиенилванадия, дихлорид(1,3-диметилциклопентадиенил)ванадия и дихлорид(1-бутил-3-метилциклопентадиенил)ванадия. В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой $R_nMX_{3-n} \cdot L_a$, в котором $n=2$, можно упомянуть хлорид дициклопентадиенилванадия и хлорид бис(метилциклопентадиенил)ванадия.

20 В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой RMX_3 , можно упомянуть нижеследующие соединения.

(i) Можно упомянуть трихлорид циклопентадиенилванадия. Можно упомянуть однозамещенные трихлориды циклопентадиенилванадия, например трихлорид метилциклопентадиенилванадия, трихлорид этилциклопентадиенилванадия и трихлорид пропилциклопентадиенилванадия.

25 (ii) Можно упомянуть трихлориды 1,2-двухзамещенного циклопентадиенилванадия, например трихлорид(1,2-диметилциклопентадиенил)ванадия, трихлорид(1-этил-2-метилциклопентадиенил)ванадия, трихлорид(1-метил-2-пропилциклопентадиенил)ванадия, трихлорид(1-бутил-2-метилциклопентадиенил)ванадия и трихлорид(1-метил-2-бис(триметилсилил)метилциклопентадиенил)ванадия.

30 (iii) Можно упомянуть трихлориды 1,2,3-трехзамещенного циклопентадиенилванадия, например трихлорид(1,2,3-триметилциклопентадиенил)ванадия.

35 В качестве конкретных примеров соединения, представленного формулой $RM(O)X_2$, можно упомянуть дихлорид циклопентадиенилоксванадия и дихлорид метилциклопентадиенилоксванадия. Помимо этого можно упомянуть метилзамещенные соединения, получаемые замещением атома хлора в каждом из вышеуказанных соединений на метильную группу.

40 Можно упомянуть диметоксид циклопентадиенилоксванадия, диизопропоксид циклопентадиенилоксванадия, ди-трет-бутоксид циклопентадиенилоксванадия, дифеноксид циклопентадиенилоксванадия, метоксихлорид циклопентадиенилоксванадия, изопропоксихлорид циклопентадиенилоксванадия, трет-бутоксихлорид циклопентадиенилоксванадия, феноксихлорид циклопентадиенилоксванадия и т.д. Помимо этого можно упомянуть метилзамещенные соединения, получаемые замещением атома хлора в каждом из вышеупомянутых соединений на метильную группу.

50 В качестве конкретного примера соединения, представленного формулой $R_nMX_{3-n}(NR')$ можно упомянуть дихлорид циклопентадиенил(метилимид)ванадия.

В качестве не образующего координационные связи аниона, который входит в

состав компонента (b), то есть ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом, можно упомянуть, например, тетра(фенил)борат, тетра(фторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторфенил)борат, тетракис(тетрафторфенил)борат, тетракис(пентафторфенил)борат и тетракис(3,5-бистрифторметилфенил)борат.

При этом в качестве катиона можно упомянуть катион карбония, катион оксония, катион аммония, катион фосфония, катион циклогептатриенила, содержащий атом переходного металла катион, такой как ферроцений, и т.д.

В качестве конкретных примеров катиона карбония можно упомянуть трехзамещенные катионы карбония, такие как катион трифенилкарбония, катион трис(замещенный фенил)карбония и им подобные. В качестве конкретных примеров катиона трис(замещенный фенил)карбония можно упомянуть катион три(метилфенил)карбония и катион трис(диметилфенил)карбония.

В качестве конкретных примеров катиона аммония можно упомянуть катионы триалкиламмония, такие как катион триметиламмония, катион триэтиламмония, катион трипропиламмония, катион трибутиламмония, катион три-н-бутиламмония и им подобные, а также катион N,N-диметиланилина.

В качестве конкретных примеров катиона фосфония можно упомянуть катионы триарилфосфония, такие как катион трифенилфосфония, катион три(метилфенил)фосфония, катион три(диметилфенил)фосфония и им подобные.

Предпочтительно, чтобы в качестве ионного соединения можно было использовать любую комбинацию одного из вышеуказанных не образующих координационные связи анионов и одного из вышеуказанных катионов.

Предпочтительными в качестве ионных соединений являются тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония, тетракис(фторфенил)борат трифенилкарбония, тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилина, тетракис(пентафторфенил)борат 1,1'-диметилферроцения и т.д.

Ионное соединение можно использовать само по себе или в виде комбинации двух или более типов.

В качестве компонента (b) можно выбрать алюминоксид. Алюминоксид получают взаимодействием алюминийорганического соединения с реагентом, вызывающим конденсацию. Можно упомянуть алюминоксид линейного типа или циклический алюминоксид, оба представлены общей формулой $(-Al(R')O)_n$, где группа R' является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода и может являться частично замещенной атомом галогена и/или алкоксигруппой, n представляет собой степень полимеризации и составляет 5 или более, предпочтительно 10 или более. В качестве группы R' можно упомянуть метильную группу, этильную группу, пропильную группу и изобутильную группу, причем метильная группа этильная группа являются предпочтительными. В качестве алюминийорганического соединения, используемого как исходное вещество для получения алюминоксида, можно упомянуть, например, соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и им подобные, а также их смеси.

Предпочтительно, когда можно использовать алюминоксид, полученный с использованием в качестве исходного вещества смеси триметилалюминия с трибутилалюминием.

В отношении реагента, вызывающего конденсацию, в качестве типичного вызывающего конденсацию реагента можно упомянуть воду. Кроме того, можно упомянуть любой вызывающий конденсацию реагент, в присутствии которого

триалкилалюминий может вступать в реакцию конденсации, например, адсорбированную неорганическим соединением воду и ей подобные, а также диол.

В качестве компонента (с) можно вводить металлоорганическое соединение элемента группы с 1-й по 3-ю Периодической таблицы. Можно упомянуть, например, алюминийорганическое соединение, литийорганическое соединение, магниорганическое соединение, цинкорганическое соединение и борорганическое соединение.

В качестве конкретных соединений можно упомянуть метиллитий, бутиллитий, фениллитий, бензиллитий, неопентиллитий, бистриметилсилилметиллитий, дибутилмагний, дигексилмагний, диэтилцинк, триметилалюминий и т.д.

Кроме того, компонент (с) охватывает галогениды металлоорганических соединений, такие как хлорид этилмагния, хлорид бутилмагния, хлорид диметилалюминия, хлорид диэтилалюминия, хлорид полутораэтилалюминия, дихлорид этилалюминия и им подобные, гидриды металлоорганических соединений, такие как гидрид диэтилалюминия, гидрид полутораэтилалюминия и им подобные.

В качестве компонента (с) алюминийорганическое соединение, то есть металлоорганическое соединение элемента с 1-ой по 3-ю группу Периодической таблицы, является предпочтительным. Конкретные примеры алюминийорганического соединения были упомянуты выше и охватывают соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и им подобные, галогениды алюминийорганических соединений, такие как хлорид диметилалюминия, хлорид диэтилалюминия, хлорид полутораэтилалюминия, дихлорид этилалюминия и им подобные, гидриды алюминийорганических соединений, такие как гидрид диэтилалюминия, гидрид полутораэтилалюминия и им подобные. Можно использовать вышеупомянутый алюмоксан. Вышеуказанное металлоорганическое соединение можно использовать в виде комбинации двух или более типов.

Предпочтительно, чтобы мольное отношение количества компонента (а), то есть комплекса металлоценового типа, к количеству компонента (b), то есть ионного соединения, составляло от 1:0,1 до 1:10, более желательно от 1:0,2 до 1:5.

Предпочтительно, чтобы мольное отношение количества компонента (а), то есть комплекса металлоценового типа, к количеству компонента (с), то есть металлоорганического соединения, составляло от 1:0,1 до 1:1000, более желательно от 1:10 до 1:1000, еще более предпочтительно от 1:10 до 1:500.

