



(51) МПК

B01J 31/22 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 4/6192 (2006.01)

C08F 236/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 31/22 (2020.02); C08F 210/02 (2020.02); C08F 4/54 (2020.02); C08F 4/6192 (2020.02); C08F 236/06 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2018122240, 30.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.11.2016

Дата регистрации:
04.08.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.12.2015 FR 1561629

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2020 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 04.08.2020 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 02.07.2018

(86) Заявка РСТ:
EP 2016/079200 (30.11.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/093278 (08.06.2017)

Адрес для переписки:
191002, Санкт-Петербург, а/я 5, ООО "Ляпунов
и партнеры"

(72) Автор(ы):

ТЮЙЕ Жюльен (FR),
БУАССОН Кристоф (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЭЗ
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR),
САНТР НАСЬОНАЛЬ ДЕ ЛА РЕШЕРШ
СЬЕНТИФИК (FR),
СПЕ ЛИОН ФОРМАСЬОН КОНТИНЮ
Э РЕШЕРШ (FR)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Jae-Sang Ryu et al. "Organolathanide-
Catalyzed Regioselective Intermolecular
Hydroamination of Alkenes, Alkynes,
Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and
Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic
Comparison to Intramolecular
Cyclohydroaminations", JOURNAL OF THE
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003, Vol.
125, No. 41, P. 12584-12605. MIN HYUNG LEE
(см. прод.)

(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, СОДЕРЖАЩАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛОЦЕН

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитической системе, основанной, по меньшей мере, на металлоцене на основе редкоземельного металла, имеющем в качестве лиганда молекулу, состоящую из двух групп, выбранных из группы, состоящей из циклопентадиенильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 и 5 положениях, замещенных флуоренильных групп, незамещенной флуоренильной группы и инденильных групп, замещенных по меньшей

мере во 2 положении, и которые соединены мостиком. Каталитическая система позволяет получать сополимеры этилена и 1,3-бутадиена, содержащие циклические звенья, имеющие 6 атомов углерода, с введением в сополимер бутадиенового мономера в форме транс-1,4-звена, составляющего более 50 мол.% виниловых (1,2), 1,4- и циклических звеньев. 3 н. и 18 з.п. ф-лы, 5 пр., 5 табл.

(56) (продолжение):

et al. "The First Fluorenyl ansa-Yttrocene Complexes: Synthesis, Structures, and polymerization of Methyl Methacrylate", ORGANOMETALLICS, 1999, Vol. 18, No. 24, P. 5124-5129. WO 01/72852 A1, 04.10.2001. WO 2004/035639 A1, 29.04.2004. RU 2437891 C2, 27.12.2011. CN 1286256 A, 07.03.2001.

R U 2 7 2 9 0 7 6 C 2

R U 2 7 2 9 0 7 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)*C08F 210/02* (2006.01)*C08F 4/54* (2006.01)*C08F 4/6192* (2006.01)*C08F 236/06* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 31/22 (2020.02); *C08F 210/02* (2020.02); *C08F 4/54* (2020.02); *C08F 4/6192* (2020.02); *C08F 236/06* (2020.02)

(21)(22) Application: **2018122240**, 30.11.2016

(24) Effective date for property rights:
30.11.2016

Registration date:
04.08.2020

Priority:

(30) Convention priority:
01.12.2015 FR 1561629

(43) Application published: **10.01.2020** Bull. № 1(45) Date of publication: **04.08.2020** Bull. № 22(85) Commencement of national phase: **02.07.2018**

(86) PCT application:
EP 2016/079200 (30.11.2016)

(87) PCT publication:
WO 2017/093278 (08.06.2017)

Mail address:
**191002, Sankt-Peterburg, a/ya 5, OOO "Lyapunov
i partnery"**

(72) Inventor(s):

**THUILLIEZ Julien (FR),
BOISSON Christophe (FR)**

(73) Proprietor(s):

**COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (FR),
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (FR),
CPE LYON FORMATION CONTINUE ET
RECHERCHE (FR)**

(54) **CATALYTIC SYSTEM CONTAINING A RARE-EARTH METALLOCENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a catalyst system based on at least a metallocene based on a rare-earth metal, having as a ligand a molecule consisting of two groups, selected from a group consisting of cyclopentadienyl groups substituted in at least 2 and 5 positions, substituted fluorenyl groups, an unsubstituted fluorenyl group and indenyl groups, substituted in at

least 2 position, and which are connected by a bridge.

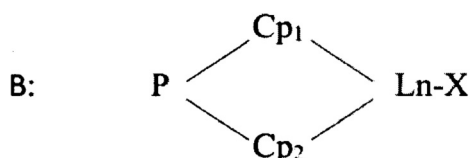
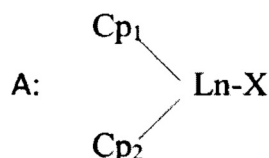
EFFECT: catalyst system enables to obtain copolymers of ethylene and 1,3-butadiene containing cyclic units having 6 carbon atoms, with the introduction of a butadiene monomer in the form of a trans-1,4-link in the copolymer, which is more than 50 mol % of vinyl (1,2), 1,4- and cyclic links.

21 cl, 5 ex, 5 tbl

Настоящее изобретение относится к каталитической системе, содержащей металлоцен со связывающим редкоземельным металлом, которая может быть применена для сополимеризации углеводородных моноолефинов, таких как этилен, и сопряженных диенов, таких как 1,3-бутадиен, изопрен или их смесь.

Известно применение каталитических систем на основе комплексов металлоцена с редкоземельными металлами для сополимеризации этилена и сопряженного диена.

В этом случае металлоцен, раскрытый в заявке на патент EP 1092731, соответствует одной из следующих общих формул А или В:

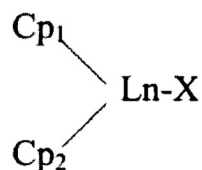


где Ln представляет собой металл семейства лантаноидов, атомный номер которого может составлять от 57 до 71,

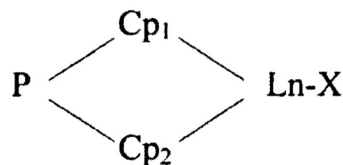
где X представляет собой галоген, который может быть хлором, фтором, бромом или йодом,

где Cp₁ и Cp₂ каждый содержит циклопентадиенильную или флуоренильную группу, которая является замещенной или незамещенной, и где P представляет собой мостик, соответствующий формуле MR₁R₂, где M представляет собой элемент IVa группы Периодической таблицы элементов и где R₁ и R₂ представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода.

