

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 031540

(13) В1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.01.31**

(51) Int. Cl. C08F 295/00 (2006.01)  
C08F 4/655 (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201690625**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.11.03**

---

**(54) СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ДВУХБЛОЧНЫЕ ПОЛИБУТАДИЕНЫ, ИМЕЮЩИЕ 1,4-ЦИС/СИНДИОТАКТИЧЕСКУЮ 1,2 СТРУКТУРУ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОСРЕДСТВОМ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

---

(31) MI2013A001828

(32) 2013.11.05

(33) IT

(43) 2016.12.30

(86) PCT/IB2014/065764

(87) WO 2015/068094 2015.05.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ВЕРСАЛИС С.П.А. (IT)**

(72) Изобретатель:

**Риччи Джованни, Леоне Джузеппе,  
Сомацци Анна, Маси Франческо,  
Пирини Мария Франческа (IT)**

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В. (RU)**

(56) EP-A1-0511015

SUYUN JIE ET AL.: "Highly active and stereospecific polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by dinuclear cobalt(ii) complexes bearing 3-aryliminomethyl-2-hydroxybenzaldehydes", DALTON TRANSACTIONS, vol. 40, no. 41, 1 January 2011 (2011-01-01), page 10975, XP055061366, ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/cldtll073j page 10979; examples 7, 8

EP-A1-2028196

DILIP CHANDRA DEB NATH ET AL.: "Additive Effect of Triphenylphosphine on the Living Polymerization of 1,3-Butadiene with a Cobalt Dichloride-Methylaluminoxane Catalytic System", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 204, no. 16, 1 November 2003 (2003-11-01), pages 2017-2022, XP055131078, ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.200350052 cited in the application the whole document

RICCI G. ET AL.: "Synthesis, structure, and butadiene polymerization behavior of alkylphosphine cobalt(II) complexes", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 226, no. 2, 15 February 2005 (2005-02-15), pages 235-241, XP027658638, ISSN: 1381-1169 [retrieved on 2005-02-15] the whole document

B1

031540

---

(57) Стереорегулярный двухблочный полибутадиен, состоящий из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис-струкутуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру. Указанный стереорегулярный двухблочный полибутадиен можно преимущественно использовать как в обувной промышленности (например, в производстве подошв для обуви), так и в производстве шин для легковых и/или грузовых автомобилей.

---

031540 B1

Изобретение относится к стереорегулярному двухблочному полибутадиену, имеющему 1,4-цис/синдиотактическую 1,2 структуру.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к стереорегулярному двухблочному полибутадиену, состоящему из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру.

Настоящее изобретение также относится к способу получения стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру, который включает воздействие на 1,3-бутадиен посредством полностью или частично стереоспецифической полимеризации в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, и последующее добавление по меньшей мере одного монодентатного ароматического фосфина и, возможно, 1,3-бутадиена, и продолжение указанной стереоспецифической полимеризации.

Указанный стереорегулярный двухблочный полибутадиен можно преимущественно использовать как в обувной промышленности (например, при производстве подошв для ботинок), так и при производстве шин для легковых и/или грузовых автомобилей.

Известно, что стереоспецифическая полимеризация сопряженных диенов является чрезвычайно важным способом в химической промышленности для получения продуктов из числа наиболее широко используемых резин.

Также известно, что среди различных полимеров, которые можно получить из стереоспецифической полимеризации 1,3-бутадиена (то есть 1,4-цис, 1,4-транс, синдиотактической 1,2, изотактической 1,2, атактической 1,2, смешанной 1,4-цис/1,2 структуры, имеющей различную долю 1,2 звеньев), только 1,4-цис полибутадиен и синдиотактический 1,2 полибутадиен производят в промышленном масштабе и продают. Дополнительные подробности, относящиеся к указанным полимерам, можно найти, например, в Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", American Chemical Society Symposium Series, 1974, vol. 4, pages 15-25, Halasa A. F. et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 1989, 4<sup>th</sup> Ed., Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, New York, vol. 8, pages 1031 - 1045, Tate D et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 1989, 2<sup>nd</sup> Ed., Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, New York, vol. 2, pages 537 - 590, Kerns M. et al., "Butadiene Polymers" in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2003, Mark H. F. Ed., Wiley, vol. 5, pages 317-356.

1,4-цис полибутадиен является синтетическим эластомером, обычно имеющим долю 1,4-цис звеньев, равную 96-97%, температуру плавления  $T_{\text{пп}}$  примерно -2°C, температуру кристаллизации  $T_k$  примерно -25°C и температуру стеклования  $T_{\text{ст}}$  ниже -100°C, чьи свойства чрезвычайно похожи на свойства натурального каучука и чьим основным применением является производство шин для легковых и/или грузовых автомобилей. В частности, при производстве шин используют полибутадиен с высоким содержанием 1,4-цис звеньев.

1,4-цис полибутадиен обычно получают посредством с помощью способов полимеризации, в которых используют различные каталитические системы, содержащие катализаторы на основе титана (Ti), кобальта (Co), никеля (Ni), неодимия (Nd). Каталитические системы, содержащие катализаторы на основе кобальта, обладают высокой каталитической активностью и стереоспецифичностью и их можно рассматривать как наиболее универсальные среди тех, которые перечислены выше, так как при изменении их состава они способны давать все возможные указанные выше стереоизомеры полибутадиена, как описано, например, в Porte L. et al., "Comprehensive Polymer Science", 1989, Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, vol. 4, part II, pages 53-108, Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews", 2003, C43, pages 581-628, Osakada K. et al., "Advanced Polymer Science", 2004, vol. 171, pages 137-194, Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research", 2007, Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 1-36, Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Review", 2010, vol. 254, pages 661-676, Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications", 2011, Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 39-81.

С каталитической системой бис-ацетилацетонат кобальта/хлорид диэтилалюминия/вода  $[\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}]$ , например, получают полибутадиен, имеющий содержание 1,4-цис звеньев, равное примерно 97%, и который обычно используют для промышленного производства этого полимера, как описано, например, в Racanelli P. et al., "European Polymer Journal", 1970, vol. 6, pages 751-761. С каталитической системой трис-ацетилацетонат кобальта/метилалюмоксан  $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{MAO}]$  также получают полибутадиен, имеющий содержание 1,4-цис звеньев, равное примерно 97%, как описано, например, в Ricci G. et al., "Polymer Communication", 1991, vol. 32, pages 514-517.

С каталитической системой трис-ацетилацетонат кобальта/триэтилалюминий/вода  $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}]$ , с другой стороны, получают полибутадиен, имеющий смешанную 1,4-цис/1,2 эквибиарную структуру, как описано, например, в Furukawa J. et al., "Polymer Journal", 1971, vol. 2, pages 371-378. Указанную каталитическую систему в присутствии дисульфида углерода ( $\text{CS}_2$ ), однако, используют в способах промышленного производства высоко кристаллического синдиотактического 1,2-полибутадиена.

Дополнительные подробности, относящиеся к этим способам, можно найти, например, в Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition", 1983, vol. 21, pages 1853-1860, Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition", 1983, vol. 21, pages 1951-1972, Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition", 1983, vol. 21, pages 1973-1988, Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition", 1983, vol. 21, pages 1989-1995.

Чрезвычайно активную и стереоспецифическую каталитическую систему для получения синдиотактического 1,2-полибутадиена можно получить из комбинации аллильного комплекса кобальта ( $\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$ ) ( $\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13}$ ) $\text{Co}$ , описанного, например, в Natta G. et al., "Chemical Communications", 1967, Issue 24, pages 1263-1265, с дисульфидом углерода ( $\text{CS}_2$ ), как описано, например, в Ricci G. et al., "Polymer Communication", 1988, vol. 29, pages 305-307. Этот аллильный комплекс кобальта сам по себе способен к димеризации 1,3-бутадиена при комнатной температуре, как описано, например, в патенте США 5879805, но способен давать синдиотактический 1,2-полибутадиен только при работе при низкой температуре (-30°C), как описано, например, в Ricci G. et al., "Polymer Communication", 1988, vol. 29, pages 305-307.

Полибутадиены с синдиотактической 1,2 структурой или смешанной 1,4-цис/1,2 структурой, имеющей 1,4-цис и 1,2 звенья, случайно распределенные вдоль полимерной цепи, также можно получить, используя каталитические системы, полученные путем комбинации дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) или дигромида кобальта ( $\text{CoBr}_2$ ) с органическими соединениями алюминия (например, алкильными соединениями алюминия или алюмоксанами), в присутствии фосфинов (например, трифенилфосфина), как описано, например, в следующих патентах США: US 5879805, US 4324939, US 3966697, US 4285833, US 3498963, US 3522332, US 4182813, US 5548045, US 7009013 или Shiono T et al., в "Macromolecular Chemistry and Physics", 2002, vol. 203, pages 1171-1177, "Applied Catalysis A: General", 2003, vol. 238, pages 193 -199, "Macromolecular Chemistry and Physics", 2003, vol. 204, pages 2017-2022, "Macromolecules", 2009, vol. 42, pages 7642-7643. Региорегулярность и кристалличность полибутадиенов, полученных с указанными каталитическими системами, намного ниже (например, 80-90% 1,2 звеньев, температура плавления  $T_{\text{пл}}$  от 75 до 90°C) по сравнению с теми полибутадиенами, полученными с каталитической системой, описанной в Ricci G. et al., "Polymer Communication", 1988, vol. 29, pages 305-307.

Дополнительные подробности, относящиеся к полимеризации 1,3-бутадиена с каталитическими системами, содержащими предварительно образованные комплексы кобальта с различными фосфинами, предоставляют, например, в итальянских патентах IT 1349141, IT 1349142, IT 1349143 и международной патентной заявке WO 2003/018649. Применение различных фосфинов происходит от того факта, что хорошо известно, что пространственные и электронные свойства фосфинов сильно зависят от типа заместителей на атоме фосфора, как описано, например, в Dierkes P. et al., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions", 1999, pages 1519 - 1530, van Leeuwen P. et al., "Chemical Reviews", 2000, vol. 100, pages 2741-2769, Freixa Z. et al., "Dalton Transactions", 2003, pages 1890-1901, Tolman C, "Chemical Reviews", 1977, vol. 77, pages 313-348.

В указанных выше документах, относящихся к применению фосфинов, показано как использование предварительно образованных фосфировых комплексов кобальта, объединенных с метилалюмоксаном (MAO), может обеспечить управляемую микроструктуру полибутадиена, обеспечивая таким образом полибутадиены с различными получаемыми структурами в зависимости от типа фосфина, координированного с атомом кобальта.

Стереоспецифическая полимеризация 1,3-бутадиена с каталитическими системами, содержащими комплексы кобальта со стерически затрудненными монодентатными алифатическими фосфинами (например,  $\text{P}^1\text{Bu}_3$ ,  $\text{P}^1\text{Pr}_3$ ,  $\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Pr}$ ,  $\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Me}$ ,  $\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Cy}$ ,  $\text{P}^1\text{Bu}_2\text{Cy}_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PCyPr}_3$ , где  $\text{P}$  = фосфор,  $^1\text{Bu}$  = трет-бутил,  $^1\text{Pr}$  = изопропил,  $\text{Cy}$  = циклогексил и  $\text{Cyr}$  = цикlopентил) обеспечивает полибутадиены с преимущественно 1,4-цис структурой, в то время как полибутадиены, имеющие смешанную 1,4-цис/1,2 структуру были получены с использованием каталитических систем, содержащих комплексы кобальта с фосфами, имеющими меньшие пространственные затруднения (например,  $\text{PCy}_2\text{H}$ ,  $\text{P}^1\text{Bu}_2\text{H}$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}^1\text{Pr}_3$ , где  $\text{P}$  = фосфор,  $\text{Cy}$  = циклогексил,  $^1\text{Bu}$  = трет-бутил,  $\text{Et}$  = этил и  $^1\text{Pr}$  = н-пропил), как описано, например, в международной патентной заявке WO 2003/1018649.

Полибутадиены с высокой долей 1,4-цис звеньев ( $\geq 96\%$ ) были получены с каталитическими системами, содержащими комплексы кобальта с бидентатными фосфинами (например,  $\text{CoCl}_2[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]/\text{MAO}$ , где  $\text{Co}$  = кобальт,  $\text{Cl}$  = хлор,  $\text{R}$  = метил, этил, фенил,  $n = 1$  или  $2$ ,  $\text{P}$  = фосфор и MAO = метилалюмоксан), независимо от типа бидентатного фосфина, координированного с атомом кобальта, как описано, например, в Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews", 2010, vol. 254, pages 661-676, Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications", 2011, Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publishers, Inc., USA, pages 39-81.

Каталитические системы, содержащие комплексы кобальта с лигандами, выбранными из ароматических фосфинов (например,  $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ , где  $\text{Co}$  = кобальт,  $\text{Cl}$  = хлор,  $\text{P}$  = фосфор,  $\text{R}$  = метил, н-пропил, этил, изо-пропил, циклогексил,  $\text{Ph}$  = фенил, MAO = метилалюмоксан), с другой стороны, оказались чрезвычайно активными для 1,2 полимеризации 1,3-бутадиена, как описано, например, в итальянских патентах IT 1349142, IT 1349143. С использованием указанных каталитических систем фактически

были получены полибутадиены, имеющие по существу 1,2 структуру (в интервале от 70 до 90%), имеющие переменное содержание 1,2 звеньев в зависимости от типа комплекса и условий полимеризации. Также было обнаружено, что тактичность полученных полибутадиенов сильно зависит от типа комплекса, то есть типа фосфина, связанного с атомом кобальта, и что показатель синдиотактичности, выраженный как содержание (то есть процентная доля) синдиотактических триад [( $\pi$ )%], определенное с помощью спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , увеличивается с увеличением стерических требований алкильной группы, связанной с атомом фосфора.

Оказалось, что 1,2 полибутадиены, полученные с системами кобальта с менее стерически затрудненными фосфиновыми лигандами (например,  $\text{PMePh}_2$ ,  $\text{PEtPh}_2$ ,  $\text{P}^n\text{PrPh}_2$ , где P = фосфор, Me = метил, Et = этил, Ph = фенил,  $^n\text{Pr}$  = н-пропил), имеют низкую кристалличность и содержание синдиотактических триад [( $\pi$ )%] от 20 до 50%, в то время как полибутадиены, полученные с каталитическими системами с использованием фосфиновых лигандов с более высокой стерической затрудненностью (например,  $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ,  $\text{PCyPh}_2$ , где P = фосфор,  $^i\text{Pr}$  = изопропил, Ph = фенил, Cy = циклогексил), оказались кристаллическими с температурой плавления  $T_{\text{пл}}$  от 100 до 140°C и с содержанием синдиотактических триад [( $\pi$ )%] от 60% до 80% в зависимости от условий полимеризации.

Также была изучена полимеризация 1,3-бутадиена с каталитическими системами, содержащими комплексы кобальта с ароматическими фосфинами, имеющими формулу  $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$  (где Co = кобальт, Cl = хлор, P = фосфор, R = метил, этил, циклогексил, Ph = фенил, MAO = метилалюмоксан), как описано, например, в итальянских патентах IT 1349141, IT 1349142. С использованием указанных каталитических систем были получены по существу 1,2-полибутадиены, однако показатель синдиотактичности полимеров при тех же условиях полимеризации оказался полностью немного ниже в сравнении с 1,2-полибутадиенами, полученными с каталитическими системами, содержащими описанные выше комплексы кобальта с ароматическими фосфинами, имеющими формулу  $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ : содержание синдиотактических триад [( $\pi$ )%] фактически составляет от 15 до 45 %.

Также в уровне техники известны симметричные или асимметричные, двухблочные или трехблочные полимеры на основе бутадиена, которые, однако, значительно отличаются от стереоспецифического двухблочного полибутадиена по настоящему изобретению с точки зрения как состава, так и микроструктуры, а также способа получения. Двухблочные или трехблочные полимеры, известные в уровне техники, фактически по существу получают путем реакций постмодификации (например, прививки) различных гомополимеров, или путем анионной полимеризации с использованием алкильных соединений лития в качестве реагентов, или путем эмульсионной полимеризации с использованием радикальных инициаторов. Указанные двухблочные или трехблочные полимеры часто состоят из объединения полибутадиеновых блоков, имеющих различные структуры (преимущественно 1,4-транс структуру, так как она является основной структурой при анионной или радикальной полимеризации бутадиена), с блоками полизопрена, стирола или стирол-бутадиена. В частности, необходимо отметить, что в блоке полибутадиена, имеющем 1,4-транс структуру, двойные связи расположены вдоль основной цепи, в то время как в блоке полибутадиена, имеющем синдиотактическую 1,2 структуру стереорегулярного двухблочного полибутадиена по настоящему изобретению, двойные связи расположены вне основной цепи.

Дополнительные подробности, относящиеся к указанным выше двухблочным или трехблочным полимерам, можно найти, например, в Szwarc M. et al., "Journal of American Chemical Society", 1956, vol. 78, para. 2656, Hsieh H. L. et al., "Anionic polymerization: principles and practical applications" 1996, 1<sup>st</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, Lovell P. A. et al., "Emulsion polymerization and emulsion polymers", 1997, Wiley New York, Xie H. et al., "Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry", 1985, vol. 22(10), pages 1333 - 1346, Wang Y. et al., "Journal of Applied Polymer Science", 2003, vol. 88, pages 1049-1054.

Также хорошо известно, что хотя анионная или радикальная полимеризации обеспечивают регулирование состава полученных двухблочных или трехблочных полимеров (то есть процентного содержания присутствующих сомономеров), они не способны производить надлежащее регулирование типа стереорегулярности блоков (например, в случае бутадиена относительно 1,4-цис, 1,2 или 1,4-транс селективности), в отличие от того, что происходит при стереоспецифической полимеризации.

Zhang X. et al. в "Polymer", 2009, vol. 50, pages 5427-5433, например, описывают синтез и определение характеристик трехблочных полибутадиенов, содержащих блок кристаллизуемого полибутадиена с высоким содержанием 1,4-транс компонента. Указанный синтез проводили посредством последовательной анионной полимеризации бутадиена в присутствии соли бария ди(этиленгликоль)этилэфира/триизобутилалюминия/дилития ( $\text{BaDEGEE/TIBA/DLi}$ ) в качестве инициатора. Полученные таким образом трехблочные полибутадиены анализировали и они показали следующий состав: с высокой долей 1,4-транс звеньев -b- с низкой долей 1,4-цис звеньев -b- с высокой долей 1,4-транс звеньев (HTPB-b-LCPB-b-HTPB). Указанные трехблочные полибутадиены, состоящие из эластичного блока с низким содержанием 1,4-цис звеньев, химически связаны с блоками с высоким содержанием кристаллизуемых 1,4-транс звеньев. Соотношение блоков (HTPB:LCPB:HTPB) было следующим: 25:50:25. Полученные трехблочные полибутадиены HTPB-b-LCPB-b-HTPB состояли из блока LCPB с содержанием 1,4-транс, равным 52,5%, и из блоков HTPB с содержанием 1,4-транс, составляющим от 55,9 до 85,8 %. Эти значения ясно указывают, что стереорегулярность блоков не высока. Полученные трехблочные полибутадиены показывали

температуру стеклования  $T_{ct}$ , равную примерно -92°C, и, только в присутствии содержания 1,4-транс > 70%, температуру кристаллизации  $T_k$ , равную примерно -66°C.