Предпочтительно, чтобы к вышеупомянутым каталитическим компонентам добавляли воду в качестве компонента (d). Желательно, чтобы мольное отношение количества компонента (с), то есть металлоорганического соединения, к количеству компонента (d), то есть воды, составляло 0,66:5, более предпочтительно от 0,7 до 1,5, еще более желательно от 0,8 до 1,5.

В отношении порядка введения вышеуказанных каталитических компонентов не существует конкретных ограничений. Однако введение можно осуществлять, например, в следующем порядке. Компонент (d) добавляют к представляющему собой сопряженное диеновое соединение мономеру, который следует полимеризовать, или к смеси этого мономера с растворителем, вводят компонент (с), затем в желаемом порядке вводят компонент (а) и компонент (b). Или иначе, компонент (d) и компонент (с) добавляют к представляющему собой сопряженное диеновое соединение мономеру, который следует полимеризовать, или к смеси этого мономера с растворителем, затем в желаемом порядке вводят компонент (а) и компонент (b).

В данном документе представляющий собой сопряженное диеновое соединение мономер, который следует полимеризовать, может составлять все количество мономера или часть такового. В том случае, когда он составляет часть мономера, вышеуказанную каталитическую смесь можно смешивать с остающимся мономером или остающимся раствором мономера.

При полимеризации на первой стадии молекулярную массу получающегося в результате полимера контролируют, полимеризуя представляющее собой сопряженный диен соединение с применением вышеуказанного катализатора предпочтительно в присутствии водорода.

Предпочтительно, чтобы количество присутствующего водорода составляло 500 ммоль или менее либо 12 литров или менее при температуре 20°C и давлении 1 атмосфера на 1 моль сопряженного диена, более предпочтительно 50 ммоль или менее либо 1,2 литра или менее при температуре 20°C и давлении 1 атмосфера, еще более желательно от 0,005 ммоль до 20 ммоль либо от 0,00001 до 0,48 литра при температуре 20°C и давлении 1 атмосфера. Или иначе, водород можно вводить в полимеризационный реактор непрерывно.

Предпочтительно, чтобы температура полимеризации составляла от -100 до 120°C, особенно желательно от -50 до 100°C. Продолжительность полимеризации составляет от 10 минут до 12 часов, особенно предпочтительно от 30 минут до 6 часов. Для дополнительного подавления гелеобразования в ходе полимеризации можно использовать известный ингибитор гелеобразования.

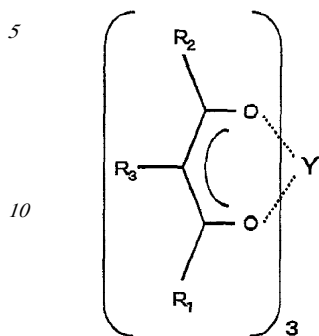
Использование второй каталитической системы позволяет получать полибутадиен с характеристической вязкостью от 0,1 до 20, измеряемой при температуре 30°C в толуоле. В этом случае можно получить матричный полибутадиен, который обладает средневесовой молекулярной массой от 10000 до 4000000, определяемой с помощью метода гель-проникающей хроматографии с использованием полистирола в качестве вещества-стандарта, и вязкостью по Муни (ML1+4, 100°C, здесь и далее обозначаемой как ML) от 10 до 130, предпочтительно от 15 до 80, и который не обладает значительным содержанием гелеобразной фракции.

В качестве третьего катализатора цис-1,4-полимеризации можно использовать катализатор, полученный из (А) соединения иттрия, (В) ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и (В) металлоорганического соединения элемента, выбираемого из 2-ой группы, 12-й группы и 13-й группы Периодической таблицы.

Предпочтительно, чтобы в качестве компонента (А), то есть соединения иттрия вышеуказанной каталитической системы, использовали соль иттрия или комплекс иттрия. В качестве особенно предпочтительных соединений можно упомянуть соли иттрия, такие как трихлорид иттрия, трибромид иттрия, трийодид иттрия, нитрат иттрия, сульфат иттрия, трифторметансульфонат иттрия, ацетат иттрия, трифторацетат иттрия, малонат иттрия, октилат (этилгексаноат) иттрия, нафтенат иттрия, Версатат иттрия, неодеканоат иттрия и им подобные, алкоксиды, такие как триметоксид иттрия, триэтоксид иттрия, триизопропоксид иттрия, трибутоксид иттрия, трифеноксид иттрия и им подобные, иттрийорганические соединения, такие как трисацетилацетаноиттрий, трис(гександионато)иттрий, трис(гептандионато)иттрий, трис(диметилгептандионато)иттрий, трис(тетраметилгептандионато)иттрий, трисацетоацетаноиттрий, дихлорид циклопентадиенилиттрия, хлорид дициклопентадиенилиттрия, трициклопентадиенил иттрия и им подобные, комплексы органических оснований, такие как пиридиниевый комплекс иттриевой соли,

пиколиновый комплекс иттриевой соли и им подобные, гидраты иттриевых солей, спиртовые комплексы иттриевых солей и т.д.

Кроме того, можно использовать нижеследующее соединение иттрия.



15 **[Формула 2]**

(В вышеуказанной формуле каждая из групп R_1 , R_2 и R_3 является атомом водорода или углеводородной группой с числом атомов углерода от 1 до 12, О представляет собой атом кислорода, а Y является атомом иттрия.)

В качестве конкретных примеров групп R_1 , R_2 и R_3 можно упомянуть атом
 20 водорода, метильную группу, этильную группу, винильную группу, н-пропильную группу, изопропильную группу, 1-пропенильную группу, аллильную группу, н-бутильную группу, втор-бутильную группу, изобутильную группу, трет-бутильную группу, н-пентильную группу, 1-метилбутильную группу, 2-метилбутильную группу, 3-метилбутильную группу, 1,1-диметилпропильную группу, 1,2-диметилпропильную
 25 группу, 2,2-диметилпропильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октильную группу, нонильную группу, децильную группу, ундецильную группу, додецильную группу, циклогексильную группу, метилциклогексильную группу, этилциклогексильную группу, фенильную группу, бензильную группу, толуильную
 30 группу и этоксифенильную группу. Кроме того, включают те группы, в которых любая из вышеупомянутых групп является замещенной в любом положении гидроксильной группой, карбоксильной группой, карбометоксигруппой, карбоэтоксигруппой, амидной группой, аминогруппой, алкоксигруппой, феноксигруппой или им подобными.
 35

Предпочтительно, чтобы в качестве соединения иттрия использовали соль иттрия или комплекс иттрия. Особенно предпочтительными соединениями иттрия являются
 40 трис(ацетилацетонато)иттрий, трис(гександионато)иттрий, трис(гептандионато)иттрий, трис(диметилгептандионато)иттрий, трис(триметилгептандионато)иттрий, трис(тетраметилгептандионато)иттрий, трис(пентаметилгептандионато)иттрий, трис(гексаметилгептандионато)иттрий, трисацетоацетатоиттрий и т.д.

В компоненте (B) вышеуказанной каталитической системы, то есть ионном
 45 соединении между не образующим координационные связи анионом и катионом, в качестве не образующего координационные связи аниона можно упомянуть, например, тетра(фенил)борат, тетра(фторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторфенил)борат, тетракис(тетрафторфенил)борат, тетракис(пентафторфенил)борат, тетракис(3,5-бистрифторметилфенил)борат, тетракис(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толуил)борат, тетра(ксилил)борат, трифенил(пентафторфенил)борат, трис(пентафторфенил)(фенил)борат, тридекагидрид-7,8-дикарбундекаборат, тетрафторборат и гексафторфосфат.
 50

Помимо этого в качестве катиона можно упомянуть катион карбония, катион

оксония, катион аммония, катион фосфония, катион циклогептатриенила, катион ферроцена и т.д.