Металлоцен, раскрытый в заявке на патент WO 2004035639 от имени компаний-заявителей, представлен одной из следующих формул:



и



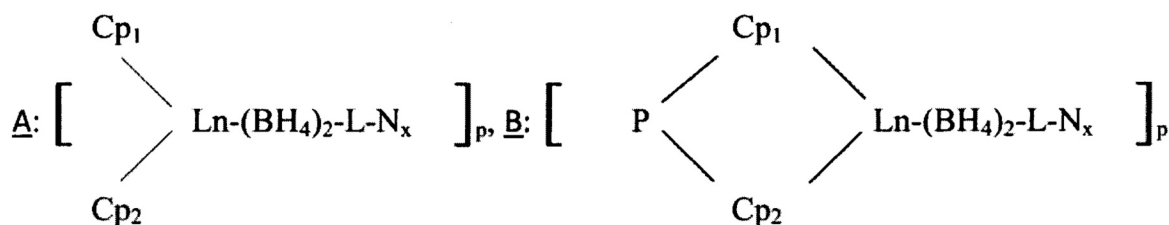
30 где Ln представляет собой металл семейства лантаноидов, атомный номер которого может составлять от 57 до 71,

где X представляет собой галоген, который может быть хлором, фтором, бромом или йодом,

35 где в первой формуле две одинаковые или различные молекулы лигандов Cp₁ и Cp₂, каждая из которых содержит флуоренильную группу, которая является замещенной или незамещенной, соединены с указанным металлом Ln, и

40 где во второй формуле молекула лиганда, состоящая из двух одинаковых или различных флуоренильных групп Cp₁ и Cp₂, которые являются замещенными или незамещенными и соединены между собой мостиком P, соответствующим формуле MR₁R₂, где M представляет собой элемент IVa группы Периодической таблицы элементов, и R₁ и R₂ представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, соединена с указанным металлом Ln.

45 Металлоцен, раскрытый в заявке на патент WO 2007054224 от имени компаний-заявителей, соответствует одной из следующих двух формул А и В:



где Ln представляет собой указанный лантаноид, атомный номер которого составляет от 57 до 71 включительно,

где в формуле А две одинаковые или различные молекулы лигандов Cp_1 и Cp_2 , каждая из которых состоит из флуоренильной группы, которая является замещенной или незамещенной, связаны с лантаноидом Ln,

где в формуле В молекула лиганда, состоящая из двух одинаковых или различных флуоренильных групп Cp_1 и Cp_2 , которые являются замещенными или незамещенными и соединены между собой мостиком Р, соответствующим формуле MR_1R_2 , где М представляет собой элемент IVa группы Периодической таблицы элементов, и R_1 и R_2 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, соединена с лантаноидом Ln,

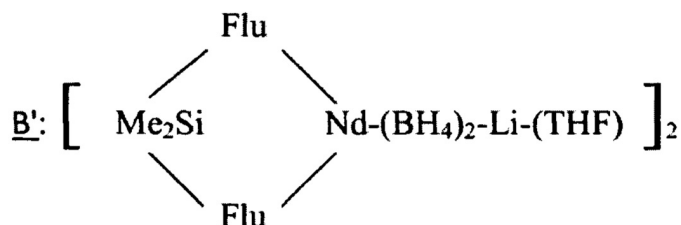
где L представляет собой щелочной металл, выбранный из группы, состоящей из лития, натрия и калия,

где N представляет собой молекулу комплексообразующего растворителя, такого как простой эфир,

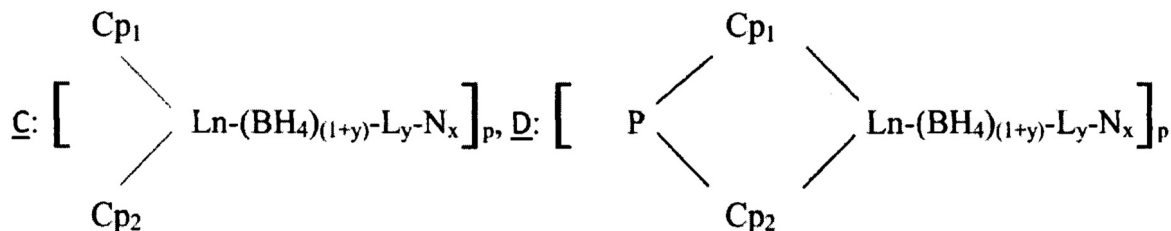
где x представляет собой целое или нецелое число, больше 0, и

где p представляет собой целое число, равное 1 или 2.

Комплекс В предпочтительно представляет собой комплекс В', состоящий из двух флуоренильных лигандов.



Металлоцен, раскрытый в заявке на патент WO 2007054223, соответствует одной из следующих двух формул С и D:



где Ln представляет собой указанный лантаноид, атомный номер которого составляет от 57 до 71 включительно,

где в формуле А, в случае, когда у равен или больше 1, два одинаковых или различных лиганда Cp_1 и Cp_2 , каждый из которых состоит либо из цикlopентадиенильной группы, либо из цикlopентадиенильной или флуоренильной группы, которые являются замещенными или незамещенными, соединены с лантаноидом Ln и, в случае, когда у равен 0, оба лиганда Cp_1 и Cp_2 соответственно состоят из цикlopентадиенильной группы

и флуоренильной группы, которая является замещенной или незамещенной,

где в формуле В, в случае, когда u равен 0, два одинаковых или различных лиганда Cr_1 и Cr_2 , каждый из которых состоит из группы, выбранной из циклопентадиенильной и флуоренильной групп, которые являются замещенными или незамещенными, и

5 которые соединены между собой мостиком Р, соответствующим формуле MR_1R_2 , где М представляет собой элемент IVa группы Периодической таблицы элементов, и R_1 и R_2 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, связаны с лантаноидом Ln,

10 где L представляет собой щелочной металл, выбранный из группы, состоящей из лития, натрия и калия,

где N представляет собой молекулу комплексообразующего растворителя, такого как простой эфир,

где x представляет собой целое или нецелое число, которое больше 0,

15 где y представляет собой целое число, которое равно или больше 0, и

где p представляет собой целое число, равное 1 или 2.