Аналогично, Zhang X. et al. в "Polymer Bulletin", 2010, vol. 65, pages 201-213 описывают синтез и получение характеристик трехблочных сополимеров, содержащих блок кристаллизуемого полибутадиена с высоким содержанием 1,4-транс звеньев. Различные трехблочные сополимеры, содержащие блок кристаллизуемого полибутадиена с высоким содержанием 1,4-транс звеньев, были синтезированы посредством последовательной анионной полимеризации 1,3-бутадиена (Bd) с изопреном (Ip) или стиролом (St) в присутствии соли бария ди(этиленгликоль)этилэфира/триизобутилалюминия/дилития (BaDEGEE/TIBA/DLi) в качестве инициатора. Результаты, полученные из анализа указанных трехблочных сополимеров, показывают, что сополимеры (полиизопрена со средним содержанием 3,4-звеньев-*b*-полибутадиена с высокой долей 1,4-транс звеньев-*b*-полиизопрена со средним содержанием 3,4-звеньев) и сополимеры (полистирола-*b*-полибутадиена с высокой долей 1,4-транс звеньев-*b*-полистирола) содержали блок полибутадиена, имеющий высокое содержание 1,4-транс звеньев (максимальное содержание равно 83 %), блоки полиизопрена, имеющие среднее содержание 3,4 звеньев (содержание от 22 до 27 %) и общее содержание 1,4 (цис + транс) звеньев от 72 до 80%, в то время как блоки полистирола оказались атактическими.

Указанные сополимеры имели температуру стеклования  $T_{ct}$  равную примерно -80°C и температуру плавления  $T_{pl}$  равную примерно 3°C.

Из вышеуказанного поэтому легко можно сделать вывод, что различные исследования, выполненные для улучшения/регулирования стереорегулярности двухблочных или трехблочных полимеров на основе бутадиена, оказались неудовлетворительными.

Другими средствами, принятymi снова с целью улучшения/регулирования стереорегулярности двухблочных или трехблочных полимеров на основе бутадиена, было использование координационных катализаторов на основе переходных металлов.

В этой связи, например, Naga N. et al. в "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry", 2003, vol. 41 (7), pages 939- 946 и в европейской патентной заявке EP 1013683 показывают применение катализического комплекса CpTiCl<sub>3</sub>/MAO (где Cp = цикlopентадиенил, Ti = титан, Cl = хлор, MAO = метилалюмоксан) в качестве катализатора для синтеза блок-сополимеров, содержащих блоки полибутадиена, имеющие 1,4-цис структуру, и блоки полистирола, имеющие синдиотактическую структуру. Также в этом случае, однако, получали не блок-сополимеры, а скорее сополимеры, имеющие случайные кратные последовательности, также из-за потери живой природы полимеризации.

Ban H. T. et al. в "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry", 2005, vol. 43, pages 1188-1195, используя катализический комплекс Cp<sup>\*</sup>TiMe<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/AlB<sub>3</sub> (где Cp = цикlopентадиенил, Ti = титан, Me = метил, B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> = трис(пентафторменил)боран, AlR<sub>3</sub> = триалкилалюминий), и Caprio M et al. в "Macromolecules", 2002, vol. 35, pages 9315 - 9322, используя похожий катализический комплекс, то есть CpTiCl<sub>3</sub>/Ti(OR<sub>4</sub>)/MAO (где Cp = цикlopентадиенил, Ti = титан, Cl = хлор, R = алкил, MAO = метилалюмоксан), получили, действуя при специальных условиях полимеризации, многоблочные сополимеры, содержащие блоки полистирола с синдиотактической структурой, и блоки полибутадиена с 1,4-цис структурой. Действуя в жестких условиях, в частности, при низких температурах полимеризации (-20°C для блока синдиотактического полистирола и -40°C для блока 1,4-цис полибутадиена) для поддержания живой природы полимеризации, Ban H. T. et al. получили, с низкими выходами, сополимер, содержащий блок синдиотактического полистирола (содержание синдиотактических звеньев > 95%) и блок 1,4-цис полибутадиена (содержание 1,4-цис звеньев ≈ 70%), который показал температуру плавления  $T_{pl}$  равную 270°C, обусловленную блоком синдиотактического полистирола. С другой стороны, Caprio M et al., действуя при температуре полимеризации от 25°C до 70°C, получили с низкими выходами многоблочный сополимер, содержащий последовательности синдиотактического полистирола, аморфного полистирола и полибутадиена преимущественно с 1,4-цис структурой. Однако при использовании указанных выше катализических комплексов регулирование состава конечного сополимера было плохим, требуя, наряду с прочим, фракционирования полученного продукта в конце полимеризации для извлечения интересующего сополимера.

В патенте США 4255296 описывают состав, включающий полибутадиеновый каучук, содержащий полимер, полученный посредством блок-полимеризации или привитой полимеризации 1,4-цис полибутадиена с синдиотактическим 1,2-полибутадиеном, чья микроструктура включает содержание 1,4-цис звеньев от 78 до 93 мас.%, и содержание синдиотактических 1,2 звеньев составляет от 6 до 20 мас.%, причем по меньшей мере 40 мас.% указанного синдиотактического 1,2-полибутадиена является кристаллизованным и имеет форму типа коротких волокон, имеющих средний диаметр от 0,05 до 1 мкм и среднюю длину от 0,8 до 10 мкм. Так как присоединение блоков не выполняли посредством синтеза, а путем реакции постмодификации (то есть привитой полимеризации) на 1,4-цис полибутадиене и на 1,2 полибутадиене, полученный полимер возможно содержит множественные точки соединения: указанный полимер, следовательно, полностью отличается от двухблочного полибутадиена по настоящему изобретению, полученному посредством стереоспецифической полимеризации, в котором два блока, то есть блок с 1,4-цис

структурой и блок с синдиотактической 1,2 структурой, соединены друг с другом посредством одного соединения и взаимно не проникают.

В патенте США 3817968 описывают способ получения эквибиарного 1,4-цис/1,2 полибутадиена, который включает полимеризацию бутадиена при температуре от -80°C до 100°C в инертной атмосфере, в неводной среде, в присутствии катализатора, полученного по реакции:

(а) триалкилалюминия, имеющего общую формулу

$Al(R)_3$ , где R представляет собой линейный углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода, и

(б) трихлорида диалкоксимолибдена, имеющего формулу

$MoCl_3(OR')_2$ , где R' представляет собой углеводородный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода,

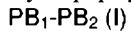
причем молярное соотношение (а)/(б) не ниже 6. Полученный таким образом полибутадиен содержит полибутадиеновые блоки с 1,4-цис структурой и синдиотактической 1,2 структурой, распределенной случайным образом вдоль полимерной цепи, что означает, что ни аморфные полибутадиеновые блоки с 1,4-цис структурой, ни кристаллические полибутадиеновые блоки с 1,2 структурой не присутствуют. Поэтому также в этом случае эти полимеры полностью отличаются от двухблочного полибутадиена по настоящему изобретению, полученного посредством стереоспецифической полимеризации, в котором два блока, то есть блок с 1,4-цис структурой и блок с синдиотактической 1,2 структурой соединены друг с другом посредством одного соединения и взаимно не проникают.

Как указано выше, так как полибутадиен находится в числе полимеров, которые являются наиболее широко используемыми в промышленности, в частности для производства шин, изучение новых полибутадиенов все еще представляет большой интерес. В частности, представляет большой интерес изучение стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой, который можно было бы преимущественно использовать как в обувной промышленности (например, при производстве подошв), так и при производстве шин для легковых и/или грузовых автомобилей.

Заявитель поэтому рассматривал проблему нахождения стереорегулярного двухблочного полибутадиена, имеющего 1,4-цис/синдиотактическую 1,2 структуру. Более конкретно, заявитель рассматривал проблему нахождения стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру.

Заявитель также обнаружил, что получение стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру, можно преимущественно выполнять посредством способа, который включает воздействие на 1,3-бутадиен посредством полностью или частично стереоспецифической полимеризации в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, и последующее добавление по меньшей мере одного монодентатного ароматического фосфина и, возможно, 1,3-бутадиена, и продолжение указанной стереоспецифической полимеризации. В частности, заявитель обнаружил, что использование указанного комплекса кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, позволяет получить полибутадиен с живой 1,4-цис структурой, и что последующая стереоспецифическая полимеризация остаточного, или факультативно добавленного 1,3-бутадиена в присутствии указанного монодентатного ароматического фосфина, способна дать указанный выше стереорегулярный двухблочный полибутадиен. Помимо этого, заявитель обнаружил, что указанный способ путем изменения времени добавления указанного монодентатного ароматического фосфина или количества 1,3-бутадиена позволяет изменять длину двух блоков (то есть блока с 1,4-цис структурой и блока с синдиотактической 1,2 структурой) в полученном стереорегулярном двухблочном полибутадиене в зависимости от характеристик конечного получаемого продукта. Заявитель также обнаружил, что этот способ при изменении типа монодентатного ароматического фосфина позволяет изменять кристалличность блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру (то есть долю синдиотактических триад [(rr)%]), и, следовательно, температуру плавления  $T_{пл}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена в зависимости от характеристик получаемого конечного продукта.

Цель настоящего изобретения поэтому относится к стереорегулярному двухблочному полибутадиену, состоящему из полибутадиенового блока с 1,4-цис структурой, и полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой, имеющему следующую формулу (I):



в которой

$PB_1$  соответствует полибутадиеновому блоку, имеющему 1,4-цис структуру;

$PB_2$  соответствует полибутадиеновому блоку, имеющему синдиотактическую 1,2 структуру; по существу, не содержащему 1,4-транс звеньев.

Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения термин "стереорегулярный двухблочный полибутадиен" означает полибутадиен, в котором присутствуют только два полибутадиеновых блока, имеющих различную структуру, то есть 1,4-цис структуру и синдиотактическую 1,2 структуру, соединенные друг с другом посредством одного соединения и взаимно не проникающие.

Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения термин "по существу не содержащий 1,4-транс звеньев" означает, что когда они присутствуют, указанные 1,4-транс звенья присутствуют в количестве менее 3 молярных %, предпочтительно менее 1 молярного % относительно молярного количества бутадиеновых звеньев полностью, присутствующих в указанном двухблочном полибутадиене.

Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения определения численных интервалов всегда включают предельные значения, если не указано другое.

Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения термин "включающий" также включает термины "который по существу состоит из" или "который состоит из".

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный стереорегулярный двухблочный полибутадиен обладает следующими характеристиками:

при инфракрасном анализе (ИК с преобразованием Фурье) полосы, характерные для 1,4-цис и 1,2 звеньев, имеют максимум при  $737\text{ cm}^{-1}$  и при  $911\text{ cm}^{-1}$ , соответственно,

при анализе методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  характерные сигналы соединений между полибутадиеновым блоком, имеющим 1,4-цис структуру, и полибутадиеновым блоком, имеющим 1,2 структуру, находятся при 30,7 м.д., при 25,5 м.д. и при 41,6 м.д..

Инфракрасный анализ (ИК с преобразованием Фурье) и анализ методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  выполняли так, как указано ниже в данном документе в разделе "Способы анализа и определение характеристик".

Согласно дополнительному предпочтительному воплощению настоящего изобретения в указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене:

блок, имеющий 1,4-цис структуру, может иметь температуру стеклования  $T_{ct}$  меньшую или равную  $-100^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $-104$  до  $-113^\circ\text{C}$ , температуру плавления  $T_{pl}$  меньшую или равную  $-2^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $-5$  до  $-20^\circ\text{C}$ , и температуру кристаллизации  $T_k$  меньшую или равную  $-25^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $-30$  до  $-54^\circ\text{C}$ ;

блок, имеющий синдиотактическую 1,2 структуру, может иметь температуру стеклования  $T_{ct}$  меньшую или равную  $-10^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $-14$  до  $-24^\circ\text{C}$ , температуру плавления  $T_{pl}$  большую или равную  $70^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $95$  до  $140^\circ\text{C}$ , и температуру кристаллизации  $T_k$  большую или равную  $55^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $60$  до  $130^\circ\text{C}$ .

Необходимо отметить, что широкий диапазон, в пределах которого изменяются температура плавления  $T_{pl}$  и температура кристаллизации  $T_k$  блока, имеющего 1,2 структуру, может быть обусловлен различным содержанием синдиотактических триад  $[(\text{гг})\%]$ , которое зависит от типа фосфина, используемого в полимеризации (то есть степень стереорегулярности, то есть содержание синдиотактических триад  $[(\text{гг})\%]$ , возрастает с увеличением стерической затрудненности используемого ароматического фосфина).

Указанную температуру стеклования  $T_{ct}$ , указанную температуру плавления  $T_{pl}$  и указанную температуру кристаллизации  $T_k$  определяли методом теплового анализа ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии), который выполняли так, как указано ниже в данном документе в разделе "Способы анализа и определения характеристик".

Согласно дополнительному предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный стереорегулярный двухблочный полибутадиен может иметь коэффициент полидисперсности (КПД), соответствующий отношению  $M_w/M_n$  ( $M_w$  = среднемассовая молекулярная масса,  $M_n$  = среднечисленная молекулярная масса) от 1,9 до 2,2.

Указанный коэффициент полидисперсности (КПД) определяли методом ГПХ (гельпроникающей хроматографии), которую выполняли так, как указано ниже в данном документе в разделе "Способы анализа и определения характеристик".

Необходимо отметить, что присутствие узкого и мономодального пика, то есть коэффициента полидисперсности (КПД) от 1,9 до 2,2, указывает на присутствие гомогенных полимерных компонентов, в то же время исключая присутствие двух различных гомополимеров (то есть гомополимеров с 1,4-цис и 1,2 структурой).

Также необходимо отметить, что отдельные фракции (то есть экстракт, растворимый в простом эфире, и остаток, нерастворимый в простом эфире), полученные при воздействии на стереорегулярный двухблочный полибутадиен по настоящему изобретению, путем непрерывной экстракции в диэтиловом эфире при температуре кипения в течение 4 ч, всегда имеют состав/структуру, полностью аналогичную исходному полимеру в момент его образования.

Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по настоящему изобретению при анализе методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показывает две явно отличающиеся области, относящиеся к блоку с 1,4-цис структурой и к блоку с синдиотактической 1,2 структурой и, в частности, гомогенное распределение указанных областей, как показано на фиг. 19 и фиг. 20, представленных ниже в данном документе.

Указанную атомно-силовую микроскопию (АСМ) выполняли так, как указано ниже в данном документе в разделе "Способы анализа и определения характеристик".

Более того, стереорегулярный двухблочный полибутадиен по настоящему изобретению при анализе методом динамического механического анализа (DMA) показывает значение модуля упругости  $G'$  больше, чем у получаемых в промышленности полибутадиенов (то есть Europrene NEOCIS® BR 40 производства Versalis spa и Buna CB 24 производства Lanxess), как показано на фиг. 15, представленной ниже в данном документе.

Указанный динамический механический анализ (DMA) выполняли так, как указано ниже в дано документе в разделе "Способы анализа и определения характеристик".

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения в указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене полибутадиеновый блок, имеющий 1,4-цис структуру, является аморфным при комнатной температуре в исходном состоянии (то есть не подверженном механическому напряжению) и может иметь содержание 1,4-цис большее или равное 96 мол.%, предпочтительно от 97 мол.% до 99 мол.% по отношению к полному молярному количеству бутадиеновых звеньев, присутствующих в указанном блоке, имеющем 1,4-цис структуру.

Необходимо отметить, что в указанном полибутадиеновом блоке, имеющем 1,4-цис структуру, дополнение до 100 мол.%, то есть содержание меньшее или равное 4 мол.%, предпочтительно от 1 мол.% до 3 мол.%, может представлять собой 1,2 структуру или, если она присутствует, 1,4-транс структуру в указанном выше количестве.

В указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене по настоящему изобретению полибутадиеновый блок, имеющий синдиотактическую 1,2 структуру, может иметь изменяющуюся степень кристалличности в зависимости от содержания синдиотактических триад [(гг)%], то есть типа используемого монодентатного ароматического фосфина: в частности, степень кристалличности возрастает с увеличением содержания синдиотактических триад [(гг)%]. Указанное содержание синдиотактических триад [(гг)%] предпочтительно больше или равно 15%, предпочтительно составляет от 60 до 80%.

Необходимо отметить, что в стереорегулярном двухблочном полибутадиене по настоящему изобретению, также когда полибутадиеновый блок, имеющий 1,2 структуру, отличается низким содержанием синдиотактических триад [(гг)%] (то есть содержанием от 15 до 20%) и, поэтому, оказывается имеющим низкую кристалличность и имеющим тенденцию к аморфности, содержание 1,2 звеньев всегда остается большим или равным 80%.

Содержание синдиотактических триад [(гг)%] определяли методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , который выполняли так, как указано ниже в данном документе в разделе "Способы анализа и определения характеристик".

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения в указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене молярное соотношение 1,4-цис/1,2 звеньев может составлять от 15:85 до 80:20, предпочтительно от 25:75 до 70:30.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный стереорегулярный двухблочный полибутадиен может иметь среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  от 100000 г/моль до 800000 г/моль, предпочтительно от 150000 г/моль до 600000 г/моль.