В качестве конкретных примеров катиона карбония можно упомянуть
 5 трехзамещенные катионы карбония, такие как катион трифенилкарбония, катион
 три(замещенный фенил)карбония и им подобные. В качестве конкретных примеров
 катиона три(замещенный фенил)карбония можно упомянуть катион
 три(метилфенил)карбония и катион три(диметилфенил)карбония.

В качестве конкретных примеров катиона аммония можно упомянуть катионы
 10 триалкиламмония, такие как катион триметиламмония, катион триэтиламмония,
 катион трипропиламмония, катион трибутиламмония, катион три(н-бутил)аммония и
 им подобные, катионы N,N-диалкиланилиния, такие как катион N,N-диметиланилиния,
 катион N,N-диэтиланилиния, катион N,N-2,4,6-пентаметиланилиния и им подобные, а
 15 также катионы диалкиламмония, такие как катион ди(изопропил)аммония и ему
 подобные.

В качестве конкретных примеров катиона фосфония можно упомянуть катионы
 арилфосфония, такие как катион трифенилфосфония, катион тетрафенилфосфония,
 катион три(метилфенил)фосфония, катион тетра(метилфенил)фосфония, катион
 20 три(диметилфенил)фосфония, катион тетра(диметилфенил)фосфония и им подобные.

Предпочтительно, чтобы в качестве ионного соединения можно было использовать
 любую комбинацию одного из вышеуказанных не образующих координационные
 связи анионов и одного из вышеуказанных катионов.

В качестве ионного соединения предпочтительными являются
 25 тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония, тетракис(фторфенил)борат
 трифенилкарбония, тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния,
 тетракис(пентафторфенил)борат 1,1'-диметилферроцена и т.д. Ионное соединение
 можно использовать само по себе либо в виде комбинации двух или более типов.

В качестве компонента (B) можно выбрать алюмооксид. Алюмооксид получают
 30 взаимодействием алюминийорганического соединения с реагентом, вызывающим
 конденсацию. Можно упомянуть алюмооксид линейного типа и циклический
 алюмооксид, оба представлены общей формулой $(-Al(R')O)_n$, где группа R' является
 углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода и может являться
 35 частично замещенной атомом галогена и/или алкоксигруппой, n представляет собой
 степень полимеризации и составляет 5 или более, предпочтительно 10 или более. В
 качестве группы R' можно упомянуть метильную группу, этильную группу,
 пропильную группу и изобутильную группу, причем метильная группа является
 40 предпочтительной. В качестве алюминийорганического соединения, используемого
 как исходное вещество для получения алюмооксида, можно упомянуть, например,
 соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий,
 триизобутилалюминий и им подобные, а также их смеси.

Предпочтительно, когда можно использовать алюмооксид, полученный с
 45 использованием как исходного вещества смеси триметилалюминия с
 трибутилалюминием.

Что касается вызывающего конденсацию реагента, в качестве типичного реагента,
 вызывающего конденсацию, можно упомянуть воду. Кроме того, можно упомянуть
 50 любой реагент, вызывающий конденсацию, в присутствии которого
 триалкилалюминий может вступать в реакцию конденсации, например,
 адсорбированную неорганическим соединением воду и ей подобные, а также диол.

В качестве компонента (B) вышеуказанной каталитической системы, то есть

металлоорганического соединения элемента 2-й, 12-й или 13-й групп Периодической таблицы, можно использовать, например, магнийорганическое, цинкорганическое или алюминийорганическое соединение. Среди этих соединений диалкилмагний, хлорид алкилмагния, бромид алкилмагния, диалкилцинк, триалкилалюминий, хлорид диалкилалюминия, бромид диалкилалюминия, полуторахлорид алкилалюминия, полуторабромид алкилалюминия, дихлорид алкилалюминия, гидрид диалкилалюминия и т.д. являются предпочтительными.

В качестве конкретных соединений можно упомянуть галогениды алкилмагния, такие как хлорид метилмагния, хлорид этилмагния, хлорид бутилмагния, хлорид гексилмагния, хлорид октилмагния, бромид этилмагния, бромид бутилмагния, йодид бутилмагния, йодид гексилмагния и им подобные.

Кроме того, можно упомянуть соединения диалкилмагния, такие как диметилмагний, диэтилмагний, дибутилмагний, дигексилмагний, диоктилмагний, этилбутилмагний, этилгексилмагний и им подобные.

Кроме того, можно упомянуть соединения диалкилцинка, такие как диметилцинк, диэтилцинк, диизобутилцинк, дигексилцинк, диоктилцинк, дидецилцинк и им подобные.

Кроме того, можно упомянуть соединения триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, тригексилалюминий, триоктилалюминий, тридецилалюминий и им подобные.

Кроме того, можно упомянуть галогениды алюминийорганических соединений, такие как хлориды диалкилалюминия, такие как хлорид диметилалюминия или хлорид диэтилалюминия, полуторахлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия и им подобные, гидриды алюминийорганических соединений, такие как гидрид диэтилалюминия, гидрид диизобутилалюминия, полуторагидрид этилалюминия и им подобные.

Такие металлоорганические соединения элементов 2-й, 12-й и 13-й группы Периодической таблицы можно использовать сами по себе или в виде комбинации двух или более типов.

При третьем способе в качестве регулятора молекулярной массы получаемого полибутадиена можно использовать соединение, выбираемое из (1) водорода, (2) соединения, представляющего собой гидрид металла, и (3) гидрида металлоорганического соединения.

В качестве представляющего собой гидрид металла соединения (2), используемого в качестве регулятора молекулярной массы, можно упомянуть гидрид лития, гидрид натрия, гидрид калия, гидрид магния, гидрид кальция, гидрид бора, гидрид алюминия, гидрид галлия, гидрид германия, литийборгидрид, натрийборгидрид, литийалюминийгидрид, натрийалюминийгидрид и т.д.

В качестве гидрида металлоорганического соединения (3), используемого в качестве регулятора молекулярной массы, можно упомянуть, например, алкилбораны, такие как метилборан, этилборан, пропилборан, бутилборан, фенилборан и им подобные, диалкилбораны, такие как диметилборан, диэтилборан, дипропилборан, дибутилборан, дифенилборан и им подобные, дигидриды алкилалюминия, такие как дигидрид метилалюминия, дигидрид этилалюминия, дигидрид пропилалюминия, дигидрид бутилалюминия, дигидрид фенилалюминия и им подобные, гидриды диалкилалюминия, такие как гидрид диметилалюминия, гидрид диэтилалюминия, гидрид дипропилалюминия, гидрид дибутилалюминия, гидрид дифенилалюминия и им подобные, силаны, такие как метилсилан, этилсилан, пропилсилан, бутилсилан, фенилсилан, диметилсилан, диэтилсилан, дипропилсилан, дибутилсилан,

дифенилсилан, триметилсилан, триэтилсилан, трипропилсилан, трибутилсилан, трифенилсилан и им подобные, а также германы, такие как метилгерман, этилгерман, пропилгерман, бутилгерман, фенилгерман, диметилгерман, диэтилгерман, дипропилгерман, дибутилгерман, дифенилгерман, триметилгерман, триэтилгерман, трипропилгерман, трибутилгерман, трифенилгерман и им подобные.

Среди них гидрид диизобутилалюминия и гидрид диэтилалюминия являются предпочтительными, а особенно желательным является гидрид диэтилалюминия.

В отношении порядка введения каталитических компонентов не существует конкретных ограничений, однако введение можно осуществлять согласно нижеследующему порядку.

(1) Компонент (В) вводят в инертном органическом растворителе при отсутствии или в присутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать, а компонент (А) и компонент (В) вводят в любом желаемом порядке.

(2) Компонент (В) вводят в инертном органическом растворителе при отсутствии или в присутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать, добавляют вышеуказанный регулятор молекулярной массы, а затем вводят в любом желаемом порядке компонент (А) и компонент (В).

(3) Компонент (А) вводят в инертном органическом растворителе при отсутствии или в присутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать, компонент (В) и вышеуказанный регулятор молекулярной массы добавляют в любом желаемом порядке, а затем вводят компонент (В).