Другие каталитические системы на основе борогидридных моноциклопентадиенильных комплексов лантаноида известны в литературе, в частности, для гомополимеризации диолефинов.

20 Можно упомянуть, например, статью D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann and M. Visseaux, European Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 2333-2336, в которой есть указание на комплекс формулы $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)_2(TGF)$, включающий моноциклопентадиенильный лиганд, замещенный изопропильной группой (iPr), где TGF представляет собой тетрагидрофуран, применяющийся для гомополимеризации

25 изопрена или стирола после алкилирования сокатализатором литийорганического типа.

Не так давно, в статье F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira and D. Barbier-Baudry, Macromolecules, 2005, 38, 3162-3169, было описано применение аналогичного комплекса формулы $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(TGF)_2$, включающего пентазамещенный моноциклопентадиенильный лиганд, где nPr представляет собой n-пропильную группу, для транс-1,4-стереоспецифической полимеризации изопрена после алкилирования

30 сокатализатором диалкилмагниевого типа.

В патенте Китая CN 1286256 в качестве катализатора полимеризации для синтеза полиметакрилатов раскрыт металлоценовый комплекс борогидрида лантаноида, содержащий молекулу лиганда, включающую флуоренильную группу, и

35 соответствующую следующей формуле:

$\{[(X_1)_2(R_7)(C_5R_1R_2R_3R_4)(C_{13}H_6R_5R_6)]MX_2(L)_n\}_m$, где:

X_1 представляет собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, или фенильную группу,

40 X_2 представляет собой Cl, BH_4 , H, алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, $N[Si(CH_3)_3]_2$, $CH_2[Si(CH_3)_3]$ или тетрагидрофуран,

R_1 , R_3 и R_4 представляют собой H или радикал CH_3 ,

R_2 представляет собой H,

45 R_5 и R_6 представляют собой H, алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, или $Si(CH_3)_3$,

R_7 представляет собой Si, C, Ge или Sn,

M представляет собой лантаноид, иттрий или скандий,

L представляет собой $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Li}(\text{TГФ})_4$, [краун-эфир Y] или [краун-эфир Y]-2,4-эпоксигексацикл,

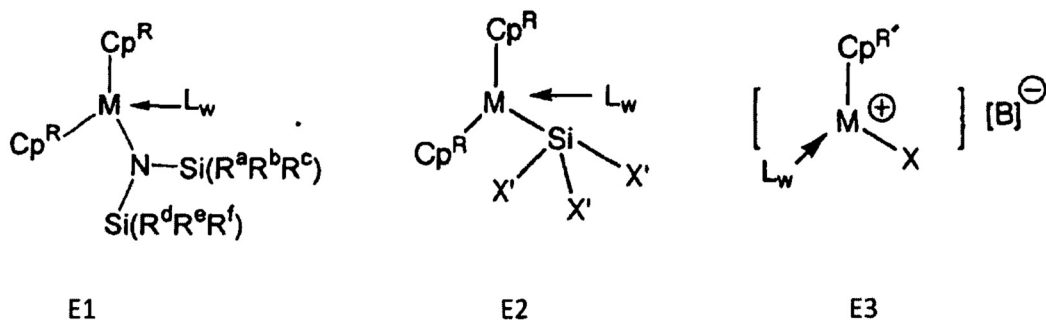
n представляет собой 0 или 1 и m составляет 1 или 2 (если m представляет собой 2, n составляет 0),

Y представляет собой одновалентный металл.

Другое недавнее исследование касается металлоценовых комплексов борогидридов лантаноидов, включающих лиганд на основе двух цикlopentadiенильных групп. Можно упомянуть, например, исследования, проведенные S. M. Cendrowski-Guillaume et al., *Organometallics*, 2000, 19, 5654-5660, и *Macromolecules*, 2003, 36, 54-60, в которых раскрыто применение такого металлоценового комплекса $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{TГФ})$, где Me представляет собой метальную группу, и Sm представляет собой самарий, для специфического катализа полимеризации ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

Также можно упомянуть исследования, проведенные M. Visseaux et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, (2006), стр. 86-92, в которых показано, что металлоцен $\text{Cp}^*_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{TГФ})$, где Cp^* представляет собой C_5Me_5 , в случаях, когда он применяется в сочетании с бутилэтилмагнием, даже в присутствии большого избытка ТГФ, представляет собой очень активный катализатор в отношении этилена и обеспечивает транс-1,4 стереоспецифическую полимеризацию изопрена в присутствии стехиометрического количества бутилэтилмагния.

Не так давно в заявках на патент EP 2017280 и EP 2463313 были раскрыты безмостиковые хеми-металлоцены или металлоцены семейства лантаноидов, которые могут применяться для сополимеризации диенов с виниловыми мономерами, такими как стирол или олефины. Структуры этих соединений включают "инденные" лиганды, катализаторы подразумевают двухкомпонентную систему активации, состоящую из пары ионов и алкилалюминия. Сополимеры бутадиена и этилена, раскрытые в этих патентных заявках, демонстрируют низкое содержание этилена, а бутадиеновые звенья по существу находятся в цис-1,4-форме. Структуры хеми-металлоценов или металлоценов представляют собой следующие, E1, E2 и E3 соответственно:



Для структуры E1, M представляет собой металл семейства лантаноидов Ln или Sc, или Y; Cp^R представляет собой замещенную или незамещенную инденильную группу; $\text{R}^a\text{-R}^f$ представляет собой H или алкильную группу, содержащую от 1 до 3 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание по Льюису; и w представляет собой целое число от 0 до 3.

Для структуры E2, M представляет собой металл семейства лантаноидов Ln, Sc или Y; X' представляет собой атом водорода или галогена, алкоксидную группу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; Cp^R представляет собой замещенную или незамещенную инденильную группу; L представляет собой нейтральное основание по Льюису; и w

представляет собой целое число от 0 до 3.