Методы анализа и методики определения характеристик, используемые в отношении стереорегулярного двухблочного полибутадиена по настоящему изобретению, дают в результате следующие характеристики:

полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), когда он присутствует в кристаллической форме, в условиях, в которых полибутадиен с 1,4-цис структурой является аморфным (мягкий блок), то есть при комнатной температуре в исходном состоянии, может действовать как твердый наполнитель (см. фиг. 15, на которой представлено сравнение с теоретическими тенденциями, предусмотренными законами Guth-Gold и Thomas, как описано, например, в Eggers E. et al., "Rubber Chemistry and Technology", 1996, vol. 69, №2, pages 253 - 265 и в указанных в нем ссылках);

при высокотемпературном динамическом механическом анализе (DMA), в частности при  $130^\circ\text{C}$ , стереорегулярный двухблочный полибутадиен проявляет поведение, типичное для разветвленных систем, отличающееся фазовым разделением твердого блока и мягкого блока, при этом блок с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок) фактически при высокотемпературном фазовом разделении в основном действует как точка ветвления, в особенности когда он присутствует в качестве минорного компонента, до тех пор, пока температура остается ниже температуры перехода порядок-беспорядок (ТПБ) стереорегулярного двухблочного полибутадиена; более того, наличие фазового разделения при температуре ниже температуры перехода порядок-беспорядок (ТПБ) и, тем более, при температуре ниже температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), дает стереорегулярному двухблочному полибутадиену свойства, типичные для термопластичного эластомера (в этой связи необходимо привести ссылку на описание, например, в "Thermoplastic Elastomers", 2004, 3<sup>rd</sup> edition, Holden G., Kricheldorf H. Ft., and Quirk R. P., Eds., Hanser Publishers, Munich, I. W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers", 1998, Hamley I. W., Oxford University Press), что особенно

очевидно, когда полибутадиеновый блок с 1,4-цис структурой (мягкий блок) присутствует с более высокой процентной долей;

при низкотемпературном динамическом механическом анализе (ДМА), то есть при температуре ниже температуры плавления  $T_{пл}$  полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), стереорегулярный двухблочный полибутадиен проявляет намного более высокое значение модуля упругости  $G'$  в сравнении с производимыми в промышленности полибутадиенами с высоким содержанием 1,4-цис (см. фиг. 15), в основном обусловленное твердостью полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), присутствующего в кристаллической форме.

Также необходимо отметить, что стереорегулярный двухблочный полибутадиен по настоящему изобретению имеет множество отличий по сравнению как с промышленными полибутадиенами с высокой 1,4-цис структурой, так и с гомополимерами сравнения, полученными как описано в следующих примерах, такие как, например:

отклик в методе динамического механического анализа (ДМА) стереорегулярного двухблочного полибутадиена становится значительно более сложным с точки зрения термореологии (например, срыв температурно-временной суперпозиции с увеличением процентной доли полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), присутствующего в указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене (как показано на диаграммах Van Гарпа - Пальмена различных полибутадиенов), из-за фазового перехода (первого порядка) указанного полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), причем указанный фазовый переход позволяет значительно изменять динамико-механические характеристики стереорегулярного двухблочного полибутадиена с изменением температуры, делая возможным, таким образом, их регулирование в связи с конечным применением, более того, указанный фазовый переход можно регулировать и, следовательно, также можно регулировать сложность с точки зрения термореологии указанного стереорегулярного двухблочного полибутадиена и его механические характеристики полностью не только путем регулирования стереорегулярности полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (то есть путем изменения содержания синдиотактических триад [(rr)%]), но также путем регулирования как молекулярной массы указанного полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердого блока), так и процентной доли полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердого блока), присутствующего в указанном стереорегулярном двухблочном полибутадиене (дополнительные подробности, относящиеся к этим диаграммам можно найти, например, в: Van Gurp et al., "Rheological Bulletin", 1988, vol. 67, pages 5-8, Trinckle S. et al., "Rheological Acta", 2001, vol. 40, pages 322 - 328, Trinckle S. et al., "Rheological Acta", 2002, vol. 41, pages 103-113);

возможность в стереорегулярном двухблочном полибутадиене селективного сшивания (например, в присутствии пероксидов и/или серы и, возможно, активирующих агентов) только одного из двух блоков, в частности, полибутадиенового блока с 1,4-цис структурой (мягкий блок), путем смешивания сшивающих ингредиентов со стереорегулярным двухблочным полибутадиеном при температуре ниже температуры плавления  $T_{пл}$  полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), так чтобы уменьшить или даже предотвратить дисперсию указанных ингредиентов в полибутадиеновом блоке с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок);

возможность увеличения по сравнению с гомополимером, имеющим 1,4-цис структуру, склонности полибутадиенового блока с 1,4-цис структурой (мягкий блок) к кристаллизации, также при температурах выше температуры плавления  $T_{пл}$  указанного блока в исходном состоянии, при действии деформации или механического напряжения, наложенного извне, благодаря присутствию полибутадиенового блока с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), который действует как точка ветвления и, следовательно, увеличивает вязкоупругую память стереорегулярного двухблочного полибутадиена (в отношении положительного эффекта вязкоупругой памяти на кристаллизацию, вызванную деформацией, необходимо привести ссылку);

например, на Coppola S. et al., "Macromolecules", 2001, vol. 34, pages 5030 -5036), эта возможность может позволить использование стереорегулярного двухблочного полибутадиена в эластомерных смесях, в частности в эластомерных смесях для боковин шин, предпочтительно в присутствии 1,4-цис полибутадиена и/или натурального каучука (это фактически известно в литературе, как описано, например, Santangelo P. G. et al. в "Rubber Chemistry & Technology", 2003, vol. 76, № 46 pages 892 - 898, что каучуки, которые имеют возможность кристаллизации в силу деформации и/или наложенного извне механического напряжения, вносят положительный вклад в усталостную стойкость эластомерных смесей).

Также необходимо отметить, что в отличие от случая, например, сополимеров полистирола и полибутадиена, известных в уровне техники, в котором полистироловый блок нельзя сшить в присутствии одной серы в качестве сшивающего агента из-за отсутствия изолированных остаточных двойных связей, в стереорегулярном двухблочном полибутадиене по настоящему изобретению оба блока, то есть как полибутадиеновый блок с синдиотактической 1,2 структурой (твердый блок), так и полибутадиеновый блок с 1,4-цис структурой (мягкий блок) можно сшить (например, в присутствии пероксидов и/или серы и, возможно, активирующих агентов), действуя согласно известным в литературе процедурам сшивания диеновых полимеров (в этой связи необходимо привести ссылку на, например: "Science and Technology

of Rubber", 2005, Mark J. E., Erman B., Eirich F. Ft., Eds., 3<sup>rd</sup> edition, Elsevier, "Rubber Technology", 1987, Morton M. Ed., 3<sup>rd</sup> edition, Van Nostrand Reinhold, "Rubber Compounding - Chemistry and Applications", 2004, Rodgers B. Ed., Marcel Dekker, ASTM D3189, ASTM D3186, ISO 2476: 2009 и в последующих дополнениях).

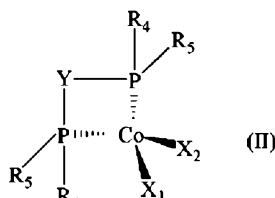
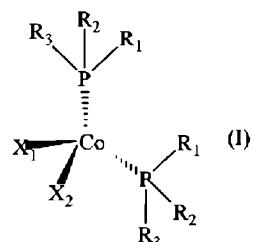
Как уже указывали выше, настоящее изобретение также относится к способу получения стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру.

Дополнительная цель настоящего изобретения поэтому относится к способу получения стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего синдиотактическую 1,2 структуру, который включает:

воздействие на 1,3-бутадиен посредством полностью или частично стереоспецифической полимеризации в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов для получения полибутадиена с живой 1,4-цис структурой,

добавление по меньшей мере одного монодентатного ароматического фосфина и, возможно, 1,3-бутадиена, и продолжение указанной стереоспецифической полимеризации для получения указанного стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения, указанный комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, можно выбрать из комплексов кобальта, имеющих общую формулу (I) или (II):



где R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, одинаковые или различные, выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, предпочтительно C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> циклоалкильных групп, более предпочтительно выбраны из изопропила, трет-бутила, циклопентила, циклогексила,

R<sub>3</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, предпочтительно C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> циклоалкильных групп, более предпочтительно выбран из метила, этила, н-пропила, изо-пропила, трет-бутила, циклопентила, циклогексила,

R<sub>4</sub> и R<sub>5</sub>, одинаковые или различные, выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>, предпочтительно C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub> циклоалкильных групп, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, предпочтительно C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> арильных групп, более предпочтительно выбраны из метила, этила, н-пропила, изо-пропила, трет-бутила, циклопентила, циклогексила, фенила,

Y представляет собой двухвалентную группу -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, в которой n является целым числом от 1 до 5, или двухвалентную группу -NR<sub>6</sub>-, где R<sub>6</sub> представляет собой атом водорода или линейную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильную группу, более предпочтительно является атомом водорода, или двухвалентную группу -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'--(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, где R' представляет собой арильную группу, возможно замещенную, предпочтительно фенильную группу, возможно замещенную, и m равно 0, 1 или 2,

X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>, одинаковые или различные, представляют собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, предпочтительно хлор, или они выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильных групп, предпочтительно метила, этила, групп -OCOR<sub>7</sub> или групп -OR<sub>7</sub>, где R<sub>7</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> алкильных групп, предпочтительно метила, этила.

Дополнительные подробности, относящиеся к указанному комплексу кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), вместе с его получением, можно найти в

следующих документах, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки: международная патентная заявка WO 2003/018649, итальянские патенты IT 1349143, IT 1349142, IT 1349141, Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical", 2005, vol. 226, pages 235-241, Ricci G. et al., "Macromolecules", 2005, vol. 38, pages 1064-1070, Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry", 2005, vol. 690, pages 1845 - 1854, Ricci G. et al., "Advanced in Organometallic Chemistry Research", 2007, Yamamoto Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 1 - 36, Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews", 2010, vol. 254, pages 661 - 676, Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications", 2011, Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 39 - 81, Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and the Environment", 2012, Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 53-94.

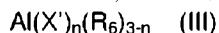
Комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), необходимо рассматривать как находящийся, согласно настоящему изобретению, в любой физической форме, такой, например, как индивидуальная и очищенная твердая форма, в форме, растворенной в подходящем растворителе, или в форме, нанесенной на подходящие органические или неорганические твердые вещества, предпочтительно имеющие гранулированную или порошковую физическую форму.

Также необходимо отметить, что согласно настоящему изобретению указанный комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), можно получить *in situ*, то есть непосредственно в полимеризационной среде. В связи с этим указанный комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), можно получить путем отдельного введения лиганда (полученного, как описано, например, в следующих примерах), соединения, содержащего кобальт, (например, дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )), и заранее выбранного 1,3-бутадиена, подлежащего полимеризации, действуя при условиях, при которых выполняют полимеризацию.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанная катализическая система может содержать по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M', отличного от углерода, причем указанный элемент M' выбран из элементов, принадлежащих группам 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из бора, алюминия, цинка, магния, галлия, олова, еще более предпочтительно из алюминия, бора.

Образование катализитической системы, содержащей комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и сокатализатор, обычно и предпочтительно проводят в инертной жидкой среде, более предпочтительно в углеводородном растворителе. Выбор комплекса кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и сокатализатора, а также конкретного используемого способа, можно изменять в зависимости от молекулярных структур и требуемого результата.

Согласно другому предпочтительному воплощению настоящего изобретения, указанный сокатализатор можно выбрать из алкилпри производных алюминия, имеющих общую формулу (III):



в которой X' представляет собой атом галогена, такой как, например, хлор, бром, йод, фтор, R<sub>6</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия, и n является целым числом от 0 до 2.

Согласно другому предпочтительному воплощению настоящего изобретения, указанный сокатализатор может быть выбран из органических кислородсодержащих соединений элемента M', отличного от углерода, принадлежащего к группам 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из органических кислородсодержащих соединений алюминия, галлия, олова. Указанные органические кислородсодержащие соединения можно определить как органические соединения M', в которых последний связан по меньшей мере с одним атомом кислорода и с по меньшей мере одной органической группой, состоящей из алкильной группы, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно метилом.

Согласно другому предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный сокатализатор может быть выбран из металлоорганических соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M', отличного от углерода, способных реагировать с комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов общей формулы (I) или (II), извлекая из него моно- или поливалентный анион с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения, и, с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Co), координированного лигандром, и не координированного органического аниона, содержащего металл M', в котором отрицательный заряд делокализован на структуре с многими центрами.

Необходимо отметить, что для цели настоящего изобретения и следующей формулы изобретения термин "Периодическая таблица элементов" относится к версии IUPAC "Периодической таблицы элементов" от 22 июня 2007 г., предоставленной на следующем сайте в интернет:

[www.iupac.org/fileadmin/user\\_upload/news/IUPAC\\_Periodic](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic)

Table-1Jun12.pdf.

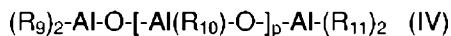
Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения выражение "комнатная температура" относится к температуре от 20 до 25°C.

Конкретными примерами алкилпроизводных алюминия, имеющих общую формулу (III), которые особенно подходят для цели настоящего изобретения, являются триметилалюминий, три-(2,3,3-триметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилгексил)алюминий, три-(2,3-диметилбутил)алюминий, три-(2,3-диметилпентил)алюминий, три-(2,3-диметилгептил)алюминий, три-(2-метил-3-этилпентил)алюминий, три-(2-метил-3-этилгексил)алюминий, три-(2-метил-3-этилгептил)алюминий, три-(2-метил-3-пропилгексил)алюминий, триэтилалюминий, три-(2-этил-3-метилбутил)алюминий, три-(2-этил-3-метилпентил)алюминий, три-(2,3-диэтилпентилалюминий), три-n-пропилалюминий, три(изопропил)алюминий, три-(2-пропил-3-метилбутил)алюминий, три-(2-изо-пропил-3-метилбутил)алюминий, три-n-бутилалюминий, три(изо-бутил)алюминий (ТИБА), три(трет-бутил)алюминий, три-(2-изо-бутил-3-метилпентил)алюминий, три-(2,3,3-триметилпентил)алюминий, три-(2,3,3-триметилгексил)алюминий, три-(2-этил-3,3-диметилбутил)алюминий, три-(2-этил-3-3-диметилпентил)алюминий, три-(2-изо-пропил-3,3-диметилбутил)алюминий, три-(2-триметилсилилпропил)алюминий, три-(2-метил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2-этил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2,3-диметил-3-фенилбутил)алюминий, три-(2-фенилпропил)алюминий, три-(2-(4-фторфенил)пропил)алюминий, три-(2-(4-хлорфенил)пропил)алюминий, три-(2-(3-изопропилфенил)-три-(2-фенилбутил)алюминий, три-(3-метил-2-фенилбутил)алюминий, три-(2-фенилпентил)алюминий, три-(2-(пентафторфенил)пропил)алюминий, три-(2,2-дифенилэтил)алюминий, три-(2-фенилметилпропил)алюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-n-пропилалюминия, гидрид ди-n-бутилалюминия, гидрид ди(изобутил)алюминия (ДИБАГ), гидрид дигексилалюминия, гидрид ди(изогексил)алюминия, гидрид диоктилалюминия, гидрид ди(изо-октил)алюминия, дигидрид этилалюминия, дигидрид n-пропилалюминия, дигидрид изобутилалюминия, хлорид диэтилалюминия (ДЭАХ), дихлоридmonoэтилалюминия (ЭАДХ), хлорид диметилалюминия, хлорид ди(изобутил)алюминия, дихлорид (изобутил)алюминия, этилалюминия сесквихлорид (ЭАСХ), а также соответствующие соединения, в которых один из углеводородных заместителей замещен атомом водорода, и соединения, в которых один или два из углеводородных заместителей замещены изобутильной группой. Особенно предпочтительными являются хлорид диэтилалюминия (ДЭАХ), дихлорид monoэтилалюминия (ЭАДХ), этилалюминия сесквихлорид (ЭАСХ).

Используемые для образования каталитической полимеризационной системы по настоящему изобретению алкилпроизводные алюминия, имеющие общую формулу (III), предпочтительно можно привести в контакт с комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), в такой пропорции, что молярное соотношение кобальта, присутствующего в комплексе кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), к алюминию, присутствующему в алкилпроизводныхалюминия, имеющих общую формулу (III), может составлять от 5 до 5000, предпочтительно от 10 до 1000. Последовательность, в которой комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и алкилалюминий, имеющий общую формулу (III), приводят в контакт друг с другом, не является особенно критичной.

Дополнительные подробности, относящиеся к алкилпроизводным алюминия, имеющим общую формулу (III), можно найти в международной патентной заявке WO 2011/061151.

Согласно особенно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанные органические кислородсодержащие соединения могут быть выбраны из алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV):



в которой R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> и R<sub>11</sub>, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой, например, как хлор, бром, йод, фтор, или они выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия, и р является целым числом от 0 до 1000.

Как известно, алюмоксаны являются соединениями, содержащими Al-O-Al связи с переменным соотношением Al/O, которые можно получить посредством способов, известных в уровне техники, таких, например, как путем реакции, при регулируемых условиях, алкилалюминия или галогенида алкилалюминия с водой или другими соединениями, содержащими заранее определенное количество доступной воды, как, например, в случае реакции триметилалюминия с гексагидратом сульфата алюминия, пента-

гидратом сульфата меди или пентагидратом сульфата железа.

Указанные алюмоксаны и, в частности, метилалюмоксан (МАО), являются соединениями, которые можно получить посредством известных в металлорганической химии способов, таких, например, как путем добавления триметилалюминия к суспензии гидрата сульфата алюминия в гексане.

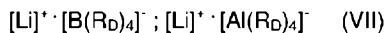
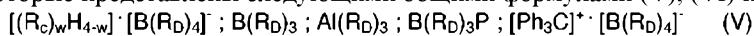
Используемые для образования каталитической полимеризационной системы по настоящему изобретению алюмоксаны, имеющие общую формулу (IV), предпочтительно можно привести в контакт с комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), в такой пропорции, что молярное соотношение алюминия (Al), присутствующего в алюмоксане, имеющем общую формулу (IV), к кобальту, присутствующему в комплексе кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), составляет от 10 до 10000, предпочтительно от 100 до 5000. Последовательность, в которой комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и алюмоксан, имеющий общую формулу (IV), приводят в контакт друг с другом, не является особенно критичной.

Помимо указанных выше предпочтительных алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV), определение соединения по настоящему изобретению также может включать галлоксаны, в которых в общей формуле (IV) галлий присутствует в качестве замены алюминию, и станноксаны, в которых в общей формуле (IV) олово присутствует в качестве замены алюминию, чье использование в качестве сокатализаторов в полимеризации олефинов в присутствии металлоценовых комплексов является известным. Дополнительные подробности, относящиеся к указанным галлоксантам и станноксантам, можно найти, например, в патентах США 5128295 и 5258475.

Конкретными примерами алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV), которые особенно подходят для цели настоящего изобретения, являются метилалюмоксан (МАО), этилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, тетра(изо-бутил)алюмоксан (ТИБАО), трет-бутилалюмоксан, тетра-(2,4,4-триметилпентил)алюмоксан (ТИАО), тетра-(2,3-диметилбутил)алюмоксан (ТДМБАО), тетра-(2,3,3-триметилбутил)алюмоксан (ТТМБАО). Особенно предпочтительным является метилалюмоксан (МАО).