(4) Компонент (В) вводят в инертном органическом растворителе при отсутствии или в присутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать, компонент (В) и вышеуказанный регулятор молекулярной массы добавляют в любом желаемом порядке, а затем вводят компонент (А).

(5) Компонент (В) вводят в инертном органическом растворителе при отсутствии или в присутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать, компонент (А) и компонент (В) добавляют в любом желаемом порядке, а затем вводят вышеуказанный регулятор молекулярной массы.

Перед использованием индивидуальные компоненты можно подвергать выдержке. В частности, предпочтительно, чтобы компонент (А) и компонент (В) подвергали выдержке.

Что касается условий выдержки, то компонент (А) и компонент (В) смешивают в инертном растворителе в присутствии или при отсутствии бутадиенового мономера, который следует полимеризовать. Температура выдержки составляет от -50 до 80°C, предпочтительно от -10 до 50°C, а продолжительность выдержки составляет от 0,01 часа до 24 часов, желательно от 0,05 часа до 5 часов, особенно предпочтительно от 0,1 часа до 1 часа.

В настоящем изобретении индивидуальные каталитические компоненты можно применять, помещая их на неорганическое соединение или органическое полимерное соединение.

При производстве полибутадиена с использованием первого или также второго катализатора можно использовать известный регулятор молекулярной массы, например водород, несопряженный диен, такой как циклооктадиен или аллен, или α -олефин, такой как этилен, пропилен или бутен-1.

При полимеризации полибутадиена с использованием первого катализатора предпочтительно, чтобы температура полимеризации составляла от -30 до 100°C, особенно желательно от 30 до 80°C. Предпочтительно, чтобы продолжительность

полимеризации составляла от 10 минут до 12 часов, особенно желательно от 30 минут до 6 часов. Полимеризацию проводят при нормальном давлении или при повышенном давлении примерно вплоть до 10 атмосфер (избыточное давление). Предпочтительно, когда цис-1,4-полимеризацию проводят так, чтобы концентрация полимера после

5 цис-1,4-полимеризации составляла от 5 до 26 мас.%. Что касается полимеризационного реактора, то используют одиночный реактор либо два или более соединенных реактора. Полимеризацию проводят, перемешивая раствор в полимеризационном реакторе (полимеризационной установке). В качестве полимеризационного реактора

10 можно использовать полимеризационный реактор с устройством для перемешивания раствора высокой вязкости, например установку, описанную в JP-B-1965-2645.

Для дополнительного подавления гелеобразования в ходе полимеризации можно использовать известный ингибитор гелеобразования. Полученный полибутадиен обычно обладает содержанием цис-1,4-звеньев 90% или более, в частности 95% или

15 более, вязкостью по Муни (ML1+4, 100°C, здесь и далее в данном документе обозначаемой как ML) от 10 до 130, предпочтительно от 15 до 80, и, по существу, не содержит гелеобразной фракции.

1,3-Бутадиен можно вводить в полученную, как указано выше, реакционную смесь

20 для цис-1,4-полимеризации или его можно не вводить в нее. После этого в этой полимеризационной системе проводят синдиотактическую 1,2-полимеризацию.

Что касается способа полимеризации с применением третьего катализатора, то в отношении его также не существует конкретных ограничений. Можно проводить

25 полимеризацию в массе, используя в качестве растворителя для полимеризации 1,3-бутадиен сам по себе, полимеризацию в растворе и т.д. В качестве растворителя при проведении полимеризации в растворе можно упомянуть алифатические углеводороды, такие как бутан, пентан, гексан, гептан и им подобные, алициклические углеводороды, такие как циклопентан, циклогексан и им подобные, ароматические

30 углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол, этилбензол и им подобные, олефиновые углеводороды, такие как вышеупомянутые олефиновые соединения, цис-2-бутен, транс-2-бутен и им подобные, и так далее.

Среди них предпочтительно используемыми являются бензол, толуол, циклогексан, смесь цис-2-бутена с транс-2-бутеном и т.д.

Предпочтительно, чтобы температура полимеризации составляла от -30 до 150°C, особенно желательно от 30 до 100°C. Предпочтительно, чтобы продолжительность полимеризации составляла от 1 минуты до 12 часов, особенно желательно от 5 минут до 5 часов.

После проведения полимеризации в течение заданного промежутка времени

40 внутреннее давление в полимеризационном реакторе сбрасывают по мере необходимости и осуществляют действия по пост-обработке, такие как промывание, сушка и им подобные.

В качестве получаемого таким способом полибутадиена можно упомянуть цис-1,4-полибутадиен с содержанием цис-1,4-звеньев желательно 90% или выше, более

45 предпочтительно 92% или выше, особенно желательно 96% или выше. Величину $[\eta]$ полимера на основе сопряженного диена можно регулировать до значения предпочтительно от 0,1 до 10, более желательно от 1 до 7, особенно предпочтительно от 1,5 до 5.

Желательно, когда цис-1,4-полимеризацию проводят так, чтобы концентрация полимера после осуществления цис-1,4-полимеризации составляла от 5 до 26 мас.%. Что касается полимеризационного реактора, то используют одиночный реактор либо

два или более соединенных реактора. Полимеризацию проводят, перемешивая раствор в полимеризационном реакторе (полимеризационной установке). В качестве полимеризационного реактора можно использовать полимеризационный реактор с устройством для перемешивания раствора высокой вязкостью, например установку, описанную в патенте JP-B-1965-2645.

Для дополнительного подавления гелеобразования в ходе полимеризации можно использовать известный ингибитор гелеобразования. Обычно полученный полибутадиен обладает содержанием цис-1,4-звеньев 90% или более, в частности 95% или более, и вязкостью по Муни (ML) от 10 до 130, желательно от 15 до 80, и предпочтительно, по существу, не содержит гелеобразной фракции.

В качестве катализатора синдиотактической 1,2-полимеризации можно использовать каталитическую систему, включающую соединение триалкилалюминия с формулой R^1_3Al (для которого группа R^1 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода), соединение серы и, при необходимости, соединение кобальта.

В качестве соединения серы можно упомянуть дисульфид углерода, фенилизотиоцианат, соединение ксантогеновой кислоты и т.д. Среди них дисульфид углерода является предпочтительным. В качестве соединения триалкилалюминия с формулой R^1_3Al (для которого группа R^1 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода) и соединения кобальта можно упомянуть вышеупомянутые соединения, используемые при цис-1,4-полимеризации.

Соединение триалкилалюминия используют в количестве 0,1 ммоль или более, в частности от 0,5 ммоль до 50 ммоль или более, на 1 моль 1,3-бутадиена. В отношении соединения серы не существует конкретных ограничений, но предпочтительно, чтобы оно не содержало воды. Концентрация соединения серы составляет 20 ммоль/л или менее, особенно предпочтительно, когда она находится в диапазоне от 0,01 до 10 ммоль/л.

Температура 1,2-полимеризации 1,3-бутадиена составляет от 0°C до 100°C, предпочтительно, чтобы она находилась в диапазоне от 10 до 100°C, более желательно от 20 до 100°C. В полимеризационную систему, в которой следует проводить 1,2-полимеризацию, 1,3-бутадиен можно вводить в количестве от 1 весовой части до 50 массовых частей, предпочтительно от 1 массовой части до 20 массовых частей, на 100 массовых частей смеси, в которой проводят цис-полимеризацию, обуславливая тем самым возможность повышения выхода 1,2-полибутадиена в ходе 1,2-полимеризации. Предпочтительно, чтобы продолжительность полимеризации (среднее время пребывания) составляла от 10 минут до 2 часов. Желательно, когда 1,2-полимеризацию проводят так, чтобы концентрация полимера после осуществления 1,2-полимеризации составляла от 9 до 29 мас.%. Что касается полимеризационного реактора, то используют одиночный реактор либо два или более соединенных реактора. Полимеризацию проводят, перемешивая полимеризационный раствор в полимеризационном реакторе (полимеризационная установка). В качестве полимеризационного реактора, используемого для осуществления 1,2-полимеризации, можно использовать полимеризационный реактор с устройством для перемешивания раствора высокой вязкости, например, установку, описанную в патенте JP-B-1965-2645, поскольку вязкость раствора в ходе 1,2-полимеризации становится более высокой и проявляется тенденция полимера к адгезии.