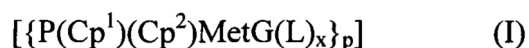
Для структуры E3, M представляет собой металл семейства лантаноидов Ln, Sc или Y; Cr^{R^1} представляет собой циклопентадиенильную, инденильную или флуоренильную группу; L представляет собой нейтральное основание по Льюису; $[\text{B}]^-$ представляет собой некоординированный анион; X представляет собой атом водорода или галогена, алкоксидную группу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; и w представляет собой целое число от 0 до 3.

На сегодняшний день каталитические системы, содержащие металлоцен со связывающим редкоземельным металлом, которые позволяют синтезировать сополимер этилена и 1,3-бутадиена, содержащий циклические звенья, имеющие 6 атомов углерода, с введением в сополимер бутадиенового мономера в форме транс-1,4-звена, составляющего более 50 мол. % виниловых (1,2), 1,4 и циклических звеньев, неизвестны.

Компаниями-заявителями, продолжающими свои разработки каталитических систем для сополимеризации углеводородных моноолефинов, таких как этилен или α -моноолефины, и сопряженных диенов, таких как 1,3-бутадиен, обнаружена новая каталитическая система, включающая соединенный металлоценовый катализатор и сокатализатор, представляющий собой металлоорганическое соединение, которая приводит к синтезу сополимера этилена и 1,3-бутадиена, содержащего циклические звенья, имеющие 6 атомов углерода, с введением в сополимер бутадиенового мономера в форме транс-1,4-звена, составляющего более 50 мол. % виниловых (1,2), 1,4 и циклических звеньев.

Таким образом, первый объект изобретения относится к каталитической системе, основанной по меньшей мере:

- на металлоцене формулы (I),
- на металлоорганическом соединении в качестве сокатализатора, выбранном из группы, состоящей из алкилмагниевых соединений, алкиллитиевых соединений, реактивов Гриньяра и смесей алкиллитиевых соединений и алкилалюминиевых соединений,



- Met представляет собой атом редкоземельного металла,
- обозначение G представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, йода и брома, или одновалентный лиганд, выбранный из борогидридной группы BH_4 , амидных групп, алкильных групп и силилалкильных групп,
- L представляет собой молекулу комплексообразующего растворителя,
- x представляет собой или не представляет собой целое число, большее или равное 0,
- p представляет собой целое число, равное 1 или 2,
- Cp^1 и Cp^2 , которые являются одинаковыми или различными, выбраны из группы, состоящей из циклопентадиенильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 и 5 положениях, замещенных флуоренильных групп, незамещенных флуоренильных групп и инденильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 положении,
- заместители во 2 и 5 положениях циклопентадиенильных групп и заместитель во 2 положении инденильных групп представляют собой алкилы или арилы,
- P представляет собой группу, которая соединяет Cp^1 и Cp^2 , и соответствует формуле MR_1R_2 , где M представляет собой атом Si или C, а R_1 и R_2 , которые являются

одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу,

- при условии, если Cr^1 представляет собой незамещенную флуоренильную группу, то Cr^2 отличается от незамещенной флуоренильной группой, предпочтительно отличается от незамещенной флуоренильной группы и замещенной флуоренильной группы.

Другой объект изобретения относится к способу получения сополимера, который включает сополимеризацию смеси мономеров этилена и сопряженного диена в присутствии каталитической системы в соответствии с изобретением.

Изобретение также относится к металлоцену формулы (I).

I. ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Выражение "на основе", используемое для определения составляющих каталитической системы, следует понимать, как смесь этих составляющих или продукт реакции части или всех этих составляющих друг с другом.

Металлоцен, один из существенных компонентов каталитической системы в соответствии с изобретением, имеет существенную характеристику, а именно соответствие формуле (I):



- Met представляет собой атом редкоземельного металла,

- обозначение G представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, йода и брома, или одновалентный лиганд, выбранный из борогидридной группы BH_4 , амидных групп, алкильных групп и силилалкильных групп,

- L представляет собой молекулу комплексообразующего растворителя,

- x представляет собой или не представляет собой целое число, большее или равное 0,

- p представляет собой целое число, равное 1 или 2,

- Cr^1 и Cr^2 , которые являются одинаковыми или различными, выбраны из группы, состоящей из циклопентадиенильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 и 5 положениях, замещенных флуоренильных групп, незамещенных флуоренильных групп и инденильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 положении,

- заместители во 2 и 5 положениях циклопентадиенильных групп и заместитель во 2 положении инденильных групп представляют собой алкилы или арилы,

- R представляет собой группу, которая соединяет Cr^1 и Cr^2 , и соответствует формуле MR^1R^2 , где M представляет собой атом Si или C, а R^1 и R^2 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу,

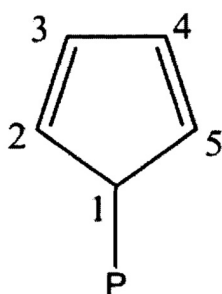
- при условии, если Cr^1 представляет собой незамещенную флуоренильную группу, то Cr^2 отличается от незамещенной флуоренильной группой, предпочтительно отличной от незамещенной флуоренильной группы и замещенной флуоренильной группы.

По настоящему изобретению под металлоценом понимают металлоорганический комплекс, металл которого в случае, если речь идет о редкоземельном металле, связан с молекулой лиганда, состоящей из двух групп Cr^1 и Cr^2 , соединенных между собой мостиком P, причем группы Cr^1 , Cr^2 и P определены в соответствии с любым из вариантов осуществления изобретения. Следует помнить, что редкоземельными металлами обозначают элементы скандия, иттрия и лантаноидов, атомное число которых составляет от 57 до 71.

В формуле (I) атом Met связан с молекулой лиганда, состоящей из двух групп Cr^1 и Cr^2 , соединенных между собой мостиком P. Предпочтительно группы Cr^1 и Cr^2 содержат по меньшей мере 9 атомов углерода.