Дополнительные подробности, относящиеся к алюмоксантам, имеющим общую формулу (IV), можно найти в международной патентной заявке WO 2011/061151.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанные соединения или смеси соединений можно выбрать из органических соединений алюминия и, в особенности, бора, таких, например, как те, которые представлены следующими общими формулами (V), (VI) или (VII):



в которых  $w$  является целым числом от 0 до 3, каждая группа  $R_c$  независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и каждая группа  $R_D$  независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью, предпочтительно полностью, фторированную, содержащую от 6 до 20 атомов углерода, Р представляет собой пиrrольный радикал, возможно замещенный.

Используемые для образования каталитической полимеризационной системы по настоящему изобретению соединения или смеси соединений, имеющие общие формулы (V), (VI) или (VII), предпочтительно можно привести в контакт с комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), в такой пропорции, что молярное соотношение металла ( $M^+$ ), присутствующего в соединениях или смесях соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), к кобальту, присутствующему в комплексе кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), составляет от 0,1 до 15, предпочтительно от 0,5 до 10, более предпочтительно от 1 до 6. Последовательность, в которой комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и соединение или смеси соединений, имеющие общие формулы (V), (VI) или (VII), приводят в контакт друг с другом не является особенно критичной.

Указанные соединения или смеси соединений, имеющие общие формулы (V), (VI) или (VII), особенно когда  $X_1$  и  $X_2$  в общих формулах (I) или (II) отличны от алкила, необходимо использовать в сочетании с алюмоксантом, имеющим общую формулу (IV), таким, например, как метилалюмоксан (МАО), или предпочтительно с алкилалюминием, имеющим общую формулу (III), более предпочтительно триалкилалюминием, содержащим от 1 до 8 атомов углерода в каждом алкильном остатке, таким, например, как триметилалюминий, триэтилалюминий, три(изо-бутил)алюминий (ТИБА).

Примеры способов, обычно используемых для образования каталитической полимеризационной

системы по настоящему изобретению, когда используют соединения или смеси соединений, имеющие общие формулы (V), (VI) или (VII), схематично на качественном уровне представлены в следующей последовательности, которая, однако, никоим образом не ограничивает всю область защиты настоящего изобретения:

(c1) контакт комплекса кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), в котором по меньшей мере один из  $X_1$  и  $X_2$  является алкильной группой по меньшей мере с одним соединением или смесями соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), чей катион способен реагировать с указанной алкильной группой с образованием нейтрального соединения, и чей анион является объемным, некоординированным и способным к делокализации отрицательного заряда,

(c2) реакция комплекса кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), с по меньшей мере одним алкиалюминием, имеющим общую формулу (III), предпочтительно триалкиалюминием, используемом в молярном избытке от 10/1 до 300/1, за которым следует взаимодействие с сильной кислотой Льюиса, выбранной из соединений или смесей соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), таких, например, как трис(пентафторфенил)бор, в практических стехиометрическом количестве или с небольшим избытком по отношению к кобальту (Co),

(c3) контакт и реакция комплекса кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), с молярным избытком от 10/1 до 1000/1, предпочтительно от 100/1 до 500/1, с по меньшей мере одним триалкиалюминием или галогенидом алкиалюминия, представленным формулой  $AlR'''_mZ_{3-m}$ , в которой  $R'''$  является линейной или разветвленной  $C_{1-8}$  алкильной группой или их смесью,  $Z$  является галогеном, предпочтительно хлором или бромом, и  $m$  является десятичной дробью от 1 до 3, после чего следует добавление в полученную таким образом композицию по меньшей мере одного соединения или смеси соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), в таком количестве, что соотношение указанного соединения или смеси соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), или алюминия указанного соединения или смеси соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), к кобальту в комплексе кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), составляет от 0,1 до 15, предпочтительно от 1 до 6.

Примеры соединений или смесей соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), способных производить ионные каталитические системы путем реакции с комплексом кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), согласно настоящему изобретению, описывают, хотя и со ссылкой на образование ионных металлоценовых комплексов, в следующих публикациях, содержание которых включено в данный документ посредством ссылки: W. Becketal., "Chemical Reviews", 1988, vol. 88, pages 1405-1421, S. H. Stares, "Chemical Reviews", 1993, vol. 93, pages 927-942, европейские патентные заявки EP 277003, EP 495375, EP 520732, EP 427697, EP 421659, EP 418044, опубликованные международные патентные заявки WO 92/00333, WO 92/05208.

Конкретными примерами соединений или смесей соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), особенно подходящих для цели настоящего изобретения, являются трибутиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат, трибутиламмоний-тетракис-пентафторфенилалюминат, трибутиламмоний-тетракис-((3,5-ди-(трифторменил))борат, трибутиламмоний-тетракис-(4-(фторменил))борат, NN-диметилбензиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат, N,N-диметил-гексиламмоний-тетракис-пентафторфенилборат, N,N-диметиланилиний-тетракис-(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилиний-тетракис-(пентафторфенил)алюминат, дипропиламмоний-тетракис-(пентафторфенил)борат, дициклогексиламмоний-тетракис-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений-тетракис-(пентафторфенил)борат, трифенилкарбений-тетракис-(пента-фторменил)алюминат, трис(пентафторфенил)бор, трис(пентафторфенил)алюминий или их смеси. Предпочтительными являются тетракис-пентафторфенилбораты.

Для цели настоящего описания и следующей формулы изобретения термин "моль" и "молярное соотношение" используют в отношении соединений, состоящих из молекул, а также в отношении атомов или ионов, опуская для последних термины грамм-атом или атомное соотношение, даже если они более правильны с научной точки зрения.

В указанную выше каталитическую систему факультативно можно добавлять другие добавки и компоненты, чтобы приспособить ее так, чтобы она удовлетворяла конкретным практическим требованиям. Полученные таким образом каталитические системы нужно поэтому рассматривать как включенные в объем защиты настоящего изобретения. Добавки и/или компоненты, которые можно добавлять в состав и/или композицию указанной выше каталитической системы представляют собой, например, инертные растворители, такие, например, как алифатические и/или ароматические углеводороды, алифатические и/или ароматические простые эфиры, слабо координирующие добавки (например, основания Льюиса), выбранные, например, из неполимеризуемых олефинов, стерически затрудненных или обед-

ненных электронами простых эфиров, галогенирующих агентов, таких, например, как галогениды кремния, галогенированные углеводороды, предпочтительно хлорированные, или их смеси.

Как уже указывали выше, указанную каталитическую систему можно получить согласно способам, известным в уровне техники.

Указанная каталитическая система, например, может быть получена отдельно (заранее приготовлена) и затем введена в полимеризационную среду. В связи с этим указанную каталитическую систему можно получить посредством реакции по меньшей мере одного комплекса кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), по меньшей мере с одним сокатализатором, факультативно в присутствии других добавок или компонентов, выбранных из перечисленных выше, в присутствии растворителя, такого, например, как толуол, гептан, при температуре от 20 до 60°C в течение промежутка времени, составляющего от 10 с до 10 ч, предпочтительно от 30 с до 5 ч. Дополнительные подробности составления указанной каталитической системы можно найти в представленных ниже в данном документе примерах.

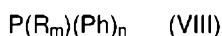
Альтернативно, указанную каталитическую систему можно получить *in situ*, то есть непосредственно в полимеризационной среде. В связи с этим указанную каталитическую систему можно получить путем раздельного введения комплекса кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), сокатализатора и предварительно выбранного 1,3-бутадиена, подлежащего полимеризации, действуя при условиях, при которых выполняют полимеризацию.

Для способа по настоящему изобретению указанные каталитические системы также можно нанести на инертные твердые вещества, предпочтительно состоящие из оксидов кремния и/или алюминия, таких, например, как диоксид кремния, оксид алюминия или алюмоシリкаты. Для нанесения указанных каталитических систем можно использовать известные методики нанесения, обычно включающие контакт в подходящей инертной жидкой среде между носителем, возможно активированного путем нагрева до температур выше 200°C, с одним или обоими компонентами каталитической системы по настоящему изобретению, то есть комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и сокатализатора. Для цели настоящего изобретения не является необходимым нанесение обоих компонентов, так как либо только комплекс кобальта с по меньшей мере одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), либо сокатализатор могут присутствовать на поверхности носителя. В последнем случае отсутствующий на поверхности компонент затем приводят в контакт с нанесенным компонентом в момент, когда образуют катализатор, активный для полимеризации.

Комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и основанные на нем каталитические системы, которые нанесены на твердое вещество путем функционализации последнего и образования ковалентной связи между твердым веществом и комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), также включены в объем защиты настоящего изобретения.

Количество комплекса кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и сокатализатора, которое можно использовать в способе по настоящему изобретению, изменяется согласно проводимому способу полимеризации. Указанное количество в любом случае является таким, чтобы получить молярное соотношение кобальта, присутствующего в комплексе кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, имеющих общую формулу (I) или (II), и металлом, присутствующим в сокатализаторе, например, алюминием, когда сокатализатор выбран из алкилпроизводных алюминия, имеющих общую формулу (III), или алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV), бором, когда сокатализатор выбран из соединений или смесей соединений, имеющих общие формулы (V), (VI) или (VII), попадающее в область указанных выше значений.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный монодентатный ароматический фосфин может быть выбран из ароматических фосфинов, имеющих общую формулу (VIII):



в которой

R выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub>, предпочтительно C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, циклоалкильных групп, возможно замещенных, аллильных групп, возможно замещенного фенила;

Ph является возможно замещенным фенилом;

т и п, отличные друг от друга, представляют собой 1 или 2, причем т + п = 3.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный монодентатный ароматический фосфин может быть выбран из циклогексилдифенилфосфина ( $\text{PCyPh}_2$ ), изопропилдифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ), метилдифенилфосфина ( $\text{PMePh}_2$ ), этилдифенилфосфина ( $\text{PEtPh}_2$ ), н-пропилдифенилфосфина ( $\text{P}^n\text{PrPh}_2$ ), диметилфенилфосфина ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ), диэтилфенилфосфина ( $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ), дициклогексилдифенилфосфина ( $\text{PCy}_2\text{Ph}$ ), трифенилфосфин ( $\text{PPh}_3$ ). Предпочтительными являются циклогексилдифенилфосфин ( $\text{PCyPh}_2$ ) и изопропилдифенилфосфин ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ).

Необходимо отметить, что когда используют монодентатный ароматический фосфин с высокой стерической затрудненностью, такой, например, как циклогексилдифенилфосфин ( $\text{PCyPh}_2$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $153^\circ$ , изопропилдифенилфосфин ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $150^\circ$ , получают стереорегулярный двухблочный полибутадиен, в котором полибутадиеновый блок, имеющий 1,2 структуру, обладает более высокой степенью кристалличности, то есть он имеет содержание синдиотактических триад [(π)%] большее или равное 50%, предпочтительно от 60 до 80%, и имеет температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  большую или равную  $70^\circ\text{C}$ , предпочтительно от 95 до  $140^\circ\text{C}$ , а когда используют монодентатный ароматический фосфин с более меньшей стерической затрудненностью, такой, например, как метилдифенилфосфин ( $\text{PMePh}_2$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $136^\circ$ , этилдифенилфосфин ( $\text{PEtPh}_2$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $141^\circ$ , н-пропилдифенилфосфин ( $\text{P}^n\text{PrPh}_2$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $142^\circ$ , диметилфенилфосфин ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $127^\circ$ , диэтилфенилфосфин ( $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ), имеющий конический угол  $\theta$  равный  $136^\circ$ , получают стереорегулярный двухблочный полибутадиен, в котором полибутадиеновый блок, имеющий 1,2 структуру, обладает более низкой степенью кристалличности, то есть он имеет долю синдиотактических триад [(π)%] меньшее или равное 50%, предпочтительно от 30 до 40%, и имеет температуру плавления от 50 до  $70^\circ\text{C}$ . Конический угол  $\theta$  является тем же, что указано Tolman C. A. в "Chemical Reviews", 1977, vol. 77, pages 313-348.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный способ можно проводить в присутствии инертного органического растворителя, выбранного, например, из насыщенных алифатических углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан или их смесей; насыщенных циклоалифатических углеводородов, таких как циклопентан, циклогексан или их смесей;monoолефинов, таких как 1-бутилен, 2-бутилен или их смесей; ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксиол или их смесей; галогенированных углеводородов, таких как метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смесей. Указанный растворитель предпочтительно выбирают из насыщенных алифатических углеводородов.

Альтернативно, указанный способ можно проводить с использованием в качестве растворителя того же 1,3-бутадиена, подлежащего полимеризации, согласно способу, известному как "объемный способ".

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения концентрация 1,3-бутадиена, подлежащего полимеризации, в указанном инертном органическом растворителе может составлять от 5 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 20 мас.%, по отношению к общей массе смеси 1,3-бутадиена и инертного органического растворителя.

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения указанный способ можно проводить при температуре от  $-70^\circ\text{C}$  до  $+120^\circ\text{C}$ , предпочтительно от  $-20^\circ\text{C}$  до  $+100^\circ\text{C}$ .

До тех пор, пока давление имеет значение, предпочтительно действовать при давлении компонентов смеси, подлежащей полимеризации, причем указанное давление отличается в соответствии с используемой температурой полимеризации.

Указанный способ можно проводить либо в непрерывном, либо в периодическом режиме.

Ниже в данном документе представлены некоторые иллюстративные и неограничивающие примеры для лучшего понимания настоящего изобретения и для его практического воплощения.

### Примеры

#### Реагенты и материалы

В следующем списке указаны реагенты и материалы, используемые в следующих примерах изобретения, а также приведены сведения об их возможной предварительной обработке и их поставщике:

дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

ди(трет-бутил)fosфин (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

ди(трет-бутил)метилфосфин (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

ди(трет-бутил)циклогексилфосфин (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

дициклогексил(трет-бутил)fosфин (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

1,2-бис-(дифенилфосфин) (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

этанол (Carlo Erba, RPE): (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки или обезвожен с помощью перегонки над магнием ( $\text{Mg}$ ),

пентан (Aldrich): чистый,  $\geq 99,5\%$ , перегнан над натрием ( $\text{Na}$ ) в инертной атмосфере,

1,3-бутадиен (Air Liquide): чистый, ≥99,5%, выпарен из контейнера перед каждым получением, высушен посредством пропускания через колонку,

заполненную молекулярными ситами, и сконденсирован внутри реактора, который был предварительно охлажден до -20°C,

толуол (Aldrich): чистый, ≥99,5%, перегнан над натрием (Na) в инертной атмосфере,

метилалюминоксан (MAO) (раствор в толуоле при 10 мас.%) (Aldrich): использован без дополнительной очистки.

соляная кислота в водном растворе при 37% (Aldrich): использована без дополнительной очистки, (изопропил)дифенилfosфин ( $P^iPrPh_2$ ) (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

метилдифенилfosфин ( $PMePh_2$ ) (Strem Chemicals): использован без дополнительной очистки,

тетрагидрофуран (ТГФ) (Carlo Erba, RPE): выдержан при температуре кипения с обратным холодильником над калием/бензофеноном и затем перегнан над азотом,

дейтерированный тетрахлорэтан ( $C_2D_2Cl_4$ ) (Acros): использован без дополнительной очистки,

дейтерированный хлороформ ( $CDCl_3$ ) (Acros): использован без дополнительной очистки.

Методы анализа и определения характеристик Использовали следующие методы анализа и определения характеристик.

### Элементный анализ

#### а) Определение кобальта.

Для определения количества массы кобальта (Co) в комплексах кобальта, используемых для цели настоящего изобретения, точно взвешенную навеску, взятую в защитной камере в потоке азота, составляющую примерно 30-50 мг образца, помещали в платиновый тигель объемом примерно 30 мл в смеси с 1 мл фтороводородной кислоты (HF) с концентрацией 40%, 0,25 мл серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) с концентрацией 96% и 1 мл азотной кислоты ( $HNO_3$ ) с концентрацией 70%. Тигель затем нагревали на плите, увеличивая температуру до тех пор, пока не появлялись белые серные пары (примерно 200°C).

Полученную таким образом смесь охлаждали до комнатной температуры (20-25°C), добавляли 1 мл азотной кислоты ( $HNO_3$ ) с концентрацией 70% и смесь затем нагревали до тех пор, пока повторно не появлялись пары. После повторения данной последовательности еще два раза, получали прозрачный, почти бесцветный раствор. Затем добавляли холодные 1 мл азотной кислоты ( $HNO_3$ ) и примерно 15 мл воды и смесь затем нагревали до 80°C в течение примерно 30 мин. Полученный таким образом образец разбавляли водой со степенью чистоты MilliQ вплоть до массы примерно 50 г, точно взвешенной, чтобы получить раствор, который использовали при определении методом инструментального анализа с использованием спектрометра ИСП-ОЭС (оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, путем сравнения с растворами с известной концентрацией. Для этой цели приготавливали калибровочную прямую для каждого анализируемого образца в интервале 0 м.д. (млн долей) - 10 м.д., измеряя растворы, имеющие известный титр, полученный путем разбавления по массе стандартных растворов.

Раствор образца, приготовленного как описано выше, снова разбавляли по массе так, чтобы получить концентрации, близкие к тем, которые использовали в качестве растворов сравнения, перед выполнением спектрофотометрического анализа. Все образцы приготавливали в двух экземплярах. Результаты считали допустимыми, если результаты испытаний отдельно взятого из двух образцов не отличались более чем на 2% в сравнении с их средним значением.

#### б) Определение хлора.

Для этой цели образцы комплексов кобальта, используемых для цели настоящего изобретения, примерно 30-50 мг, точно отвешивали в 100 мл стаканы в защитной камере в потоке азота. Добавляли 2 г карбоната натрия ( $Na_2CO_3$ ) и, вне защитной камеры, 50 мл воды со степенью чистоты MilliQ. Смесь доводили до температуры кипения на плите при перемешивании магнитной мешалкой в течение примерно 30 мин. Ее оставляли охлаждаться, разбавленную в соотношении 1/5 серную кислоту ( $H_2SO_4$ ) добавляли до тех пор, пока реакционная смесь не станет кислой, и смесь титровали 0,1 н-ным нитратом серебра ( $AgNO_3$ ) с помощью потенциометрического титратора.

#### в) Определение углерода, водорода и фосфора.

Определение углерода, водорода и фосфора в комплексах кобальта, используемых для цели настоящего изобретения, а также в лигандах, используемых для цели настоящего изобретения, проводили с помощью автоматического анализатора Carlo Erba, модель 1106.

### Спектры ЯМР<sup>13</sup>С и ЯМР<sup>1</sup>Н

Спектры ЯМР<sup>13</sup>С и ЯМР<sup>1</sup>Н регистрировали с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400, используя дейтерированный тетрахлорэтан ( $C_2D_2Cl_4$ ) при 103°C и гексаметилдисилоксан (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта, или используя дейтерированный хлороформ ( $CDCl_3$ ) при 25°C и тетраметилсилан (TMS) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали полимерные растворы, имеющие концентрации, равные 10 мас.%, в пересчете на общую массу полимерного раствора.