Когда в ходе реакции полимеризации достигают желаемой конверсии, для прекращения полимеризации вводят вышеупомянутую галогенсодержащую кислоту

или соль галогенсодержащей кислоты. Предпочтительно, чтобы галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты вводили в виде раствора, особенно водного раствора или спиртового раствора, такого как метанольного или этанольного раствора. Кроме того, для улучшения степени диспергирования в полимерном растворе можно допустить присутствие поверхностно-активного вещества.

Количество вводимой галогенсодержащей кислоты или соли галогенсодержащей кислоты составляет от 0,001 моль до 10 моль, предпочтительно от 0,002 моль до 5 моль, более желательно от 0,005 моль до 2 моль, на 1 моль соединения серы. Продолжительность смешения после введения составляет от 5 секунд до 1 часа, предпочтительно от 10 секунд до 30 минут, более желательно от 20 секунд до 10 минут.

Кроме того, можно вводить известный антиоксидант согласно обычному способу. В качестве антиоксиданта можно упомянуть 2,6-ди-трет-бутил-пара-крезол (ВНТ) как соединение фенольного типа, тринионилфенилфосфит (ТНР) как соединение фосфорсодержащего типа, дилаурил-3,3'-тиодипропионат (ТРЛ) как соединение серосодержащего типа и т.д. Антиоксидант можно использовать индивидуально или в виде комбинации двух или более типов. Количество вводимого антиоксиданта составляет от 0,001 весовой части до 5 весовых частей на 100 весовых частей полимера VCR. Затем в полимеризационную систему для прекращения полимеризации вводят реагент, тормозящий реакцию. Введение осуществляют согласно самому по себе известному способу, например способу подачи полимеризационного раствора в реактор для прекращения полимеризации после проведения реакции полимеризации и введения туда большого количества полярного растворителя, такого как спирт, например метанол или этанол, вода или им подобные, либо способу введения в полимеризационный раствор неорганической кислоты, такой как соляная кислота или серная кислота, органической кислоты, такой как уксусная кислота или бензойная кислота, или газообразного хлороводорода. Затем образовавшийся полимер VCR отделяют, промывают и сушат согласно обычным способам.

В данном случае, когда до отделения и проведения очистки галогенсодержащая кислота или соль галогенсодержащей кислоты остается в реакционной системе, остающуюся галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты деактивируют взаимодействием с водным раствором, содержащим восстанавливающий реагент, такой как сернистая кислота, соль сернистой кислоты, соль тиосерной кислоты, соль азотистой кислоты, щавелевую кислоту, соль щавелевой кислоты и им подобные. Тем самым можно предотвратить окисление полученного полимера VCR.

Для предотвращения окисления остающейся галогенсодержащей кислотой или солью галогенсодержащей кислоты полимер VCR можно предохранить от окисления также введением эффективного вспомогательного реагента, например, вспомогательного реагента (например, антиоксиданта), обычно добавляемого к резиновой композиции. В качестве антиоксиданта можно использовать известный антиоксидант, такой как стерически экранированный фенол или ему подобные.

Таким способом полученный полимер VCR содержит (1) от 3 до 30 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества (Н.І.) и (2) от 97 до 70 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Растворимое в кипящем н-гексане вещество представляет собой цис-1,4-полибутадиен с микроструктурой, характеризующейся содержанием цис-1,4-звеньев 80% или более. Вещество Н.І. представляет собой синдиотактический 1,2-полибутадиен (SPBD) с температурой

плавления, находящейся в диапазоне от 180 до 215°C. Полимер VCR обладает значением ML, находящимся в диапазоне от 20 до 150, предпочтительно от 25 до 100, при температуре 100°C. В полимере VCR синдиотактический 1,2-полибутадиен однородно диспергирован в матрице цис-1,4-полибутадиена в виде тонкодисперсных кристаллов. Полимер VCR обладает слабым запахом по сравнению с традиционными полимерами VCR.

Полимер VCR, полученный по настоящему изобретению, компаундируют отдельно или смешением с другим синтетическим каучуком или природным каучуком, при необходимости наполняют технологическим маслом, затем смешивают с наполнителем (например, углеродной сажей), сшивающим реагентом, ускорителем вулканизации и другими обычными компаундирующими реагентами и вулканизируют. Получающийся в результате продукт используют в применениях, связанных с каучуками, при которых требуются необходимые механические свойства и сопротивление истиранию, таких как те, которые связаны с производством шин (например, при производстве протекторов, боковых стенок, элементов жесткости, бортовых прокладок, внутренней футеровки и каркасов) и разнообразных других промышленных продуктов (например, шлангов и ремней). Полимер VCR можно также использовать в качестве модификатора для пластиков.

ПРИМЕРЫ

В нижеследующих примерах и сравнительных примерах измерения для каждого бутадиенового каучука проводили согласно нижеприведенным пунктам как указано ниже.

Приведенная вязкость нерастворимого в н-гексане вещества

25 г бутадиенового каучука помещали в 1000 мл кипящего н-гексана и смесь кипятили с обратным холодильником, в результате чего полибутадиеновый каучук разделяли на растворимое в кипящем н-гексане вещество и нерастворимое в н-гексане вещество. 0,2 г нерастворимого в кипящем н-гексане вещества растворяли в 100 мл тетралина и измеряли вязкость раствора при температуре 130°C, используя вискозиметр Уббелюде.

Температура плавления нерастворимого в н-гексане вещества

Определяли по эндотермической кривой, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Определение средневесовой молекулярной массы растворимого в н-гексане вещества

25 г полибутадиенового каучука помещали в 1000 мл кипящего н-гексана и смесь кипятили с обратным холодильником. Нерастворимое в кипящем н-гексане вещество отделяли фильтрованием для выделения раствора н-гексана. н-Гексан удаляли из раствора н-гексана для получения растворимого в н-гексане вещества. Растворимое в н-гексане вещество растворяли в тетрагидрофуране. Раствор анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии для определения молекулярной массы, используя полистирол в качестве стандарта, и M_w растворимого в н-гексане вещества рассчитывали из этих данных. Измерения проводили при нижеследующих условиях.

Прибор: модель HLC-802A (производство фирмы Tosoh Corporation), колонки: GMH 6000, две параллельно; элюент: тетрагидрофуран; скорость потока элюента: 1,0 мл/мин; температура, при которой проводили измерение: собирательный кожух колонны 40°C, детектор 40°C; концентрация образца: 0,25 г/л, количество введенного образца: 0,5 мл.

Микроструктура растворимого в н-гексане вещества

Растворимое в кипящем н-гексане вещество, полученное, как указано выше, анализировали с помощью метода инфракрасной спектроскопии, и данные о микроструктуре растворимого в кипящем н-гексане вещества получали из отношения интенсивностей полос поглощения соответствующих цис-1,4-структуре при 740 см^{-1} , транс-1,4-структуре при 967 см^{-1} и 1,2-структуре (винил) при 911 см^{-1} .

Вязкость раствора растворимого в н-гексане вещества в толуоле (Т-ср)

Полученное, как указано выше, растворимое в кипящем н-гексане вещество растворяли в толуоле так, чтобы получить раствор с концентрацией 5 мас.%. Вязкость раствора измеряли при 25°C , используя вискозиметр Кэннон-Фенске.

Вязкость по Муни растворимого в н-гексане вещества и компаунда

Определяли согласно методике, указанной в JIS K 6300.