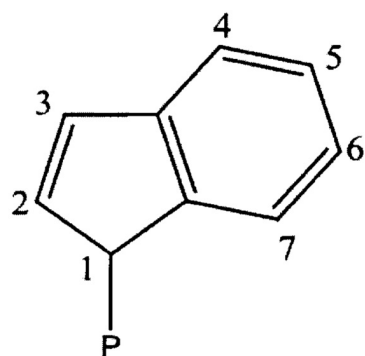
В качестве замещенных цикlopентадиенильных, флуоренильных и инденильных групп, применяемых в соответствии с изобретением, можно упомянуть группы, замещенные алкильными радикалами, предпочтительно имеющими от 1 до 6 атомов углерода, такими как метил, или арильными радикалами, предпочтительно имеющими от 6 до 12 атомов углерода, такими как фенил. Выбор радикалов также зависит от доступности соответствующих молекул, которые представляют собой замещенные цикlopентадиены, флуорены и индены, поскольку последние являются коммерчески доступными или могут быть легко синтезированы.

По настоящему изобретению в случае цикlopентадиенильной группы, 2 (или 5) положение обозначает положение атома углерода, которое находится рядом с атомом углерода, к которому прикреплен мостик P, как представлено на схеме ниже.



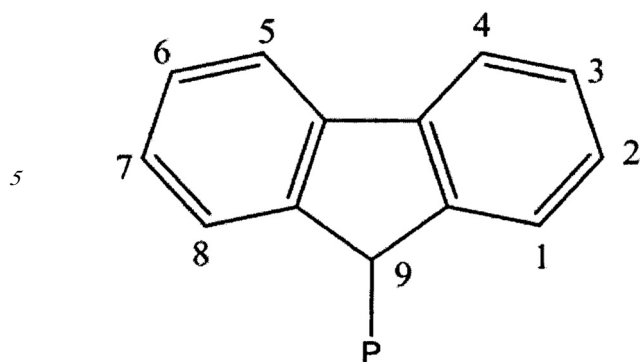
В частности, можно упомянуть в качестве цикlopентадиенильной группы, замещенной по меньшей мере во 2 и 5 положениях, 2,3,4,5-тетраметилциклопентадиенильную группу, также известную как тетраметилциклопентадиенильная группа.

В случае инденильной группы 2 положение обозначает положение атома углерода, смежного с атомом углерода, к которому прикреплен мостик P, как представлено на диаграмме ниже.



В частности, можно упомянуть в качестве инденильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 положении, 2-метилинденил или 2-фенилинденил.

В частности, можно упомянуть, в качестве замещенных флуоренильных групп, 2,7-ди(трет-бутил)флуоренильную и 3,6-ди(трет-бутил)флуоренильную группы. Положения 2, 3, 6 и 7 соответственно обозначают положения атомов углерода колец, как показано на приведенной ниже схеме, 9 положение соответствует атому углерода, к которому прикреплен мостик P.



Согласно одному варианту осуществления изобретения Cr^1 представляет собой инденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 положении, предпочтительно метилом или фенилом, такую как 2-метилинденил или 2-фенилинденил.

Согласно другому варианту осуществления изобретения Cr^1 представляет собой цикlopентаденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 и 5 положениях, предпочтительно метилом, таким как тетраметилциклопентаденил.

Когда Cr^1 представляет собой незамещенную флуоренильную группу, следует помнить, что согласно изобретению, Cr^2 отличается от незамещенной флуоренильной группы. Другими словами, Cr^2 не представляет собой флуоренильную группу формулы C_{13}H_8 . Еще лучше, когда Cr^1 представляет собой незамещенную флуоренильную группу, Cr^2 не может быть ни незамещенной флуоренильной группой, ни замещенной флуоренильной группой.

В соответствии с конкретными вариантами осуществления изобретения, в которых Cr^1 представляет собой цикlopентаденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 и 5 положениях, такую как тетраметилциклопентаденил, или инденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 положении, такую как 2-метилинденил или 2-фенилинденил, Cr^2 предпочтительно представляет собой замещенную или незамещенную флуоренильную группу, более предпочтительно незамещенную флуоренильную группу.

Согласно другому варианту осуществления изобретения Cr^1 и Cr^2 , которые являются одинаковыми или различными, каждый представляет собой инденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 положении, предпочтительно метилом или фенилом, такую как 2-метилинденил или 2-фенилинденил, более предпочтительно метилом, такую как 2-метилинденил.

Амидные группы, применяемые в качестве одновалентного лиганда, могут иметь формулу $\text{N}(\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5)$ с R^3 , R^4 и R^5 , которые являются одинаковыми или различными, представляющими собой алкил, предпочтительно имеющий от 1 до 6 атомов углерода. В частности, можно упомянуть амидную группу $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

В качестве алкильных групп, применяемых в качестве одновалентного лиганда, можно упомянуть группы, имеющие от 1 до 6 атомов углерода, в частности металльную группу.

Силилалкильные группы, применяемые в качестве одновалентного лиганда, могут иметь формулу $\text{C}(\text{R}^6)_n(\text{SiR}^7\text{R}^8\text{R}^9)_{(3-n)}$, где R^6 представляет собой атом водорода или алкильную группу, R^7 , R^8 и R^9 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкил, предпочтительно имеющий от 1 до 6 атомов углерода,

такой как метил, и где n составляет от 1 до 2. Можно особо упомянуть силилалкильные группы $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ или CH_2SiMe_3 .

В качестве комплексообразующего растворителя можно назвать простые эфиры, предпочтительно диэтиловый эфир и тетрагидрофуран, более предпочтительно тетрагидрофуран.

В качестве алкильных групп R^1 и R^2 , составляющих мостик P , можно упомянуть группы, содержащие от 1 до 20 атомов углерода. Особенно подходящими являются мостики CR^1R^2 или SiR^1R^2 , в которых алкильные группы R^1 и R^2 являются одинаковыми, предпочтительно метилом.