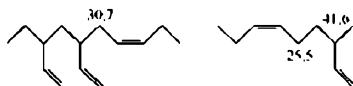
Микроструктуру полимеров, то есть содержание 1,4-цис звеньев (%), содержание 1,2 звеньев (%) и

содержание синдиотактических триад [( $\pi\%$ )] определяли посредством анализа указанных выше спектров на основе литературных данных, указанных в Mochel V. D. в "Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry", 1972, vol. 10, Issue 4, pages 1009-1018.

#### Двумерные спектры ЯМР $^{13}\text{C}$

Двумерные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса Bruker Avance 400, используя дейтерированный тетрахлорэтан ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) при  $103^\circ\text{C}$  и гексаметилдисилоксан (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта. Для этой цели использовали полимерные растворы, имеющие концентрации, равные 10 мас.%, по отношению к общей массе полимерного раствора.

Соотнесение сигналов проводили с помощью двумерных технологий ЯМР: HSQC (гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия) и HMBC (гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия), которые позволяют установить долговременные протон-углеродные корреляции (долговременные корреляции  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ): таким образом можно идентифицировать характеристические сигналы сочетаний между полибутадиеновым блоком, имеющим 1,4-циклическую структуру, и полибутадиеновым блоком, имеющим 1,2 структуру (см. фиг. А):



Фигура А

Более того, технология ЯМР двумерной  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSY (корреляционной спектроскопии) позволяла идентифицировать химические сдвиги протонов соседних 1,4-циклических и 1,2 звеньев (то есть места примыкания, обозначенные \*), "отличные" от звеньев, которые можно соотнести с 1,4-циклическими и 1,2 звеньями внутри соответствующих блоков. Путем перекрестного сравнения данных, полученных с помощью указанной технологии  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSY, с данными, полученными с помощью указанных выше технологий HSQC и HMBC, возможно идентифицировать сигналы, относящиеся к местам примыкания между различными звеньями.

#### ИК спектры

ИК спектры (ИК с преобразованием Фурье) регистрировали с помощью спектрофотометров Thermo Nicolet Nexus 670 и Bruker IFS 48.

ИК спектры (ИК с преобразованием Фурье) лигандов, используемых в настоящем изобретении, получали путем диспергирования анализируемых лигандов в безводном бромиде калия (KBr) (диски KBr) или в суспензии нуйола.

ИК спектры (ИК с преобразованием Фурье) комплексов кобальта, используемых в настоящем изобретении, получали путем диспергирования анализируемых комплексов кобальта в безводном бромиде калия (KBr) (диски KBr) или в суспензии нуйола.

ИК спектры (ИК с преобразованием Фурье) полимеров получали из полимерных пленок на таблетках бромида калия (KBr), причем указанные пленки получают путем осаждения раствора анализируемого полимера в горячем о-дихлорбензоле. Концентрация анализируемых полимерных растворов была равна 10 % масс., в пересчете на общую массу полимерного раствора.

#### Термический анализ (ДСК)

Термический анализ ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) для определения температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , температуры стеклования  $T_{\text{ст}}$  и температуры кристаллизации  $T_{\text{к}}$  полученных полимеров проводили, используя дифференциальный сканирующий калориметр DSC Q1000 производства TA Instruments.

Стандартный ДСК термический анализ ("дифференциальной сканирующей калориметрии" - DSC STD) предусматривает использование изотермических условий или постоянное изменение температуры во всем диапазоне измерений. При этих условиях интерпретация различных трансформаций или количественное определение некоторых способов и заключенной в них энергии часто является сложным и временами невозможным. Чтобы разрешить эти сложности, внедрили технологию дифференциальной сканирующей калориметрии с модуляцией по температуре (ДСКМТ), в которой изменение в зависимости от времени, называемое модуляцией, применяли к классическому температурному профилю. Основное различие между DSC STD и DСKМТ поэтому состоит в применении модулированного температурного профиля, наложенного на простое линейное изменение температуры с последующим непрерывным изменением относящейся к данному моменту времени скорости нагрева. Это позволяет идентифицировать и восстановить из свертки вклад в тепловой поток, обусловленный явлениями, которые относятся к изменению скорости нагрева (то есть возвратному тепловому потоку), такими как теплопроводность  $C_p$ . С помощью разницы между тепловым потоком полностью (измеренным при постоянной скорости) и возвратным тепловым потоком можно отделить вклад, обусловленный явлениями, которые не связаны с теплопроводностью (то есть невозвратным тепловым потоком).

На практике это разделение состоит из способных к различию способов типа стеклования/плавления/кристаллизации, которые происходят в пределах одинакового температурного интервала, согласно следующему уравнению:

$$dH/dt = Cp \cdot (dT/dt) + f(T, t)$$

в котором

$dH/dt$  является полным тепловым потоком,

$Cp$  является теплоемкостью,

$dT/dt$  является скоростью нагрева,

$Cp \cdot (dT/dt)$  является возвратным тепловым потоком,

$f(T, t)$  является невозвратным тепловым потоком.

По этим причинам применяли последующие термические циклы, в которых применяли дифференциальную сканирующую калориметрию с модуляцией по температуре (ДСКМТ) в течение циклов охлаждения, так чтобы можно было различить явление кристаллизации от температур(ы) стеклования  $T_{ct}$ .

Циклы повторяли, чтобы убедиться, что продукт не разлагается из-за температуры ( $T_{max} = 155^\circ\text{C}$ ).

С этой целью термический цикл, применяемый к образцам, был следующим ( $T$  = температура,  $v$  = скорость сканирования):

кондиционирование образца: нагрев от  $T = 25^\circ\text{C}$  до  $T = 155^\circ\text{C}$  при  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$  при стандартном сканировании, за которым следует профиль охлаждения от  $T = 155^\circ\text{C}$  до  $T = -130^\circ\text{C}$  при  $v = 3^\circ\text{C}/\text{мин}$  при модуляции  $\pm 0,47^\circ\text{C}$  каждые 60 секунд с помощью ДСКМТ (то есть модулированной ДСК) (1-ый цикл),

последующий нагрев от  $T = -130^\circ\text{C}$  до  $T = 155^\circ\text{C}$  при  $v = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$  (стандартное сканирование) (2-ой цикл),

выдерживание образца при  $T = 155^\circ\text{C}$  в течение 2 мин и последующее охлаждение с использованием такой же процедуры, как и в 1-ом цикле (ДСКМТ) (3-ий цикл),

завершающий нагрев от  $T = -130^\circ\text{C}$  до  $T = 155^\circ\text{C}$  с использованием такой же процедуры, как и во 2-ом цикле (стандартное сканирование) (4-ый цикл).

#### Определение молекулярной массы

Определение молекулярной массы  $Mw$  полученных полимеров проводили с помощью ГПХ (гельпроникающей хроматографии) при следующих условиях:

насос Agilent 1100,

ИК датчик Agilent 1100,

колонки PL Mixed-A,

растворитель/элюент: тетрагидрофуран (ТГФ),

скорость потока: 1 мл/мин,

температура:  $25^\circ\text{C}$ ,

вычисление молекулярной массы: метод универсальной калибровки.

Получают среднемассовую молекулярную массу  $Mw$  и коэффициент полидисперсности (КПД), соответствующий соотношению  $Mw/Mn$  ( $Mn$  -среднечисленная молекулярная масса).

#### Атомно-силовая микроскопия (ACM)

Для этой цели приготавливали тонкую пленку анализируемого стереорегулярного двухблочного полибутидацена при осаждении раствора указанного стереорегулярного двухблочного полибутидацена в хлороформе или толуоле методом ротационного отложения на кремниевый носитель.

Анализ проводили без динамического контакта (бесконтактный режим или полуkontakteный режим), используя спектральный атомно-силовой микроскоп (ACM) NTEGRA производства N-MDT. В процессе сканирования поверхности указанной тонкой пленки изменения амплитуды колебаний головки представляют топографическую информацию относительно ее поверхности (HEIGHT image). Более того, фазовые изменения колебаний головки можно использовать для различения различных типов материалов, присутствующих на поверхности указанной пленки (различных фаз материала). Например, на фиг. 19 и фиг. 20, представленных ниже в данном документе, показаны данные, полученные для стереорегулярного двухблочного полибутидацена, полученного в примере 27 (MM71).

#### Динамический механический анализ (DMA)

Динамический механический анализ (DMA) проводили с помощью реометра RMS 800 производства Rheometrics Scientific, оборудованного 8 мм пластиинами с параллельной геометрией.

Анализируемые образцы загружали в реометр и термостатировали при  $130^\circ\text{C}$  перед проведением анализом. Для каждого образца выполняли четыре последовательных развертки по частоте при  $130^\circ\text{C}$  при 100 рад/с и при 0,01 рад/с, чтобы достичь полной релаксации от нагрузки, связанной с размещением и сжатием образца между пластиинами. После этих последовательностей разверток по частоте тот же образец использовали в дополнительной последовательности разверток по частоте от 100 до 0,1 рад/с при 110, 90, 70, 50 и  $30^\circ\text{C}$ , чтобы исследовать отклик образца, связанный как с частотой, так и с температурой.

Для сравнения, кроме полибутидаценового образца, полученного в примере 19 (G1168) (1,4-цис полибутидацен (гомополимер сравнения)), образец, полученный из промышленного полибутидацена с высоким содержанием 1,4-цис, а именно Europrene NEOCIS®BR 40 (BR40), подвергали такому же анализу.

Например, на фиг. 15, представленной ниже в данном документе, показаны значения модуля упругости ( $G'$ ) для стереорегулярных двухблочных полибутидаценов из примеров 20 (MM59) и 21 (MM57) и

для образцов полибутадиена сравнения из примера 19 (G1168) и Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40).

Пример 1. Синтез  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ .

Раствор три(трет-бутил)fosфина (1,14 г, 5,6 ммоль) в этаноле (20 мл) по каплям добавляли при перемешивании в раствор безводного дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (0,293 г, 2,26 ммоль) в этаноле (30 мл). Образовывался светло-голубой осадок.

Полученную суспензию выдерживали при перемешивании при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в течение 20 ч и затем фильтровали на вакуумном фильтре. Остаток, остающийся на фильтре, сушили в вакууме, промывали пентаном ( $2 \times 15$  мл) и этанолом ( $2 \times 10$  мл) при низкой температуре ( $-50^\circ\text{C}$ ), чтобы удалить избыточные следы три(трет-бутил)fosфина и непрореагировавший дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ).

Полученный твердый остаток сушили в вакууме в течение ночи, получая 0,75 г светло-голубого твердого вещества (выход равен 62,1% в пересчете на загруженный дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )).

Элементный анализ (обнаружено (вычислено)): Co 11,09% (11,03%), Cl 13,01% (13,27%), P 11,41% (11,59%).

ИК с Фурье преобразованием (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2954 (m), 2924 (s), 2854 (m), 1465 (s), 1378 (m).

Пример 2. Синтез  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ .

Раствор ди(трет-бутил)метилfosфина (1,35 г, 8,4 ммоль) в этаноле (10 мл) добавляли в раствор безводного дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (0,37 г, 2,8 ммоль) в этаноле (25 мл). Немедленно образовывалась голубая суспензия, которую выдерживали при перемешивании при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в течение 24 ч и затем фильтровали на вакуумном фильтре.

Голубой остаток, остающийся на фильтре, промывали небольшим количеством этанола и пентана и затем сушили в вакууме, получая голубое твердое вещество, которое экстрагировали в непрерывном режиме пентаном при температуре кипения, получая твердое вещество в форме кристаллов. Указанные кристаллы образовывались непосредственно в процессе экстракции на дне колбы, используемой для данной цели, также кристаллы затем получали, удаляя раствор пентана и охлаждая его до  $-30^\circ\text{C}$ , получая 0,88 г твердого вещества в форме окрашенных в голубой цвет кристаллов (выход равен 70,3% в пересчете на загруженный дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )).

Элементный анализ (обнаружено (вычислено)): Co 13,70% (13,09%), Cl 16,30% (15,75%), P 13,50% (15,75%).

ИК с Фурье преобразованием (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2963 (s), 2949 (s), 2905 (s), 2873 (m), 1475 (s), 1396 (m), 1372 (s), 1304 (s), 1182 (w), 1127 (s), 1101 (s), 1047 (m), 1025 (m), 943 (m), 886 (s), 818 (s), 759 (m), 726 (w), 641 (m), 485 (w), 471 (w), 455 (m), 414 (w).

Пример 3. Синтез  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ .

Раствор ди(трет-бутил)циклогексилfosфина (2,0 г, 8,8 ммоль) в этаноле (20 мл) добавляли в раствор безводного дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (0,53 г, 4,1 ммоль) в этаноле (40 мл). Образовывалась голубая суспензия, которую выдерживали при перемешивании при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в течение 48 ч и затем фильтровали на вакуумном фильтре.

Голубой остаток, остающийся на фильтре, промывали небольшим количеством этанола и пентана, сушили в вакууме и затем экстрагировали в непрерывном режиме пентаном при температуре кипения, получая 1,84 г голубого микрокристаллического твердого вещества (выход равен 76,5% в пересчете на загруженный дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )).

Элементный анализ (обнаружено (вычислено)): Co 10,20% (10,05%), Cl 12,30% (12,09%), P 10,80% (10,56%).

Пример 4. Синтез  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$ .

Дициклогексил(трет-бутил)fosфин (2,0 г, 7,9 ммоль) добавляли в раствор безводного дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (0,49 г, 3,8 ммоль) в этаноле (40 мл).

Спустя несколько минут образовывался голубой раствор, который выдерживали при перемешивании при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в течение 48 ч и затем сушили в вакууме. Полученный остаток промывали этанолом ( $3 \times 10$  мл) и снова сушили в вакууме, получая 2,1 г голубого микрокристаллического твердого вещества (выход равен 86,5% в пересчете на загруженный дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )).

Элементный анализ (обнаружено (вычислено)): Co 9,10% (9,23%), Cl 11,30% (11,10%), P 9,90% (9,70%).

Пример 5. Синтез  $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ .

Суспензию 1,2-бис(дифенилfosфин)этана (2,1 г, 5 ммоль) в этаноле (50 мл) добавляли в раствор безводного дихлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ) (0,55 г, 4,2 ммоль) в этаноле (25 мл): цвет суспензии быстро изменился от темно-синего до бирюзового.

Полученную суспензию нагревали при температуре кипения с обратным холодильником в течение 3 часов, охлаждали до комнатной температуры ( $25^\circ\text{C}$ ) и затем фильтровали на вакуумном фильтре.

Остаток, остающийся на фильтре, промывали несколько раз этанолом и затем пентаном и затем сушили в вакууме при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C}$ ) в течение ночи, получая 1,96 г твердого продукта (выход равен 88% в пересчете на загруженный дихлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2$ )).

Элементный анализ (обнаружено (вычислено)): Co 11,20% (10,87%), Cl 13,25% (13,08%), P 11,30%

(11,42%).

ИК с Фурье преобразованием (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3053 (m), 1485 (m), 1435 (s), 1159 (m), 1104 (s), 998 (m), 966 (m), 744 (s), 694 (s), 546 (m), 509 (sm).

Пример 6 (ММ46). Синтез 1,4-цис полибутадиена (гомополимер сравнения).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,0 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$  (2,68 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,4 мг), полученный как описано в примере 1. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 40 мин. Полимеризацию затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутадиена, имеющего содержание 1,4-цис звеньев равное 96,8%. Дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 1(а) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

Пример 7 (ММ48). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,0 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$  (2,68 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,4 мг), полученный как описано в примере 1. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное отношение P/Co = 1,2).

Полимеризацию продолжали в течение еще 100 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 35,9/64,1). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 1 (б) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 2 показана диаграмма ДСК полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 8 (ММ49). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,0 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^i\text{Bu}_3)_2$  (2,68 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,4 мг), полученный как описано в примере 1. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 12 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изопропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 93 мин и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 54,5/45,5). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 1 (с) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 3 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 9 (ММ47). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,0 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно

0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$  (2,68 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,4 мг), полученный как описано в примере 1. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 25 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^t\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 80 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 68/32). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в таблице 1.

На фиг. 1 (d) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 4 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 5 показана диаграмма ДСК полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 10 (MM53). Синтез 1,4-цис полибутадиена (гомополимер сравнения).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,5 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$  (2,25 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный как описано в примере 2. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 40 минут. Полимеризацию затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,035 г полибутадиена, имеющего содержание 1,4-цис звеньев равное 96,9%. Дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 6 (a) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного полибутадиена.

На фиг. 7 показана диаграмма ДСК полученного полибутадиена.

Пример 11 (MM54). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$  (2,25 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный как описано в примере 2. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 12 минут, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^t\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 93 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 39,4/60,6). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в таблице 1.

На фиг. 8 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 12 (G1173). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$  (2,25 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный как описано в примере 2. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 25 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^t\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 30 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок по-

либутидиена с 1,4-цис структурой и блок полибутидиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 48/52). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена указаны в табл. 1.

На фиг. 6 (б) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена.

На фиг. 9 показана диаграмма ДСК полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена.

Пример 13 (ММ64). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутидиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$  (2,25 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 4,5 мг), полученный как описано в примере 2. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 25 минут, после чего добавляли раствор в толуоле метилдифенилфосфина ( $\text{PMcPh}_2$ ) (0,48 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,4 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 360 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутидиена, содержащего блок полибутидиена с 1,4-цис структурой и блок полибутидиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 45,4/54,6). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена указаны в табл. 1.

Пример 14 (ММ50). Синтез 1,4-цис полибутидиена (гомополимер сравнения).

2 мл 1,3-бутидиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$  (3,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 6,4 мг), полученный как описано в примере 4. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 180 мин. Полимеризацию затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г полибутидиена, имеющего содержание 1,4-цис звеньев равное 97,1%. Дополнительные характеристики способа и полученного полибутидиена указаны в табл. 1.

На фиг. 6 (с) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного полибутидиена.

Пример 15 (ММ60). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутидиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$  (3,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 6,4 мг), полученный как описано в примере 4. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 минут, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^t\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали еще в течение 10 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутидиена, содержащего блок полибутидиена с 1,4-цис структурой и блок полибутидиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 26,7/73,3). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена указаны в табл. 1.

На фиг. 6 (д) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутидиена.