Контроль остаточного запаха

Полученный продукт проверяли для контроля степени остаточного запаха. Кроме того, поскольку предающее запах вещество, в основном присутствует в летучих компонентах продукта, количество летучих компонентов использовали в качестве показателя, отражающего объективное знание уровня запаха. Поэтому количество летучих компонентов определяли при нижеследующих условиях. Это количество сравнивали с уровнем запаха, полученным посредством органолептического контроля, и всесторонне судили об уровне остаточного запаха. В данном случае результат измерения количества летучих компонентов выражали в виде относительного значения от количества летучих компонентов, определенного в сравнительном примере 1, которое принимали равным 100, и он показан в таблице 1, которая приведена ниже.

2,5 г каучука, полученного в каждом примере, аккуратно взвешивали в 20 мл емкости для образца и нагревали при температуре 170°C в течение 30 минут. Затем с помощью газового хроматографа с пламенным фотометрическим детектором (FPD) проводили измерение, используя 1 мл парообразной фракции из емкости для образца, при нижеследующих условиях.

FPD газовый хроматограф: модель Agilent 6890

Модель колонки: HP-1, 60 м (длина) \times 0,32 мм (внутренний диаметр) \times 5,0 мкм (толщина пленки)

Условия в колонке: выдержка при температуре 40°C в течение 5 минут, затем повышение температуры до 250°C со скоростью 15°C в минуту и, наконец, выдержка при температуре 250°C в течение 11 минут

Продолжительность измерения: 30 минут

Пример 1Цис-1,4-полимеризация

Объем 2,0 л (объем емкости) автоклава продували азотом. В него вводили 1 л раствора (FB), состоящего из циклогексана (350 мл), цис-2-бутена (340 мл) и 1,3-бутадиена (310 мл), с последующим перемешиванием в течение 30 минут. Затем вводили 19 мг дисульфида углерода и 26 мг воды (H_2O) с последующим перемешиванием в течение 30 минут для растворения. Далее вводили хлорид диэтилалюминия (DEAC) так, чтобы его концентрация составляла 2,9 ммоль/л. По истечении 3 минут вводили 8 мг дилаурилтиодипропионата и 1,45 мл циклооктадиена. Смесь нагревали до температуры 50°C . Затем вводили 0,6 мл октилата кобальта [$\text{Co}(\text{Oct})_2$] (раствор в толуоле с концентрацией 30 мг/мл) и проводили матричную полимеризацию при температуре 50°C в течение 20 минут.

(Синдиотактическая 1,2-полимеризация)

Далее вводили триэтилалюминий (ТЕА) так, чтобы концентрация составляла 3,5 ммоль/л с последующим перемешиванием в течение 5 минут. Затем вводили 0,6 мл раствора октилата кобальта в толуоле (30 мл/л) и проводили полимеризацию в течение 20 минут.

После осуществления полимеризации для прекращения реакции полимеризации вводили 1,26 мл водного раствора гипохлорита натрия (0,05 моль/л). После этого полимеризационную смесь обрабатывали согласно обычному способу для выделения полибутадиенового каучука.

Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 95,7 г, а его вязкость по Муни составляла 49,4 (ML1+4, 100°C). При органолептическом испытании этот каучук, по существу, не обладал запахом.

Данный каучук содержал 13 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 87 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в н-гексане вещество обладало пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 201,3°C.

Пример 2

Полимеризацию проводили таким же образом, как и в примере 1, за исключением того, что вводимое количество водного раствора гипохлорита натрия составляло 3,72 мл. Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 99,2 г, а его вязкость по Муни составляла 48,9 (ML1+4, 100°C). По существу, этот каучук не обладал запахом.

Данный каучук содержал 13,5 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 86,5 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в н-гексане вещество обладало пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 201,1°C.

Сравнительный пример 1

Полимеризацию проводили таким же образом, как и в примере 1, за исключением того, что при прекращении полимеризации вместо водного раствора гипохлорита натрия вводили воду. Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 99,7 г, а его вязкость по Муни составляла 48,5 (ML1+4, 100°C). Этот каучук обладал неприятным запахом.

Данный каучук содержал 12,9 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 87,1 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в н-гексане вещество обладало пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 201,3°C.

(Цис-1,4-полимеризация)

Пример 3

Объем 1,5 л (объем емкости) автоклава продували азотом. В него вводили 700 мл раствора смеси, содержащего 33% (мас.) бутадиена, 16% (мас.) циклогексана и 51% (мас.) 2-бутена. При комнатной температуре вводили воду так, чтобы концентрация составляла 3,7 ммоль/л, а также вводили дисульфид углерода и 1,5-циклооктадиен так, чтобы концентрация первого составляла 30 мг/л, а концентрация последнего составляла 10,2 ммоль/л. Осуществляли интенсивное перемешивание при частоте вращения 700 об/мин в течение 30 минут. Вводили 2,4 мл раствора хлорида диэтилалюминия (DEAC) и триэтилалюминия (ТЕА) в циклогексане [DEAC:ТЕА=2:1 (мольное отношение), концентрация Al=1 моль/л] с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 5 минут. Смесь нагревали до температуры 60°C

и вводили 1,8 мл раствора октилата кобальта $[\text{Co}(\text{Oct})_2]$ в толуоле (0,005 моль/л). Инициировали полимеризацию и проводили ее при температуре 70°C в течение 15 минут.

(Синдиотактическая 1,2-полимеризация)

Далее туда вводили 4,2 мл раствора триэтилалюминия (ТЕА) в циклогексане (1 моль/л). Один за другим вводили 140 мл 1,3-бутадиена, 36 мг воды и 1,05 мл раствора октилата кобальта $[\text{Co}(\text{Oct})_2]$ в толуоле (0,05 моль/л). Полимеризацию проводили при температуре 60°C в течение 15 минут.

Для прекращения реакции полимеризации вводили 2 мл водного раствора гипохлорита натрия (0,2 моль/л) с последующим перемешиванием в течение 5 минут. После этого полимеризационную смесь обрабатывали согласно обычному способу для выделения полибутадиенового каучука.

Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 113 г, а его вязкость по Муни составляла 72 (ML1+4, 100°C). По существу, этот каучук не обладал запахом.

Данный каучук содержал 16,6 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 83,4 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в кипящем н-гексане вещество обладало приведенной вязкостью 1,4 и пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 201,2°C. Растворимое в кипящем н-гексане вещество обладало вязкостью по Муни, равной 32 (ML1+4, 100°C), вязкостью раствора в толуоле, равной 82, средневесовой молекулярной массой, равной 400000 и содержало 98,5% звеньев с цис-1,4-структурой, 0,7% звеньев с транс-1,4-структурой и 0,8% звеньев с 1,2-структурой.

Пример 4

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 3, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию порошкообразной хлорной извести $[\text{CaCl}(\text{OCl})]$. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 5

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 3, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию высококачественного гипохлорита (гипохлорита кальция). По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 6

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 3, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водный 3% (мас.) раствор хлората калия. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Сравнительный пример 2

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 3, за исключением того, что при прекращении полимеризации не вводили водный раствор гипохлорита натрия. Полученный каучук обладал неприятным запахом.

Пример 7

Выдержка катализатора

Смешивали 5,2 мл циклогексана, 1,5 ммоль гидроксида диизобутилалюминия (0,75 мл раствора в циклогексане), 0,31 ммоль бутадиена и 0,05 ммоль NDV_3 («Версатата» неодима) (в виде раствора в циклогексане). Смесь выдерживали при температуре 50°C

в течение 5 минут. Вводили 0,15 ммоль хлорида диэтилалюминия (в виде раствора в циклогексане) с последующим перемешиванием в течение 25 минут.

(Цис-1,4-полимеризация)

5 В 2-литровый автоклав (объем емкости), объем которого продували газообразным азотом, вводили раствор бутадиена, содержащего 25% (мас.) 1,3-бутадиена и 75% (мас.) циклогексана. В него вводили 2,5 ммоль гидроксида диизобутилалюминия (1,25 мл раствора в циклогексане), а также суммарное количество полученного ранее выдержанного раствора катализатора. Полимеризацию проводили при температуре 10 60°C в течение 30 минут.