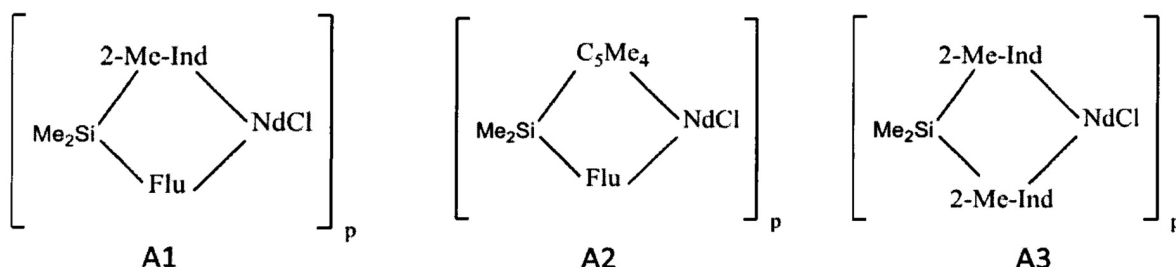
Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения обозначение G предпочтительно представляет собой Cl или NH_4 .

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения обозначение Met представляет собой атом лантаноида, атомный номер которого составляет от 57 до 71, предпочтительно атом неодима (Nd).

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения x равно 0 или 1.

Металлоцен может быть в виде кристаллического или некристаллического порошка, или в виде монокристаллов.Metalloцен может быть обеспечен в мономерной или димерной форме, которые зависят от способа получения металлоцена. Metalloцен может быть получен традиционным способом, аналогичным способу, описанному в документах EP 1092731, WO 2007054223 и WO 2007054224, в частности реакцией, в инертных и безводных условиях, соли щелочного металла лиганда с солью редкоземельного металла, например, галогенидом или борогидридом редкоземельного металла, в подходящем растворителе, таком как простой эфир, например, диэтиловый эфир или тетрагидрофуран, или любом другом растворителе, известном специалисту в данной области техники. После реакции металлоцен отделяют от побочных продуктов реакции способами, известными специалисту в данной области техники, такими как фильтрация или осаждение из второго растворителя. В итоге металлоцен сушат и выделяют в твердой форме.

Предпочтительно металлоцен имеет формулу A1, A2 или A3, где обозначение 2-Me-Ind представляет собой инденильную группу, замещенную во 2 положении метилом; C_5Me_4 представляет собой тетраметилциклопентаденильную группу; обозначение Flu, представляет собой флуоренильную группу C_{13}H_8 , p равно 1 или 2.



Другим существенным компонентом каталитической системы в соответствии с изобретением является сокатализатор, металлоорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из алкилмагниевых соединений, алкиллитиевых соединений, реактивов Гриньяра и смесей алкиллитиевых соединений и алкилалюминиевых соединений.

Сокатализатор предпочтительно представляет собой алкилмагниевое соединение,

более предпочтительно бутилоктилмагний.

Согласно любому из вариантов осуществления изобретения молярное соотношение сокатализатора с металлом Met предпочтительно составляет от 1 до 100, более предпочтительно больше или равно 1 и меньше 10. Диапазон значений от 1 до менее 10, в частности, более благоприятен для получения сополимеров с высокими молярными массами.

Как правило, каталитическую систему получают реакцией металлоцена с сокатализатором. Эта стадия соответствует активации металлоцена, обычно также известной как алкилирование. Как правило, активация металлоцена происходит в присутствии алифатического или ароматического углеводородного растворителя. По этой причине каталитическая система предпочтительно содержит алифатический углеводородный растворитель, такой как циклогексан или метилциклогексан, или ароматический углеводородный растворитель, такой как толуол. Активацию обычно осуществляют при температуре от 20 до 80°C в течение периода времени от 5 до 60 минут.

Как и любой синтез, осуществляемый в присутствии металлоорганического соединения, получение каталитической системы происходит в безводных условиях в инертной атмосфере. Как правило, получение изначально осуществляется из безводных соединений, включая растворители, и в безводной атмосфере азота или аргона, предпочтительно при перемешивании.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления изобретения активацию металлоцена проводят *in situ* в полимеризационной среде, которая содержит полимеризуемую смесь мономеров, в частности смесь мономеров этилена и сопряженного диена. В этом случае можно говорить о том, что каталитическая система образуется *in situ* в полимеризационной среде. Для сополимеризации в присутствии растворителя, активацию металлоцена проводят в присутствии полимеризуемой смеси мономеров и полимеризационного растворителя.

Другим объектом изобретения является способ получения сополимера, который включает сополимеризацию смеси мономеров этилена и сопряженного диена в присутствии каталитической системы в соответствии с изобретением.

Каталитическую систему в соответствии с изобретением можно применять при сополимеризации смеси мономеров этилена и сопряженного диена, в частности 1,3-диена, предпочтительно 1,3-бутадиена, изопрена или их смеси, более предпочтительно 1,3-бутадиена. Полимеризацию предпочтительно проводят в растворе непрерывно или периодически. Полимеризационный растворитель может быть ароматическим или алифатическим углеводородным растворителем. В качестве примера полимеризационного растворителя можно назвать толуол, метилциклогексан или циклогексан.

Специалист в данной области техники может регулировать условия сополимеризации, чтобы получить микроструктуру и макроструктуру, которые желательны для синтезируемого сополимера. В частности, он может регулировать концентрации каждого из реагентов (составляющих каталитической системы, мономеров, агентов обрыва реакции) в соответствии с оборудованием (устройствами, реакторами), применяемыми для осуществления сополимеризации. Как известно специалисту в данной области техники, сополимеризацию и обработку мономеров, каталитической системы и полимеризационного растворителя (растворителей) проводят в безводных условиях и в инертной атмосфере. Температура сополимеризации обычно составляет от -20 до 120°C, предпочтительно от 50 до 90°C. Сополимеризацию можно проводить под

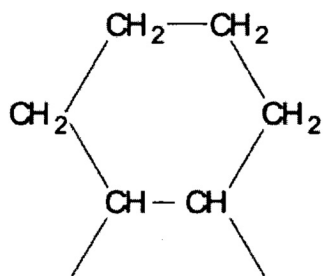
давлением, в частности с переменным давлением, предпочтительно в диапазоне от 1 до 50 бар (от 0,1 до 5 МПа).

Сополимеризация может быть остановлена путем добавления соединения, содержащего кислый протон (агент обрыва реакции) или путем охлаждения полимеризационной среды. Сополимер может быть извлечен в соответствии с общепринятыми способами, известными специалисту в данной области техники, такими как, например, осаждение, выпаривание растворителя при пониженном давлении или путем десорбции пара.