Пример 16 (G1174). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутидиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$  (3,2 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 6,4 мг), полученный как описано в примере 4. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 25 мин, после чего добавляли раствор в

толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^{\text{i}}\text{PrPh}_2$ ) ( $0,55 \text{ мл}$ ,  $1,2 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $2,7 \text{ мг}$ , молярное соотношение  $\text{P}/\text{Co} = 1,2$ ). Полимеризацию продолжали в течение еще  $25 \text{ мин}$  и затем останавливали, добавляя  $2 \text{ мл}$  метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя  $40 \text{ мл}$  раствора метанола, содержащего  $4\%$  антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая  $1,4 \text{ г}$  стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с  $1,4$ -цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической  $1,2$  структурой (молярное соотношение  $58,7/41,3$ ). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 10 (а) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 17 (ММ65). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с  $1,4$ -цис/синдиотактической  $1,2$  структурой (по изобретению).

$2 \text{ мл}$   $1,3$ -бутадиена, что равно примерно  $1,4 \text{ г}$ , конденсировали при низкой температуре ( $-20^\circ\text{C}$ ) в  $25 \text{ мл}$  пробирке. Затем добавляли  $6,5 \text{ мл}$  толуола и температуру полученного раствора доводили до  $20^\circ\text{C}$ . Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле ( $6,3 \text{ мл}$ ,  $1 \times 10^{-2} \text{ моль}$ , что равно примерно  $0,58 \text{ г}$ ) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2'\text{Bu})_2$  ( $3,2 \text{ мл}$  раствора в толуоле с концентрацией  $2 \text{ мг}/\text{мл}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $6,4 \text{ мг}$ ), полученный как описано в примере 4. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при  $20^\circ\text{C}$  в течение  $5 \text{ мин}$ , после чего добавляли раствор в толуоле метилдифенилфосфина ( $\text{PMePh}_2$ ) ( $0,48 \text{ мл}$ ,  $1,2 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $2,4 \text{ мг}$ , молярное соотношение  $\text{P}/\text{Co} = 1,2$ ). Полимеризацию продолжали в течение еще  $247 \text{ мин}$  и затем останавливали, добавляя  $2 \text{ мл}$  метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя  $40 \text{ мл}$  раствора метанола, содержащего  $4\%$  антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая  $1,4 \text{ г}$  стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с  $1,4$ -цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической  $1,2$  структурой (молярное соотношение  $28,4/71,6$ ). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 10 (б) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 18 (ММ66). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с  $1,4$ -цис/синдиотактической  $1,2$  структурой (по изобретению).

$2 \text{ мл}$   $1,3$ -бутадиена, что равно примерно  $1,4 \text{ г}$ , конденсировали при низкой температуре ( $-20^\circ\text{C}$ ) в  $25 \text{ мл}$  пробирке. Затем добавляли  $6,5 \text{ мл}$  толуола и температуру полученного раствора доводили до  $20^\circ\text{C}$ . Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле ( $6,3 \text{ мл}$ ,  $1 \times 10^{-2} \text{ моль}$ , что равно примерно  $0,58 \text{ г}$ ) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2'\text{Bu})_2$  ( $3,2 \text{ мл}$  раствора в толуоле с концентрацией  $2 \text{ мг}/\text{мл}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $6,4 \text{ мг}$ ), полученный как описано в примере 4. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при  $20^\circ\text{C}$  в течение  $25 \text{ минут}$ , после чего добавляли раствор в толуоле метилдифенилфосфина ( $\text{PMePh}_2$ ) ( $0,48 \text{ мл}$ ,  $1,2 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $2,4 \text{ мг}$ , молярное соотношение  $\text{P}/\text{Co} = 1,2$ ). Полимеризацию продолжали в течение еще  $227 \text{ мин}$  и затем останавливали, добавляя  $2 \text{ мл}$  метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя  $40 \text{ мл}$  раствора метанола, содержащего  $4\%$  антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая  $1,4 \text{ г}$  стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с  $1,4$ -цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической  $1,2$  структурой (молярное соотношение  $75/25$ ). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 10 (с) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 19 (G1168). Синтез  $1,4$ -цис полибутадиена (гомополимер сравнения).

$2 \text{ мл}$   $1,3$ -бутадиена, что равно примерно  $1,4 \text{ г}$ , конденсировали при низкой температуре ( $-20^\circ\text{C}$ ) в  $25 \text{ мл}$  пробирке. Затем добавляли  $6,5 \text{ мл}$  толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до  $20^\circ\text{C}$ . Затем добавляли раствор метилалюмоксана (МАО) в толуоле ( $6,3 \text{ мл}$ ,  $1 \times 10^{-2} \text{ моль}$ , что равно примерно  $0,58 \text{ г}$ ) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2'\text{Bu})_2$  ( $2,9 \text{ мл}$  раствора в толуоле с концентрацией  $2 \text{ мг}/\text{мл}$ ,  $1 \times 10^{-5} \text{ моль}$ , что равно примерно  $5,9 \text{ мг}$ ), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при  $20^\circ\text{C}$  в течение  $200 \text{ мин}$ . Полимеризацию затем останавливали, добавляя  $2 \text{ мл}$  метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя  $40 \text{ мл}$  раствора метанола, содержащего  $4\%$  антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая  $1,4 \text{ г}$  полибутадиена, имеющего содержание  $1,4$ -цис звеньев равное  $97\%$ . Дополнительные характеристики способа и полученного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 15 показан модуль упругости (С) полученного полибутадиена.

На фиг. 16 показана диаграмма ДСК полученного полибутадиена.

Пример 20 (ММ59). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с  $1,4$ -цис/синдиотак-

тической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$  (2,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,9 мг), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 5 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изопропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали еще в течение 10 мин и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 31,4/68,6). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 13 (а) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 14 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 15 показан модуль упругости (С) полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 21 (MM57). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$  (2,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,9 мг), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 25 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 80 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты.

Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 62,5/37,5). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 15 показан модуль упругости (С) полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 10 (d) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 11 показана диаграмма ДСК полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 22 (MM58). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$  (2,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,9 мг), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 45 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 60 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 85,1/14,9). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 13 (b) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 12 показана диаграмма ДСК полученного стереорегулярного двухблочного полибутидена.

Пример 23 (ММ68). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^3\text{Bu}_2)_2$  (2,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,9 мг), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20° в течение 5 мин, после чего добавляли раствор в толуоле метилдифенилфосфина ( $\text{PMePh}_2$ ) (0,48 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,4 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 145 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутидена, содержащего блок полибутидена с 1,4-цис структурой и блок полибутидена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 33,9/66,1). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутидена указаны в табл. 1.

На фиг. 13 (c) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутидена.

Пример 24 (ММ69). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 6,5 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^3\text{Bu}_2)_2$  (2,9 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,9 мг), полученный как описано в примере 3. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 20 мин, после чего добавляли раствор в толуоле метилдифенилфосфина ( $\text{PMePh}_2$ ) (0,48 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,4 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 130 минут и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутидена, содержащего блок полибутидена с 1,4-цис структурой и блок полибутидена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 84/16). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутидена указаны в табл. 1.

На фиг. 13 (d) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутидена.

Пример 25 (ММ67). Синтез 1,4-цис полибутидена (гомополимер сравнения).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7 мл толуола и температуру полученного таким образом раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$  (2,65 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,3 мг), полученный как описано в примере 5. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 120 мин. Полимеризацию затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 0,765 г полибутидена, имеющего содержание 1,4-цис звеньев равное 97,2%. Дополнительные характеристики способа и полученного полибутидена указаны в табл. 1.

На фиг. 17 (a) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного полибутидена.

Пример 26 (ММ70). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутидена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюмоксана (MAO) в толуоле (6,3 мл,  $1\times10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$  (2,65 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,3 мг), полученный как описано в примере 5. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 12 минут, после чего добавляли раствор в толуоле изопропил-дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2\times10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение P/Co = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 138 мин и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем

коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 35,9/64,1). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 17 (b) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Пример 27 (ММ71). Синтез стереорегулярного двухблочного полибутадиена с 1,4-цис/синдиотактической 1,2 структурой (по изобретению).

2 мл 1,3-бутадиена, что равно примерно 1,4 г, конденсировали при низкой температуре (-20°C) в 25 мл пробирке. Затем добавляли 7 мл толуола и температуру полученного раствора доводили до 20°C. Затем добавляли раствор метилалюминоксана (МАО) в толуоле (6,3 мл,  $1 \times 10^{-2}$  моль, что равно примерно 0,58 г) и потом добавляли комплекс  $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$  (2,65 мл раствора в толуоле с концентрацией 2 мг/мл,  $1 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 5,3 мг), полученный как описано в примере 5. Всю смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой при 20°C в течение 30 мин, после чего добавляли раствор в толуоле (изо-пропил)дифенилфосфина ( $\text{P}^i\text{PrPh}_2$ ) (0,55 мл,  $1,2 \times 10^{-5}$  моль, что равно примерно 2,7 мг, молярное соотношение Р/Со = 1,2). Полимеризацию продолжали в течение еще 120 мин и затем останавливали, добавляя 2 мл метанола, содержащего несколько капель соляной кислоты. Полученный полимер затем коагулировали, добавляя 40 мл раствора метанола, содержащего 4% антиоксиданта Irganox® 1076 (Ciba), получая 1,4 г стереорегулярного двухблочного полибутадиена, содержащего блок полибутадиена с 1,4-цис структурой и блок полибутадиена с синдиотактической 1,2 структурой (молярное соотношение 55,5/44,5). Дополнительные характеристики способа и полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена указаны в табл. 1.

На фиг. 17 (c) показан спектр ИК с Фурье преобразованием полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 18 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

На фиг. 19 и фиг. 20 показаны амплитудное изображение и фазовое изображение, полученное методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) полученного стереорегулярного двухблочного полибутадиена.

Таблица 1. Полимеризация 1,3 бутадиена с каталитическими системами, содержащими комплексы кобальта, включающие по меньшей мере один фосфиновый лиганд, выбранный из стерически затрудненных фосфинов или бидентатных фосфинов с ароматическими фосфинами

Пример	T, °C	Время, мин	Выход, г	Конверсия, %	1,4 цис/1,2 молярн соотношение	(rr) <sup>(b)</sup>	T <sub>пп</sub> <sup>(c)</sup> , °C	T <sub>к</sub> <sup>(d)</sup> , °C	T <sub>ст</sub> <sup>(e)</sup> , °C	Mw, г/моль	Mw/Mn
6 (ММ46)	20	40	1,04	74	96,8 <sup>(a)</sup>	-	-11,1	-33,5	-108,0	220000	1,9
7 (ММ48)	20	105	1,4	100	35,9/ 64,1	72,7	-12,8 <sup>(cs)</sup> 121,9 <sup>(ch)</sup>	-42,4 <sup>(ds)</sup> 93,2 <sup>(dh)</sup>	-107 <sup>(es)</sup> -15,8 <sup>(eh)</sup>	187000	2,1
8 (ММ49)	20	105	1,4	100	54,5/ 45,5	69,2	-14,9 116,1	-47,6 <sup>(ds)</sup> 90,1 <sup>(dh)</sup>	-107,5 <sup>(es)</sup> -20,2 <sup>(eh)</sup>	125000	2,3
9 (ММ47)	20	105	1,4	100	68/32	68,5	-16,5 <sup>(cs)</sup> 112,5 <sup>(ch)</sup>	-56,5 <sup>(ds)</sup> 86,3 <sup>(dh)</sup>	106,8 <sup>(es)</sup> -19,8 <sup>(eh)</sup>	130500	2,4
10 (ММ53)	20	40	1,035	73,9	96,9 <sup>(a)</sup>	-	-14,7	-38,4	-109	300500	2,2
11 (ММ54)	20	105	1,4	100	39,4/ 60,6	70,9	-13,1 <sup>(cs)</sup> 113,8 <sup>(ch)</sup>	-45,8 <sup>(ds)</sup> 99,8 <sup>(dh)</sup>	-108,0 <sup>(es)</sup> -17,8 <sup>(eh)</sup>	226800	2,3
12 (G1173)	20	55	1,4	100	48/52	68,5	-10,7 107,0	-50,0 <sup>(ds)</sup> 77,1 <sup>(dh)</sup>	-108,2 <sup>(es)</sup> -19,6 <sup>(eh)</sup>	230000	2,2
13 (ММ64)	20	385	1,4	100	45,4/ 54,6	17,9	-14,1 <sup>(cs)</sup> H/O <sup>(ch)</sup>	-37,2 <sup>(ds)</sup> H/O <sup>(dh)</sup>	-107,6 <sup>(es)</sup> -23,9 <sup>(eh)</sup>	215500	2,3
14 (ММ50)	20	180	1,4	100	97,1	-	-10,6	-29,9	-110	170000	1,9
15 (ММ60)	20	15	1,4	100	26,7/ 73,3	74,7	-11,8 <sup>(cs)</sup> 126,5 <sup>(ch)</sup>	-32,1 <sup>(ds)</sup> 110,4 <sup>(dh)</sup>	-106,8 <sup>(es)</sup> -16,8 <sup>(eh)</sup>	157000	2,1
16 (G1174)	20	50	1,4	100	58,7/ 41,3	72,9	-12,7 <sup>(cs)</sup> 118,4 <sup>(ch)</sup>	-35,3 <sup>(ds)</sup> 103,5 <sup>(dh)</sup>	-107,0 <sup>(es)</sup> -15,4 <sup>(eh)</sup>	152000	2,0

17 (MM65)	20	252	1,4	100	28,4/ 71,6	18,7	-12,5 <sup>(cs)</sup> H/O <sup>(ch)</sup>	-34,8 <sup>(ds)</sup> H/O <sup>(dh)</sup>	H/O <sup>(es)</sup> H/O <sup>(eh)</sup>	165000	2,0
18 (MM66)	20	252	1,4	100	75/25	20,3	-13,0 <sup>(cs)</sup> H/O <sup>(ch)</sup>	-37,0 <sup>(ds)</sup> H/O <sup>(dh)</sup>	-108,9 <sup>(es)</sup> -23,9 <sup>(eh)</sup>	160000	1,9
19 (G1168)	20	200	1,4	100	97	-	-8,2	-32,8	-109,5	145700	2,2
20 (MM59)	20	15	1,4	100	31,4/ 68,6	73,9	-9,4 <sup>(cs)</sup> 122,1 <sup>(ch)</sup>	-32,6 <sup>(ds)</sup> 105,3 <sup>(dh)</sup>	-107,9 <sup>(es)</sup> -16,4 <sup>(eh)</sup>	139500	2,1
21 (MM57)	20	105	1,4	100	62,5/ 37,5	71,8	-12,6 <sup>(cs)</sup> 115,9 <sup>(ch)</sup>	-41,2 <sup>(ds)</sup> 99,8 <sup>(dh)</sup>	-108,5 <sup>(es)</sup> -18,6 <sup>(eh)</sup>	137000	2,0
22 (MM58)	20	105	1,4	100	85,1/ 14,9	70,3	-14,8 <sup>(cs)</sup> 112,0 <sup>(ch)</sup>	-49,3 <sup>(ds)</sup> 86,0 <sup>(dh)</sup>	-109,0 <sup>(es)</sup> -19,3 <sup>(eh)</sup>	150000	2,1
23 (MM68)	20	150	1,4	100	33,9/ 66,1	20,1	-10,6 <sup>(cs)</sup> H/O <sup>(ch)</sup>	-31,5 <sup>(ds)</sup> H/O <sup>(dh)</sup>	-108,4 <sup>(es)</sup> -22,7 <sup>(eh)</sup>	160000	2,2
24 (MM69)	20	150	1,4	100	84/16	19,5	-10,3 <sup>(cs)</sup> H/O <sup>(ch)</sup>	-30,8 <sup>(ds)</sup> H/O <sup>(dh)</sup>	-108,7 <sup>(es)</sup> -23,3 <sup>(eh)</sup>	165000	2,0
25 (MM67)	20	120	0,765	54,6	97,2	-	-8,8	-28,7	-111,0	350000	1,8
26 (MM70)	20	150	1,4	100	35,9/ 64,1	76,4	-9,5 <sup>(cs)</sup> 130,8 <sup>(ch)</sup>	-29,8 <sup>(ds)</sup> 114,6 <sup>(dh)</sup>	-110,2 <sup>(es)</sup> -14,1 <sup>(eh)</sup>	330000	1,9
27 (MM71)	20	150	1,4	100	55,5/ 44,5	75,7	-9,4 <sup>(cs)</sup> 129,3 <sup>(ch)</sup>	-29,5 <sup>(ds)</sup> 114,1 <sup>(dh)</sup>	-110,8 <sup>(es)</sup> -14,8 <sup>(eh)</sup>	328000	2,1

(a): % 1,4-цис

(b): содержание синдиотактических триад [(rr)%] в блоке полибутадиена, имеющем 1,2 синдиотактическую структуру, по данным ЯМР анализа

(c): температура плавления

(d): температура кристаллизации

(e): температура стеклования

(cs): температура плавления полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру

(ch): температура плавления полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру

(ds): температура кристаллизации полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру

(dh): температура кристаллизации полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру

(es): температура стеклования полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру

(eh): температура стеклования полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру

н/o: не определено

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен, состоящий из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру, имеющий следующую формулу (I):

$$\text{PB}_1\text{-PB}_2 \text{ (I)}$$

в которой PB<sub>1</sub> соответствует полибутадиеновому блоку, имеющему 1,4-цис структуру, PB<sub>2</sub> соответствует полибутадиеновому блоку, имеющему 1,2 синдиотактическую структуру, имеющий содержание 1,4-транс звеньев менее 3 мол. %,

в котором два блока соединены друг с другом посредством одного места соединения.

2. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по п.1, который имеет следующие характеристики:

при инфракрасном анализе (ИК с Фурье преобразованием) полосы, характерные для 1,4-цис и 1,2 звеньев, имеют максимумы при 737  $\text{cm}^{-1}$  и при 911  $\text{cm}^{-1}$  соответственно,

при анализе методом ЯМР <sup>13</sup>C сигналы, характерные для соединений полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего 1,2 структуру, находятся при 30,7 м.д. (млн долей), при 25,5 м.д. и при 41,6 м.д.

3. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по п.1 или 2, в котором

блок, имеющий 1,4-цис структуру, имеет температуру стеклования T<sub>ct</sub>, меньшую или равную -100°C, температуру плавления T<sub>pl</sub>, меньшую или равную -2°C, и температуру кристаллизации T<sub>k</sub>, меньшую или равную -25°C,

блок, имеющий 1,2 синдиотактическую структуру, имеет температуру стеклования T<sub>ct</sub>, меньшую или равную -10°C, температуру плавления T<sub>pl</sub>, большую или равную 70°C, и температуру кристаллизации T<sub>k</sub>, большую или равную 55°C.

4. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по любому из предшествующих пунктов, который имеет индекс полидисперсности (ИПД), соответствующий соотношению Mw/Mn (Mw = среднемассовая молекулярная масса, Mn = среднечисленная молекулярная масса) от 1,9 до 2,2.

5. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по любому из предшествующих пунктов, где полибутадиеновый блок, имеющий 1,4-цис структуру, является аморфным при комнатной температуре в исходном состоянии, не подверженном нагрузке, и имеет содержание 1,4-цис звеньев, большее или равное 96 мол.% в пересчете на общее молярное количество бутадиеновых звеньев, присутствующих в указанном полибутадиеновом блоке, имеющем 1,4-цис структуру.

6. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по любому из предшествующих пунктов, где полибутадиеновый блок, имеющий синдиотактическую 1,2 структуру, имеет содержание синдиотактических триад [(rr)%], большее или равное 15%.

7. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по любому из предшествующих пунктов, где молярное соотношение 1,4-цис/1,2 звеньев составляет от 15:85 до 80:20.

8. Стереорегулярный двухблочный полибутадиен по любому из предшествующих пунктов, который имеет среднемассовую молекулярную массу M<sub>w</sub> от 100000 до 800000 г/моль.

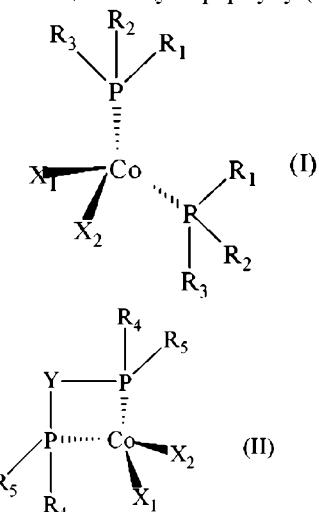
9. Способ получения стереорегулярного двухблочного полибутадиена по любому из предшествующих пунктов, включающий

осуществление стереоспецифической полимеризации всего количества 1,3-бутадиена в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, для получения полибутадиена с живой 1,4-цис структурой, с последующим добавлением по меньшей мере одного монодентатного ароматического фосфина и дополнительного количества 1,3-бутадиена, и продолжение указанной стереоспецифической полимеризации; или

осуществление стереоспецифической полимеризации части количества 1,3-бутадиена в присутствии каталитической системы, содержащей по меньшей мере один комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, для получения полибутадиена с живой 1,4-цис структурой, с последующим добавлением по меньшей мере одного монодентатного ароматического фосфина, и продолжение указанной стереоспецифической полимеризации,

причем стереоспецифическую полимеризацию продолжают с получением указанного стереорегулярного двухблочного полибутадиена, состоящего из полибутадиенового блока, имеющего 1,4-цис структуру, и полибутадиенового блока, имеющего 1,2 синдиотактическую структуру.

10. Способ по п.9, в котором указанный комплекс кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандом, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, выбирают из комплексов кобальта, имеющих общую формулу (I) или (II)



в которой R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, одинаковые или различные, выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> циклоалкильных групп,

R<sub>3</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> циклоалкильных групп,

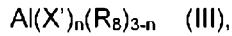
R<sub>4</sub> и R<sub>5</sub>, одинаковые или различные, выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> циклоалкильных групп, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> арильных групп, предпочтительно выбраны из метила, этила, н-пропила, изопропила, трет-бутила, цикlopентила, циклогексила, фенила,

Y представляет собой двухвалентную группу -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, в которой n является целым числом от 1 до 5; или двухвалентную группу -NR<sub>6</sub>-, где R<sub>6</sub> представляет собой атом водорода или линейную или разветвленную C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильную группу, предпочтительно является атомом водорода; или двухвалентную группу -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, где R' представляет собой арильную группу, возможно замещенную;

X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>, одинаковые или различные, представляют собой атом галогена; или выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, групп -OCOR<sub>7</sub> или групп -OR<sub>7</sub>, где R<sub>7</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп.

11. Способ по п.9 или 10, в котором указанная каталитическая система содержит по меньшей мере один сокатализатор, выбранный из органических соединений элемента M', отличного от углерода, выбранного из элементов групп 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов.

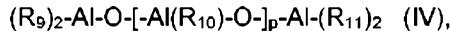
12. Способ по п.11, в котором указанный сокатализатор выбран из алкилпроизводных алюминия, имеющих общую формулу (III)



в которой X' представляет собой атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор, R<sub>8</sub> выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия, и n является

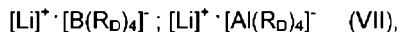
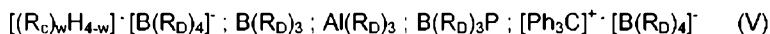
целым числом от 0 до 2.

13. Способ по п.11, в котором указанный сокатализатор выбран из органических кислородсодержащих соединений элемента M', отличного от углерода, принадлежащего к группам 13 или 14 Периодической таблицы элементов, предпочтительно из алюмоксанов, имеющих общую формулу (IV)



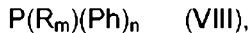
в которой R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> и R<sub>11</sub>, одинаковые или различные, представляют собой атом водорода, атом галогена, такой как хлор, бром, йод, фтор; или выбраны из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> алкильных групп, циклоалкильных групп, арильных групп, причем указанные группы возможно замещены одним или более атомами кремния или германия, и р является целым числом от 0 до 1000.

14. Способ по п.11, в котором указанный сокатализатор выбран из металлоорганических соединений или смесей металлоорганических соединений элемента M', отличного от углерода, способных реагировать с комплексом кобальта по меньшей мере с одним фосфиновым лигандром, выбранным из стерически затрудненных алифатических фосфинов или бидентатных фосфинов, определенных в п.10, извлекая из него моно- или поливалентный анион с образованием, с одной стороны, по меньшей мере одного нейтрального соединения и, с другой стороны, ионного соединения, состоящего из катиона, содержащего металл (Co), координированный с лигандром, и не координирующего органического аниона, содержащего металл M', в котором отрицательный заряд делокализован на структуре с многими центрами, таких как органические соединения алюминия и, в особенности, бора, которые представлены следующими общими формулами (V), (VI) или (VII):



в которых w является целым числом от 0 до 3, каждая группа R<sub>c</sub> независимо представляет собой алкильную группу или арильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и каждая группа R<sub>D</sub> независимо представляет собой арильную группу, частично или полностью, предпочтительно полностью, фторированную, содержащую от 6 до 20 атомов углерода, Р представляет собой пиррольный радикал, возможно замещенный.

15. Способ по любому из пп.9-14, в котором указанный монодентатный ароматический фосфин выбран из ароматических фосфинов, имеющих общую формулу (VIII)



в которой R выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> алкильных групп, C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> циклоалкильных групп, возможно замещенных, аллильных групп, фенила, возможно замещенного,

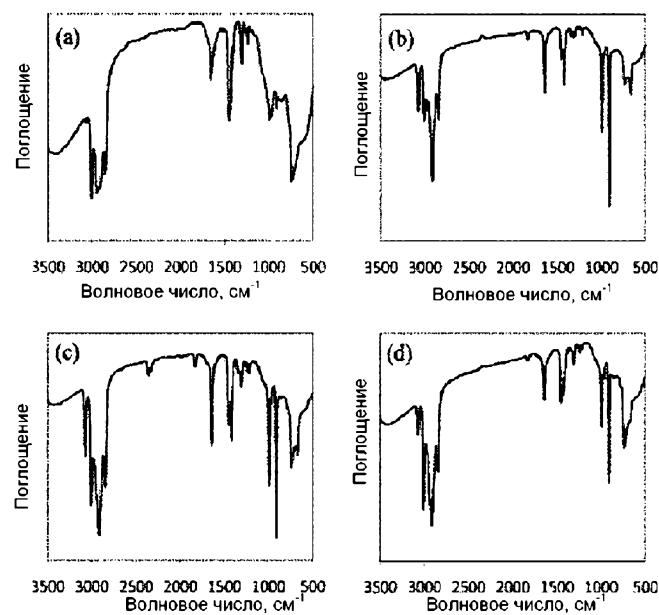
Ph является фенилом, возможно замещенным,

m и n, отличные друг от друга, представляют собой 1 или 2, причем m + n = 3.

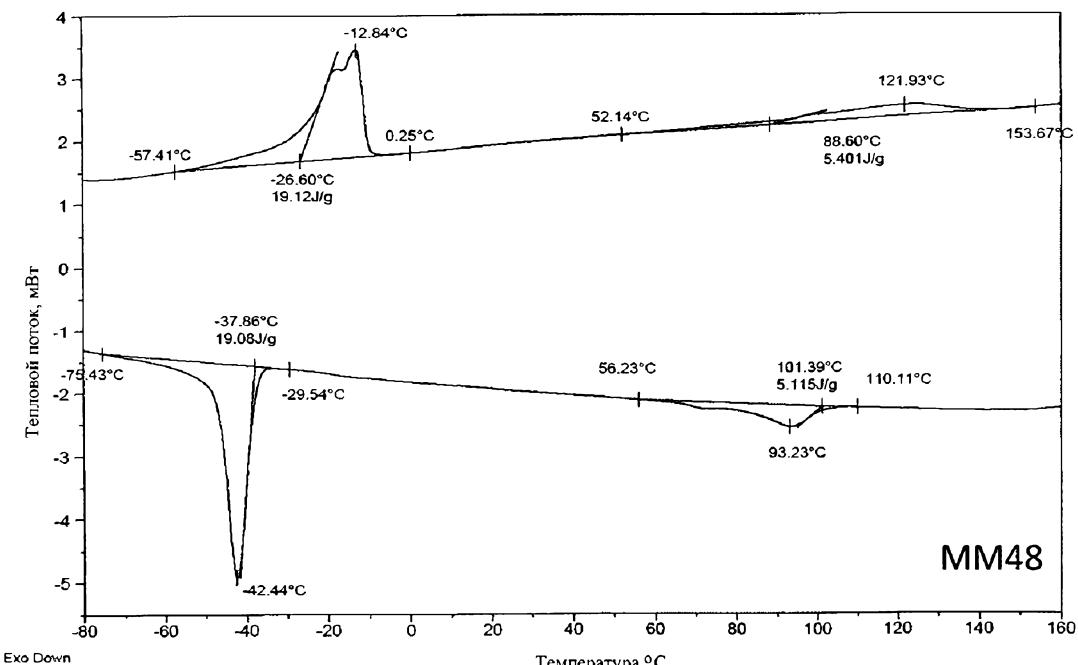
16. Способ по любому из пп.9-15, где указанный способ проводят в присутствии инертного органического растворителя, выбранного из насыщенных алифатических углеводородов, таких как бутан, пентан, гексан, гептан или их смесей; насыщенных циклоалифатических углеводородов, таких как цикlopентан, циклогексан или их смесей;monoолефинов, таких как, например, 1-бутен, 2-бутен или их смеси; ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксиол или их смесей; галогенированных углеводородов, таких как метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол, хлортолуол или их смесей.

17. Способ по п.16, в котором концентрация 1,3-бутадиена, подлежащего полимеризации, в указанном инертном органическом растворителе составляет от 5 до 50 мас.% в пересчете на общую массу смеси 1,3-бутадиена и инертного органического растворителя.

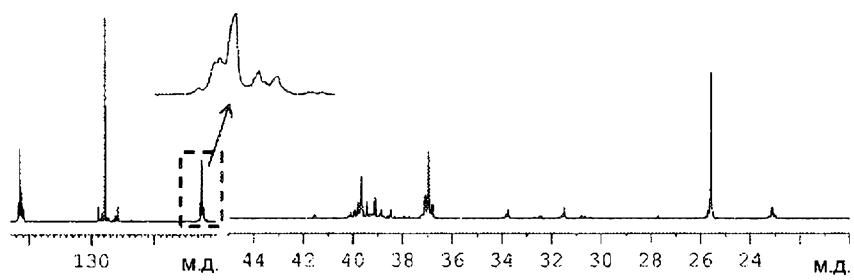
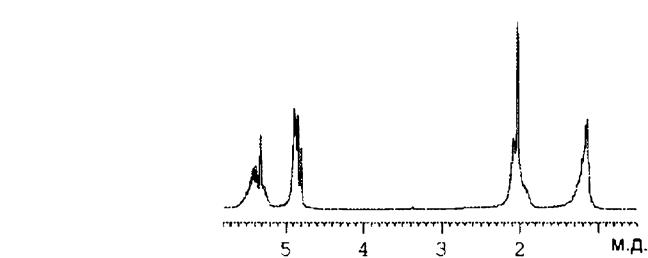
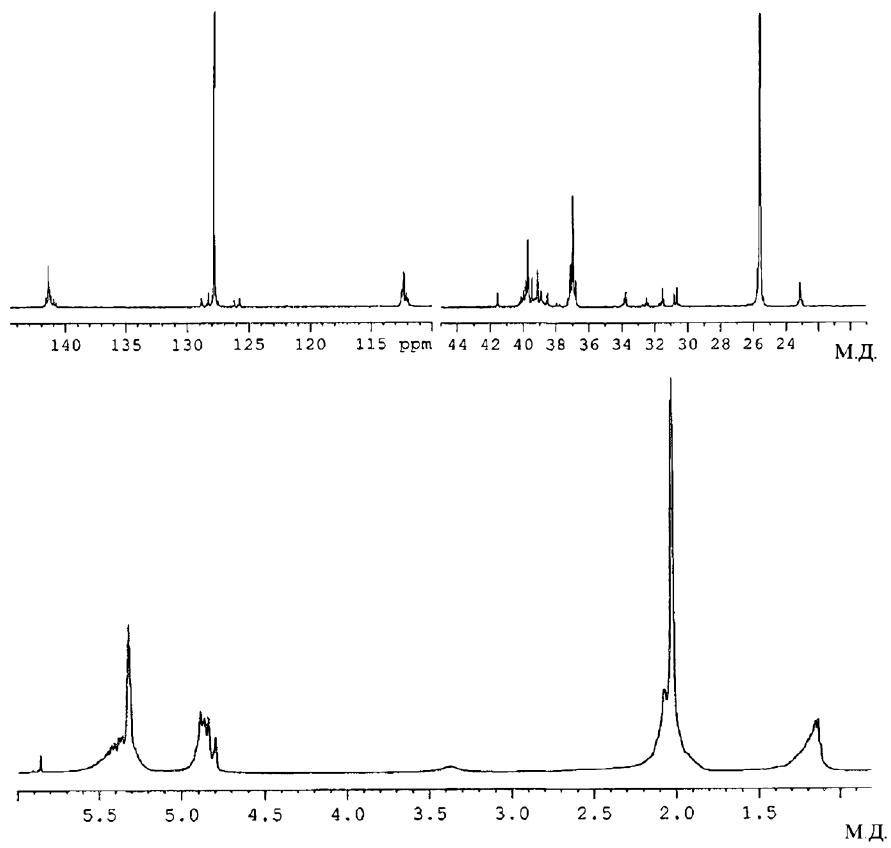
18. Способ по любому из пп.9-17, который проводят при температуре от -70 до 120°C.



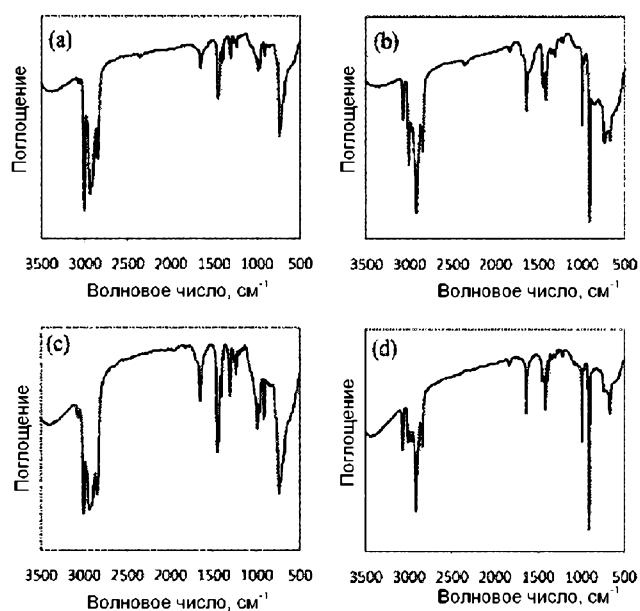
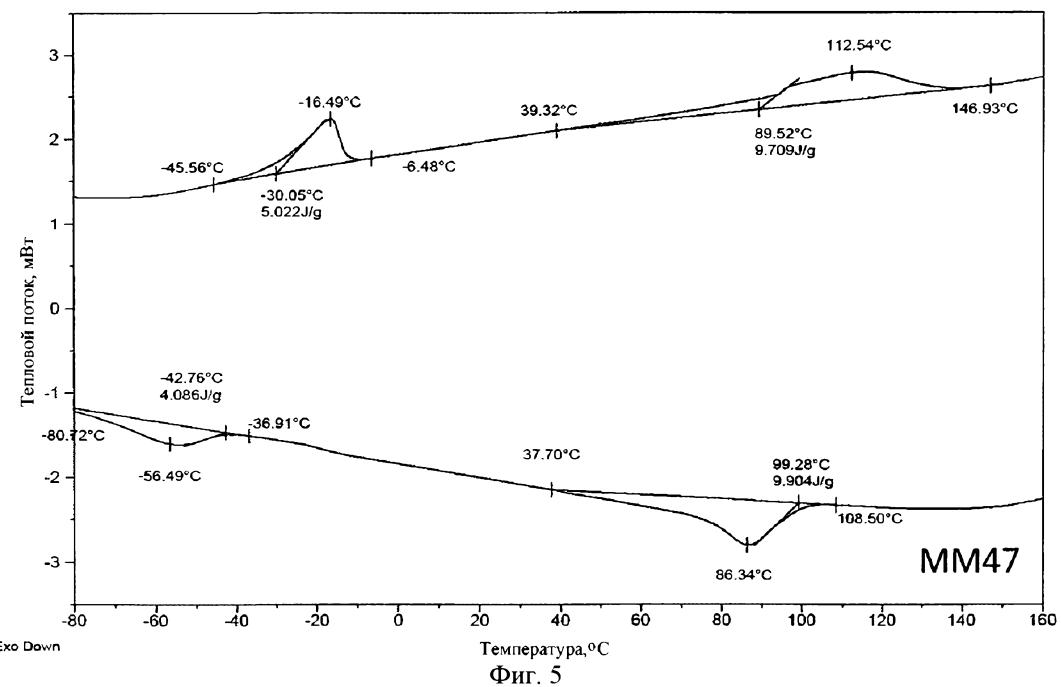
Фиг. 1