(Синдиотактическая 1,2-полимеризация)

К полученной, как указано выше, смеси, в которой осуществляли цис-полимеризацию, вводили 15 мг дисульфида углерода, 3,5 ммоль триэтилалюминия и 35 мг октилата кобальта. Смесь перемешивали при температуре 60°C в течение 15 минут для проведения синдиотактической 1,2-полимеризации оставшегося 1,3-бутадиена.

Для прекращения реакции полимеризации вводили 2 мл водного раствора гипохлорита натрия (0,2 моль/л) с последующим перемешиванием в течение 5 минут. После этого полимеризационную смесь обрабатывали согласно обычному способу 20 для выделения полибутадиенового каучука.

Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 97 г, а его вязкость по Муни составляла 51 (ML1+4, 100°C). По существу, этот каучук не обладал запахом.

Данный каучук содержал 14 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 86 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в кипящем н-гексане вещество обладало приведенной вязкостью 1,6 и пиком на полученной 25 методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 202,4°C. Растворимое в кипящем н-гексане вещество обладало вязкостью по Муни, равной 23 (ML1+4, 100°C), вязкостью раствора в толуоле, равной 91, 30 средневесовой молекулярной массой, равной 600000 и содержало 98,2% звеньев с цис-1,4-структурой, 0,9% звеньев с транс-1,4-структурой и 0,9% звеньев с 1,2-структурой.

Сравнительный пример 3

35 Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 7, за исключением того, что при прекращении полимеризации не вводили водный раствор гипохлорита натрия. Полученный каучук обладал неприятным запахом.

Пример 8

40 Цис-1,4-полимеризация

Объем 5,0 л (объем емкости) автоклава продували азотом. В него вводили 3 л раствора (FB), содержащего циклогексан (900 мл), цис-2-бутен (1200 мл) и 1,3-бутадиен (900 мл) с последующим перемешиванием в течение 30 минут. Затем в смеси 45 регулировали содержание воды с помощью определяющего содержание воды контрольно-измерительного прибора Karl Fischer для получения среднего содержания воды 10 миллионных долей. Повторяли эту же операцию и загружали в автоклав 3 литра раствора FB. В него вводили 340 мл (объем при температуре 20°C и давлении 1 атмосфера) газообразного водорода с помощью интегрирующего массового 50 расходомера. Затем вводили 45 мг дисульфида углерода и 56 мг воды (H₂O) с последующим перемешиванием в течение 30 минут для растворения. Далее вводили 6 мл триэтилалюминия (в виде раствора в толуоле с концентрацией 1 ммоль/л). Спустя 3 минуты вводили 3 мл трихлорида циклопентадиенилванадия (CrVCl₃) (в виде раствора

в толуоле с концентрацией 0,005 ммоль/мл), а также добавляли 12 мл тетракис(пентафторфенил)бората трифенилкарбения $[\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,0025 ммоль/мл). Матричную полимеризацию проводили при температуре 40°C в течение 30 минут.

(Синдиотактическая 1,2-полимеризация)

Далее вводили 1,7 мл октоата кобальта (в виде раствора в толуоле с концентрацией 0,1 ммоль/мл) с последующей полимеризацией в течение 30 минут. После проведения полимеризации для прекращения реакции полимеризации вводили 2 мл водного раствора гипохлорита натрия (0,2 моль/л). Затем продолжали перемешивание в течение 5 минут. Полимеризационную смесь обрабатывали согласно обычному способу для выделения полибутадиенового каучука.

Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 190 г, а его вязкость по Муни составляла 38 (ML1+4, 100°C). По существу, этот каучук не обладал запахом.

Данный каучук содержал 6 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 94 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в кипящем н-гексане вещество обладало приведенной вязкостью 1,5 и пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 204°C. Растворимое в кипящем н-гексане вещество обладало вязкостью по Муни, равной 27 (ML1+4, 100°C) и вязкостью раствора в толуоле, равной 84, а также содержало 88,9% звеньев с цис-1,4-структурой, 0,8% звеньев с транс-1,4-структурой и 10,5% звеньев с 1,2-структурой.

Пример 9

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 8, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию порошкообразной хлорной извести $[\text{CaCl}(\text{OCl})]$. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 10

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 8, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию высококачественного гипохлорита (гипохлорита кальция). По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 11

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 8, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водный 3% (мас.) раствор хлората калия. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Сравнительный пример 4

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 8, за исключением того, что при прекращении полимеризации не вводили водный 3% (мас.) раствор гипохлорита натрия. Полученный каучук обладал неприятным запахом.

Пример 12

Цис-1,4-полимеризация

Объем 2 л (объем емкости) автоклава продували азотом. В него вводили раствор, содержащий 390 мл толуола и 210 мл бутадиена. Температуру раствора устанавливали равной 30°C. Затем вводили 0,90 мл раствора гидрида диэтилалюминия (DEAH) в толуоле (2 моль/л) с последующим перемешиванием при частоте вращения 550 об/мин в течение 3 минут. Далее вводили 1,8 мл раствора трис(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-

дионато)иттрия в толуоле (20 ммоль/л). Смесь нагревали до температуры 40°C. Перемешивание осуществляли в течение 4 минут. Затем вводили 0,18 мл раствора тетракиспентафторфенилбората трифенилкарбения в толуоле (0,43 моль/л) и инициировали полимеризацию. Полимеризацию проводили при температуре 40°C в течение 30 минут.

(Синдиотактическая 1,2-полимеризация)

Далее вводили 1,8 мл раствора триэтилалюминия (ТЭА) в толуоле (1 моль/л). Затем вводили воду так, чтобы ее содержание составляло 0,5 ммоль/л. Вводили 1,8 мл раствора октилата кобальта [Co(Oct)₂] в толуоле (0,05 моль/л) и 0,36 мл раствора дисульфида углерода в толуоле (1 моль/л) с последующей полимеризацией при температуре 40°C в течение 10 минут.

Для прекращения реакции полимеризации вводили 2 мл водного раствора гипохлорита натрия (0,2 моль/л) с последующим перемешиванием в течение 5 минут. Полимеризационную смесь обрабатывали согласно обычному способу для выделения полибутадиенового каучука.

Выход полученного полибутадиенового каучука составлял 100 г, а его вязкость по Муни составляла 82 (ML1+4, 100°C). По существу, этот каучук не обладал запахом.

Данный каучук содержал 11,2 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане вещества и 88,8 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества. Нерастворимое в кипящем н-гексане вещество обладало пиком на полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии эндотермической кривой при температуре 203,9°C.

Пример 13

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 12, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию порошкообразной хлорной извести [CaCl(OCl)]. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 14

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 12, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водную 3% (мас.) суспензию высококачественного гипохлорита (гипохлорита кальция). По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Пример 15

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 12, за исключением того, что при прекращении полимеризации вводили водный 3% (мас.) раствор хлората калия. По существу, полученный каучук не обладал запахом.

Сравнительный пример 5

Полибутадиен синтезировали таким же способом, как и тот, который описан в примере 12, за исключением того, что при прекращении полимеризации не вводили водный раствор гипохлорита натрия. Полученный каучук обладал неприятным запахом.

Таблица 1

Пример или сравнительный пример	Количество летучих компонентов	Пример или сравнительный пример	Количество летучих компонентов
Пример 1	6	Пример 8	6
Пример 2	5	Пример 9	6
Сравнительный пример 1	100	Пример 10	4
Пример 3	4	Пример 11	10
Пример 4	8	Сравнительный пример 4	93

Пример 5	5	Пример 12	3
Пример 6	9	Пример 13	5
Сравнительный пример 2	112	Пример 14	3
Пример 7	5	Пример 15	8
Сравнительный пример 3	88	Сравнительный пример 5	82

Результаты определения содержания летучих компонентов, показанные в таблице 1, хорошо согласуются с результатами испытания на запах посредством обонятельного ощущения.