Способ в соответствии с изобретением позволяет получать сополимеры с относительно высокими средними молекулярными массами, M_n , в частности, более 30000, более конкретно больше или равно 50000, даже больше или равно 200000. Например, сополимеры, имеющие M_n по меньшей мере 50000 (то есть больше или равно 50000), могут быть получены с молярным соотношением (сокатализатор/металл Met) меньше или равно 5; те, у которых M_n составляет по меньшей мере 200000 (то есть больше или равно 200000) с молярным соотношением (сокатализатор/металл Met) меньше или равно 2, и под давлением полимеризации по меньшей мере 8 бар (0,8 МПа).

Сополимеры этилена и 1,3-бутадиена, которые могут быть получены способом в соответствии с изобретением, содержат 1,2-циклогександиильные звенья и характеризуются молярным содержанием транс-1,4-звеньев, составляющим более 50% 1,3-бутадиена, включенного в сополимерную цепь. Другими словами, более половины количества 1,3-бутадиена, который включен в сополимерную цепь, вводится в форме транс-1,4-звена.

Звено 1,2-циклогександиила соответствует следующей формуле (II); виниловое звено формулы $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$, 1,4-звено формулы $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$. Транс-1,4-звено представляет собой 1,4-звено в своей транс-конфигурации.



(II)

Молярная степень включения 1,3-бутадиена в сополимерную цепь подразумевает отношение количества молей 1,3-бутадиена, включенного в сополимерную цепь, к сумме молей 1,3-бутадиена и этилена, включенных в сополимерную цепь.

Сополимеры этилена и бутадиена в соответствии с изобретением характеризуются молярной степенью включения 1,3-бутадиена в сополимерную цепь в диапазоне от 11,5 до 35 мол. %, предпочтительно от 20 до 25 мол. %, причем известно, что от 10 до 40 мол. %, предпочтительно от 20 до 35 мол. % включенного 1,3-бутадиена находится в форме виниловых звеньев и 1,2-циклогександиильных звеньев.

Предпочтительно менее 0,5 мол. % включенного 1,3-бутадиена находится в форме цис-1,4-звена в сополимерах этилена и 1,3-бутадиена, определенного в соответствии с любым из вариантов осуществления изобретения, причем цис-1,4-звено представляет собой 1,4-звено в его цис-конфигурации.

Преимущественно, сополимеры в соответствии с изобретением, кроме того, обладают коэффициентом полидисперсности (PI), который составляет меньше 3,5 и более

предпочтительно еще меньше или равно 2,5.

Сополимеры согласно изобретению, предпочтительно имеют температуру стеклования T_g , которая составляет менее -10°C . Более конкретно, такие сополимеры могут, например, иметь температуру T_g от -20 до -50°C . Данную температуру T_g измеряют в настоящем описании способом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Более конкретно, эти термические анализы проводили на калориметре Setaram 131. Образцы дважды подвергали повышению температуры от -100 до 100°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Данные второго повышения температуры были использованы для определения термических свойств полимеров.

Вышеупомянутые характеристики настоящего изобретения, а также другие характеристики станут более понятны при прочтении следующего описания нескольких иллюстративных вариантов осуществления изобретения, приведенных в качестве иллюстрации и без ограничений.

II. ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Для всех следующих примеров процедуру проводили в атмосфере аргона, а применяемые растворители предварительно высушивали натрием с последующей перегонкой или в ином варианте высушивали на молекулярном сите 3A при продувке аргоном.

Все металлоценовые комплексы, синтезированные ниже, анализировали с помощью ^1H -ЯМР в d_8 -ТГФ, d_5 -пиридине или d_2 -дихлорметане при температуре 22°C с использованием спектрометра Bruker DRX 300 при частоте 300 МГц.

Микроструктуру каждого сополимера, полученного в данных примерах, определяли с помощью ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР (см. Приложение 3).

II-1) Синтез металлоцена формулы A1: $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{NdCl}]_p$:

II-1.a) Синтез соединения $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$:

1,07 г $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ (4,1 ммоль) растворяют в 50 мл диэтилового эфира. Этот раствор добавляют к суспензии, содержащей 0,53 г $[2\text{-Me-C}_9\text{H}_6][\text{Li}]$ (4,1 ммоль) в 25 мл Et_2O . Смесь перемешивают при температуре окружающей среды в течение 12 часов и затем при кипении с обратным холодильником в течение 2 часов. Затем суспензию фильтруют и фильтрат выпаривают. Полученное твердое вещество промывают дважды в холодных условиях в 15 мл гептана и затем сушат в вакууме. Таким образом выделяют 1,07 г бежевого порошка. Выход 72%.

^1H -ЯМР (d_2 -дихлорметан, 22°C): δ : $-0,42 \text{ млн}^{-1}$ (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $-0,44 \text{ млн}^{-1}$ (s, 3H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $2,23 \text{ млн}^{-1}$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_9\text{H}_6$), $3,76 \text{ млн}^{-1}$ (s, 1H, $\text{Si-CH}(2\text{-(CH}_3\text{)-C}_9\text{H}_6)$), $4,26 \text{ млн}^{-1}$ (s, 1H, $\text{Si-CH}(\text{C}_{13}\text{H}_9)$), от 7,3 до 7,9 млн^{-1} (m, 13H, ароматические протоны C_9H_6 и C_{13}H_9).

II-1.b) Синтез соединения $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Li}_2$:

1,0 г $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-C}_9\text{H}_6)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (2,8 ммоль) растворяют в 50 мл диэтилового эфира. Раствор охлаждают до 0°C и затем вводят 3,5 мл 1,6 М BuLi. После возвращения к температуре окружающей среды суспензию перемешивают в течение 12 часов. Твердое вещество отделяют от раствора осаждением и затем сушат в вакууме. Таким образом выделяют 0,6 г желтого порошка.

^1H ЯМР (d_8 -ТГФ, 22°C): δ : $0,80 \text{ млн}^{-1}$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $2,48 \text{ млн}^{-1}$ (s, 3H, $(\text{CH}_3)\text{-C}_9\text{H}_5$),

5,85 млн⁻¹ (s, 1H, (CH₃)-C₉H₅), от 6,4 до 7,9 млн⁻¹ (m, ароматические протоны C₉H₅ и C₁₃H₈).