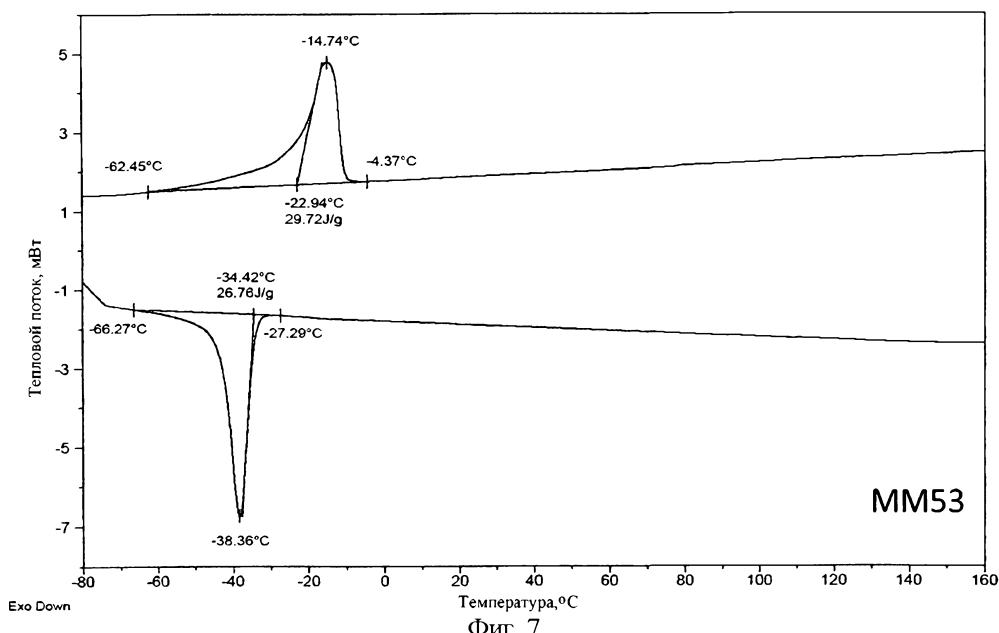


Фиг. 2

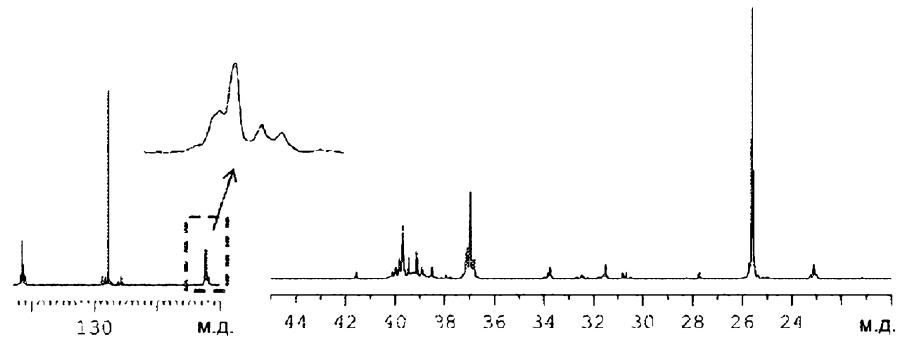
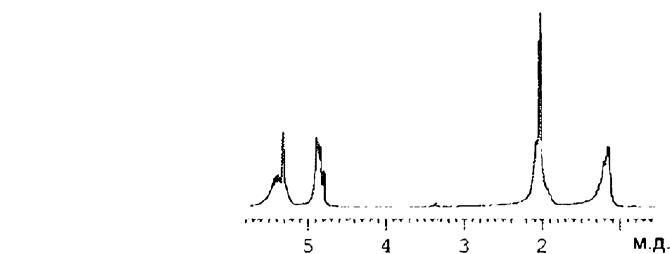


Фиг. 4

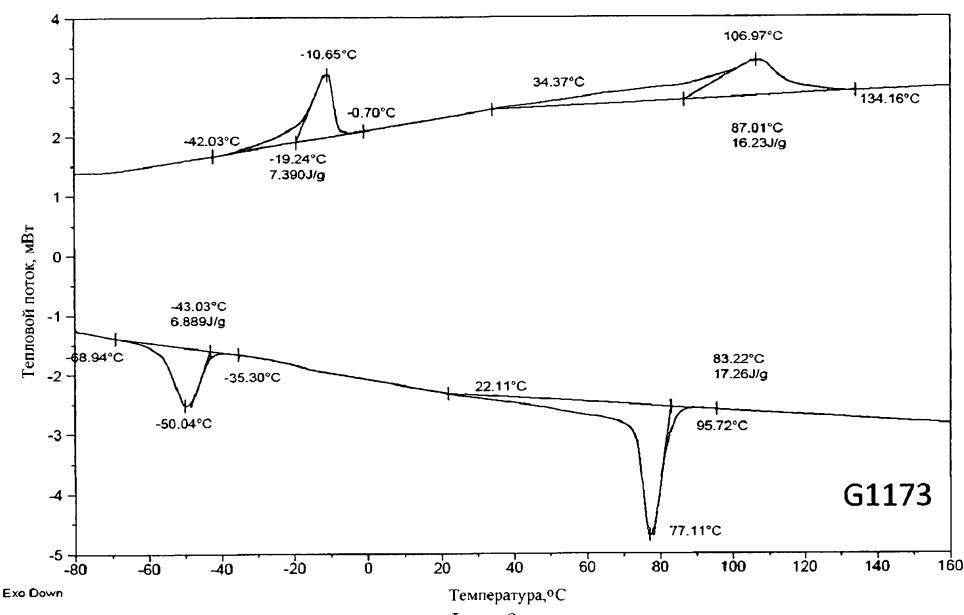




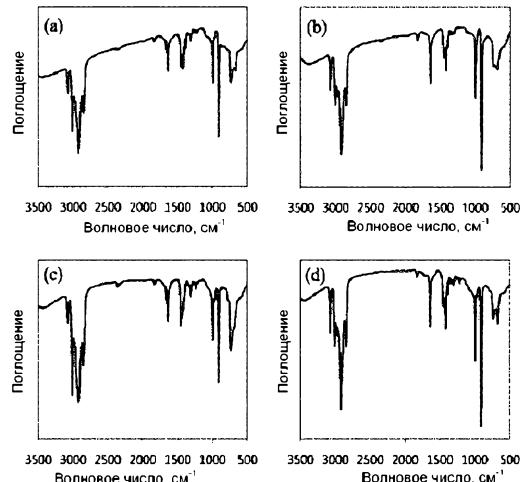
ФИГ. 7



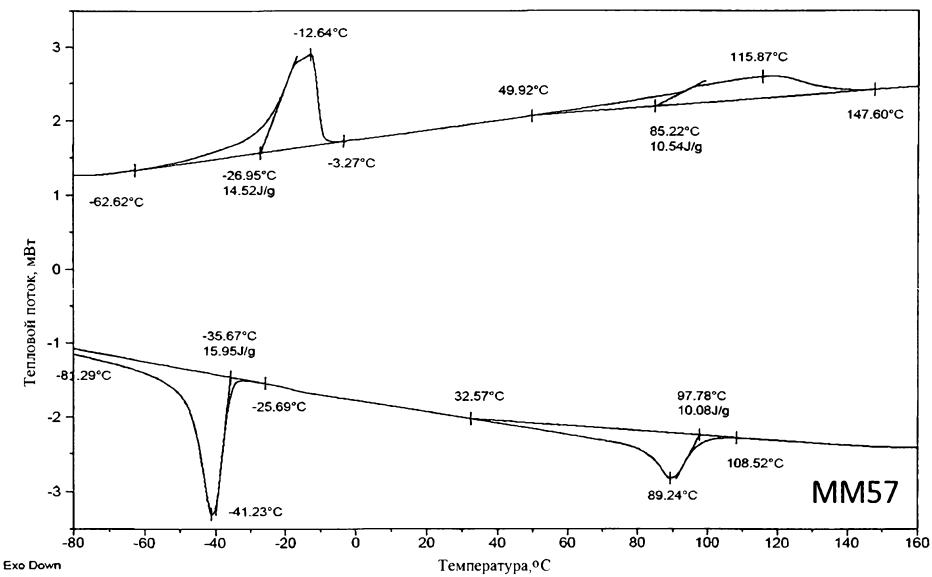
ФИГ. 8



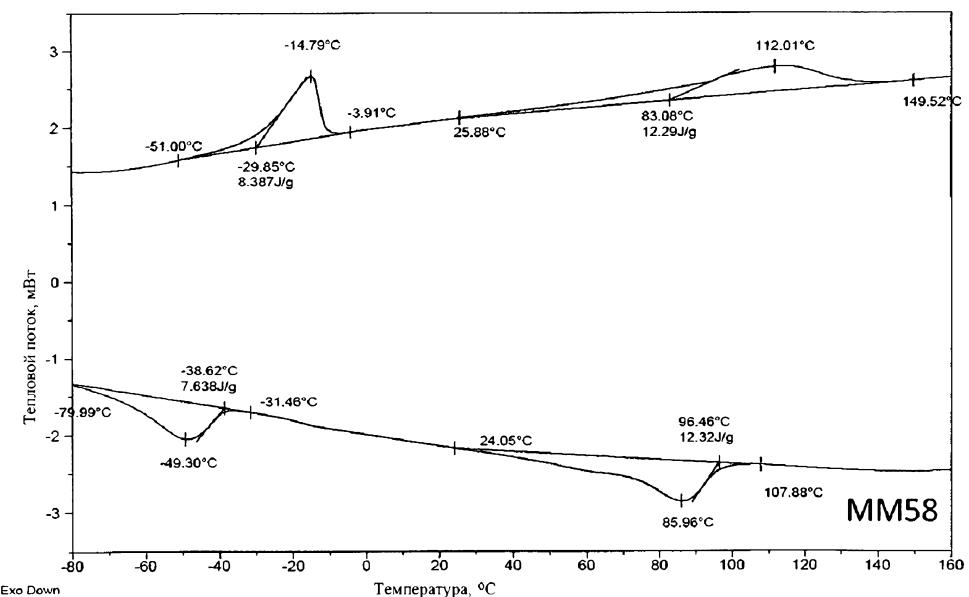
ФИГ. 9



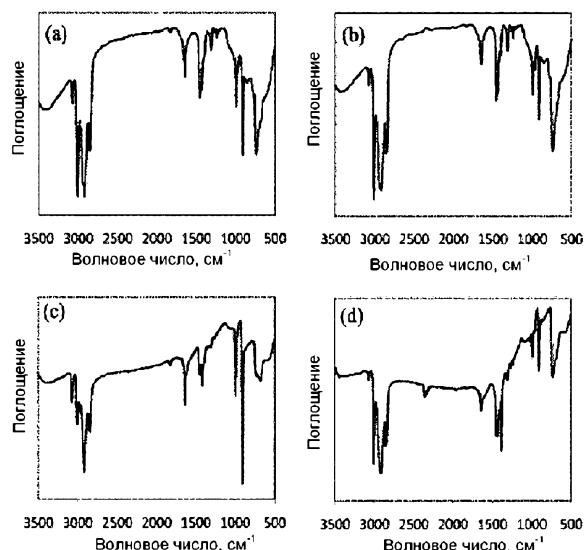
ФИГ. 10



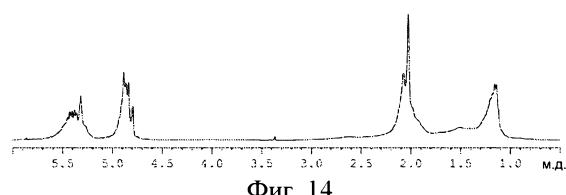
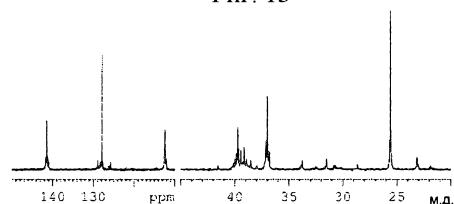
ФИГ. 11



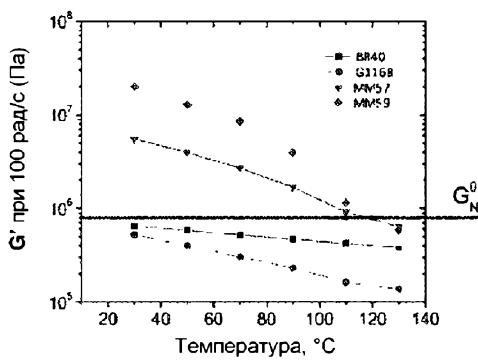
Фиг. 12



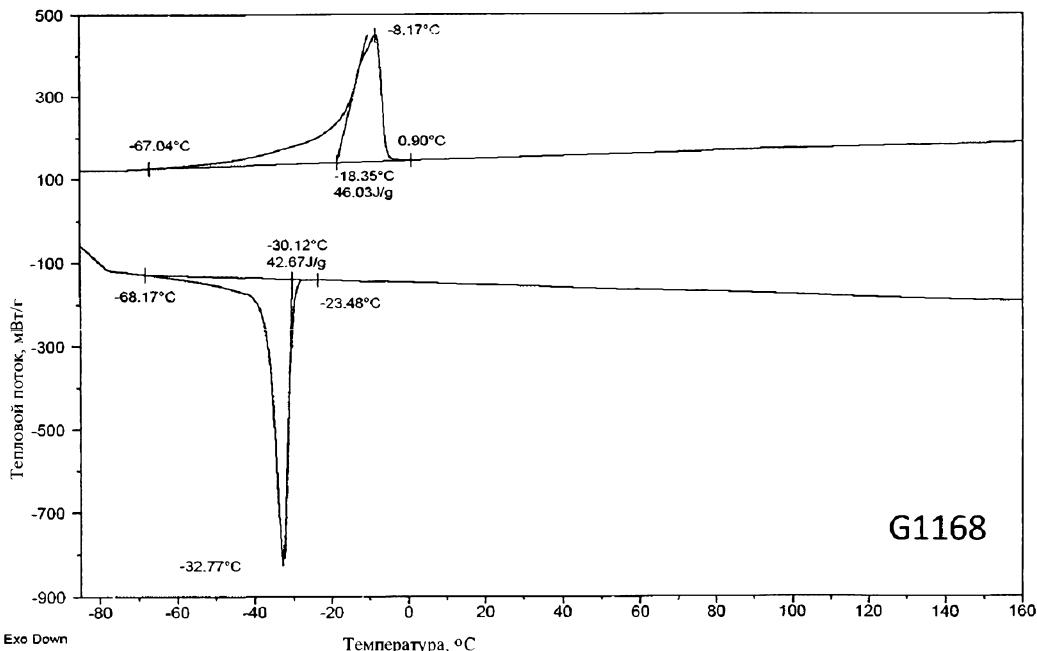
Фиг. 13



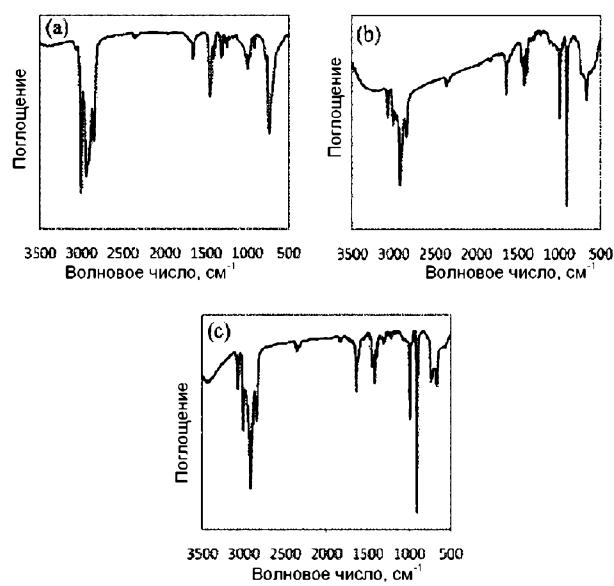
Фиг. 14



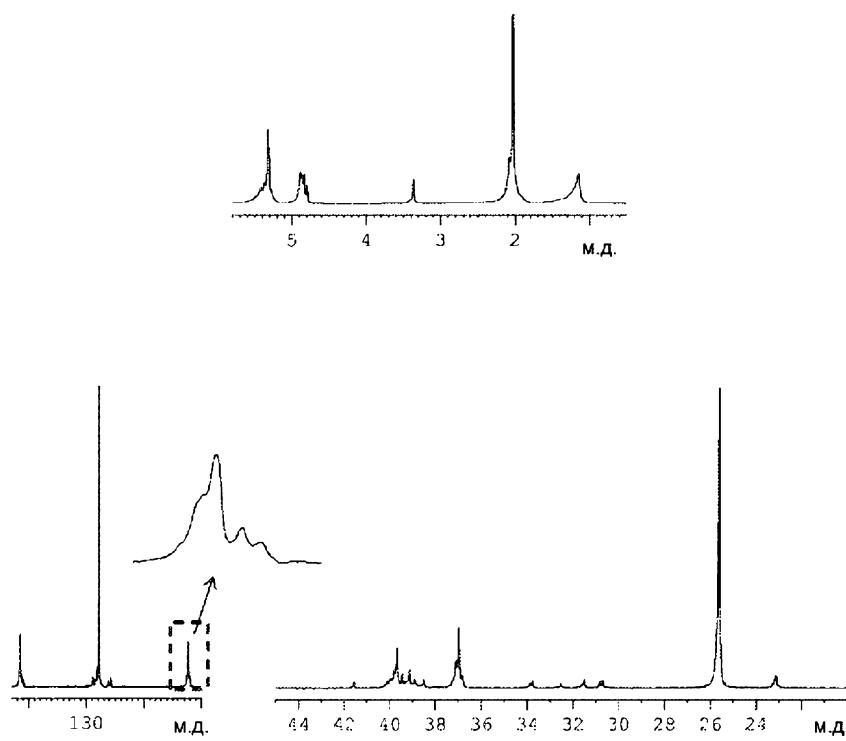
Фиг. 15



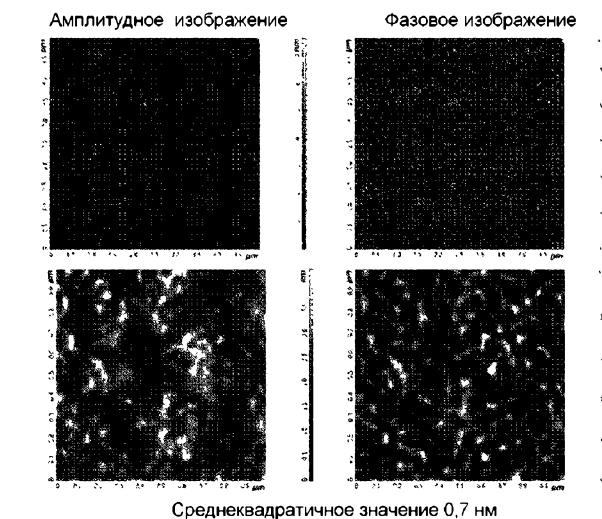
Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18



Среднеквадратичное значение 0,7 нм

Фиг. 19