В нижеследующих примерах и сравнительных примерах каждый полибутадиеновый каучук, полученный с добавлением Irganox 1520 после прекращения полимеризации, который известен в качестве антиоксиданта, анализировали на способность к разрушению при окислении и приводили результаты. Определяли продолжительность времени, необходимого для проявления разрушения при окислении, и использовали ее в качестве характеристики способности к разрушению при окислении.

Определение способности к разрушению при окислении

Полимер, помещенный в контрольно-измерительный прибор для испытаний методом дифференциальной сканирующей калориметрии, выдерживали при заранее определенной температуре в атмосфере воздуха и определяли промежуток времени до проявления выделения тепла из-за разрушения полимера при окислении. Более длинный промежуток времени до проявления выделения тепла указывает на то, что разрушение при окислении является менее вероятным.

Сравнительный пример 6

Полимеризацию проводили таким же способом, как и тот, который использовали в сравнительном примере 1, за исключением того, что к полимеру добавляли 1000 миллионных долей Irganox 1520 (антиоксидант) после прекращения полимеризации. Способность к разрушению при окислении для полученного полибутадиенового каучука анализировали при температуре 140°C, 145°C и 150°C. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Пример 16

Полимеризацию проводили таким же способом, как и тот, который использовали в примере 1, за исключением того, что к полимеру добавляли 1000 миллионных долей Irganox 1520 (антиоксидант) после прекращения полимеризации, вызываемого введением водного раствора гипохлорита натрия. Способность к разрушению при окислении для полученного полибутадиенового каучука анализировали при температуре 140°C, 145°C и 150°C. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Пример 17

Полимеризацию проводили таким же способом, как и тот, который использовали в примере 16, за исключением того, что к полимеру добавляли 1350 миллионных долей Irganox 1520. Способность к разрушению при окислении для полученного полибутадиенового каучука анализировали при температуре 140°C, 145°C и 150°C.

Результаты измерений приведены в таблице 2.

Пример 18

Полимеризацию проводили таким же способом, как и тот, который использовали в примере 16, за исключением того, что к полимеру добавляли 1700 миллионных долей Irganox 1520. Способность к разрушению при окислении для полученного полибутадиенового каучука анализировали при температуре 140°C, 145°C и 150°C. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Пример 19

Полимеризацию проводили таким же способом, как и тот, который использовали в примере 16, за исключением того, что к полимеру добавляли 2000 миллионных долей Irganox 1520. Способность к разрушению при окислении для полученного полибутадиенового каучука анализировали при температуре 140°C, 145°C и 150°C. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2				
	Антиоксидант (миллионные доли)	Время, требуемое для проявления разрушения при окислении (мин)		
		140°C	145°C	150°C
Сравнительный пример 6	1000	59,7	20,0	12,6
Пример 16	1000	48,4	15,8	7,9
Пример 17	1350	60,3	32,1	13,2
Пример 18	1700	72,1	46,2	18,5
Пример 19	2000	81,8	59,8	22,6

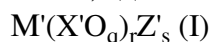
Указанные выше результаты отражают следующее. В случае, когда вводимое количество антиоксиданта является недостаточным, как в примере 16, время, требуемое для проявления разрушения при окислении, являлось примерно таким же или немного меньше такового, полученного в примере 6, в котором антиоксидант вводили в таком же количестве, но не вводили водный раствор гипохлорита натрия; однако когда вводили достаточное количество антиоксиданта, как в примерах с 17-го по 19-й, эффект предотвращения разрушения был очевиден по сравнению со случаем, когда не вводили водный раствор гипохлорита натрия.

Промышленная применимость

Полимер VCR, полученный по настоящему изобретению, обладает чрезвычайно низким запахом и поэтому его можно использовать сам по себе или компаундированным с другим каучуком, а также при необходимости с разнообразными добавками, для различных применений, например, применений, связанных с использованием каучуков, при которых требуются необходимые механические свойства и сопротивление истиранию, таких как производство шин и разнообразных других промышленных продуктов (например, шлангов и ремней). Полимер VCR также можно использовать в качестве модификатора для пластиков. Соответственно, настоящее изобретение предоставляет полезный для промышленности способ.

Формула изобретения

1. Способ получения полибутадиена, включающий, во-первых, проведение цис-1,4-полимеризации 1,3-бутадиена и последующее проведение синдиотактической 1,2-полимеризации полученного продукта в образующейся полимеризационной системе в присутствии катализатора, содержащего соединение кобальта, соединение алкилалюминия и соединение серы, отличающийся тем, что для прекращения полимеризации вводят галогенсодержащую кислоту или соль галогенсодержащей кислоты, где обе представлены нижеследующей общей формулой (I):



(где M' представляет собой атом металла или атом водорода, X' представляет собой атом галогена, выбираемый из хлора, брома и йода, O представляет собой атом кислорода, q является целым числом от 1 до 4; Z' представляет собой анион, способный связываться с атомом M', r является целым числом равным 1 или более, и сумма r+s является степенью окисления M').

2. Способ получения полибутадиена по п.1, где X' представляет собой хлор.

3. Способ получения полибутадиена по п.1, где соединение, представленное общей формулой (I), является хлорноватистой кислотой или солью хлорноватистой кислоты.

4. Способ получения полибутадиена по п.1, где катализатор, используемый для цис-1,4-полимеризации, представляет собой катализатор, содержащий соединение кобальта, алюминийорганическое соединение и воду.

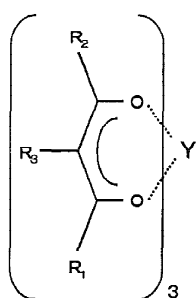
5. Способ получения полибутадиена по п.4, где алюминийорганическое соединение представляет собой соединение триалкилалюминия, представленное формулой R^1_3Al , (где группа R^1 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода) и галогенсодержащее соединение алюминия, представленное формулой $R^2_{3-n}AlX_n$, (где группа R^2 является углеводородной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода, X является галогеном, а n представляет собой число от 1 до 2).

6. Способ получения полибутадиена по п.1, где катализатор, используемый для цис-1,4-полимеризации, представляет собой катализатор, полученный выдержкой компонентов, выбираемых из соединения металла 3-й группы Периодической таблицы, соединения, представляющего собой гидрид алкилалюминия, бутадиена, метилалюмоксана и хлорсодержащего соединения.

7. Способ получения полибутадиена по п.1, где катализатор, используемый для цис-1,4-полимеризации, представляет собой катализатор, полученный из комплексного соединения переходного металла металлоценового типа, ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом, металлоорганического соединения элемента группы с 1-й по 3-ю группу Периодической таблицы и воды при мольном соотношении: (металлоорганическое соединение элемента с 1-й по 3-ю группу Периодической таблицы)/(вода)=от 0,66 до 5.

8. Способ получения полибутадиена по п.1, где катализатор, используемый для цис-1,4-полимеризации, представляет собой катализатор, полученный из (A) соединения иттрия, (B) ионного соединения, образованного не образующими координационные связи анионом и катионом и (C) металлоорганического соединения элемента, выбираемого из 2-ой группы, 12-й группы и 13-й группы Периодической таблицы.

9. Способ получения полибутадиена по п.8, где в качестве соединения иттрия (A) используют соединение иттрия с объемным лигандом, представленное нижеследующей общей формулой:



[формула 1]

(где каждая из групп R^1 , R^2 и R^3 представляет собой водород или углеводородную группу, имеющую от 1 до 12 атомов углерода, O представляет собой атом кислорода, а Y представляет собой атом иттрия).

10. Способ получения полибутадиена по п.1, где полибутадиен представляет собой полибутадиен, включающий (1) от 3 до 30 мас.% нерастворимого в кипящем н-гексане

вещества и (2) от 97 до 70 мас.% растворимого в кипящем н-гексане вещества.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50