II-1.с) Синтез металлоцена формулы A1: [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)(C₁₃H₈)NdCl]_p

5 0,6 г [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)(C₁₃H₈)]Li₂ (0,8 ммоль) растворяют в 20 мл ТГФ. Этот раствор вводят в раствор, содержащий 0,31 г NdCl₃(ТГФ)₂ (0,8 ммоль), и затем смесь перемешивают при температуре окружающей среды в течение 60 часов. Растворитель выпаривают и затем остаток растворяют в толуоле. После фильтрации, выпаривания
10 фильтрата и сушки в вакууме собирают 0,7 г зеленого порошка. Металлоцен находится в мономерной форме (p равно 1) или в форме димера (p равно 2).

Элементный анализ: % С составляет 56,35 и % Н составляет 5,87 (теория: % С составляет 55,20 и % Н составляет 5,02).

11-2) Синтез металлоцена формулы A2: [Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)NdCl]_p:

15 II-2.a) Синтез соединения Me₂Si(C₅Me₄H)(C₁₃H₉):

1,1 г Me₂Si(C₁₃H₉)Cl (4,2 ммоль) растворяют в 20 мл ТГФ. Раствор охлаждают до -78°C. Затем вводят суспензию, содержащую 1 эквивалент (CsMe₄HLi) в 20 мл ТГФ.

После возвращения к температуре окружающей среды, смесь перемешивают в течение 15 часов. Растворитель выпаривают, а затем остаток растворяют в 50 мл гептана. После
20 фильтрации и удаления соли, фильтрат выпаривают с получением 1,1 г желтого масла. Выход 75%.

¹H-ЯМР (d₂-дихлорметан): δ: -0,36 млн⁻¹ (s, 6H, Si(CH₃)₂), 1,80 млн⁻¹ (s, 6H, C₅(CH₃)₄H), 1,95 млн⁻¹ (s, 6H, C₅(CH₃)₄H), 3,19 млн⁻¹ (s, 1H, C₅Me₄H), 4,12 млн⁻¹ (s, 1H,
25 Si-CH C₁₃H₉), 7,34 млн⁻¹ (m, 4H, CH C₁₃H₉), 7,56 млн⁻¹ (d, JH-H=7 Гц, 2H, CH C₁₃H₉), 7,87 млн⁻¹ (d, JH-H=7 Гц, 2H, CH C₁₃H₉).

II-2.b) Синтез соединения Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)Li₂(Et₂O):

30 1,1 г Me₂Si(C₅Me₄H)(C₁₃H₉) (3,2 ммоль) растворяют в 30 мл диэтилового эфира.

Раствор охлаждают до 0°C. К этому раствору медленно вводят 4 мл 1,6 М BuLi (6,4 ммоль). Полученную суспензию перемешивают при температуре окружающей среды в течение 20 часов. Твердое вещество затем отделяют от раствора путем осаждения и после дважды промывают в холодных условиях по 10 мл Et₂O. После сушки в вакууме
35 извлекают 1,15 г желтого порошка. Выход 84%.

¹H ЯМР (d₅-пиридин): δ: 1,14 млн⁻¹ (t, 6H, CH₃ Et₂O), 1,35 млн⁻¹ (s, 6H, Si(CH₃)₂), 2,29 млн⁻¹ (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 2,53 млн⁻¹ (s, 6H, C₅(CH₃)₄), 3,38 млн⁻¹ (q, 4H, CH₂ Et₂O), 7,08
40 млн⁻¹ (t, JH-H=8 Гц, 2H, CH C₁₃H₈), 7,34 млн⁻¹ (t, JH-H=8 Гц, 2H, CH C₁₃H₈), 8,61 млн⁻¹ (d, JH-H=8 Гц, 2H, CH C₁₃H₈), 8,74 млн⁻¹ (d, JH-H=8 Гц, 2H, CH C₁₃H₈).

II-2.с) Синтез металлоцена формулы A2: [Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)NdCl]_p

1,15 г [Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)]Li₂(Et₂O) (2,7 ммоль) растворяют в 20 мл ТГФ. Этот
45 раствор вводят при комнатной температуре в раствор, содержащий 1,06 г NdCl₃(ТГФ)₂ (2,7 ммоль) в 30 мл ТГФ. Красный раствор перемешивают в течение 60 часов и затем растворитель выпаривают. Затем остаток растворяют в толуоле. После фильтрации толуол выпаривают, что приводит к получению липкого коричневого остатка. Этот

остаток обрабатывают горячим толуолом (90°C), что приводит к осаждению ярко-зеленого порошка, который затем сушат в вакууме. Металлоцен находится в мономерной форме (p равно 1) или в форме димера (p равно 2).

¹H-ЯМР (d₅-пиридин) при -10°C: δ: -5,70 млн⁻¹ (br, 6H), 2,20 млн⁻¹ (s, 2/3 толуола, C₆H₅-CH₃), 8,40 млн⁻¹ (t, 2H, C₅(CH₃)₄), 9,90 млн⁻¹ (br, 2H, C₅(CH₃)₄), 10,10 млн⁻¹ (d, 2H, C₅(CH₃)₄), 10,40 млн⁻¹ (br, 6H), 15,10 млн⁻¹ (br, 6H), 15,60 млн⁻¹ (br, 2H, C₅(CH₃)₄).

Элементные анализы: % C составляет 51,52 и % H составляет 5,47 (теория для [Me₂Si(C₅Me₄)(C₁₃H₈)]NdCl]+2 LiCl+2/3 толуола: % C составляет 51,54, % H составляет 4,72).

II-3) Синтез металлоцена формулы A3: [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂NdCl]_p:

II-3.a) Синтез соединения Me₂Si(2-Me-C₉H₆)₂:

1,71 г [2-Me-C₉H₆][Li] (12,5 ммоль) растворяют в 100 мл ТГФ. Этот раствор охлаждают до -20°C и затем добавляют 0,81 г Me₂SiCl₂ (6,25 ммоль) с использованием пипетки. После возвращения к температуре окружающей среды, смесь перемешивают в течение 12 часов. Затем раствор нагревают до 60°C и затем растворитель выпаривают в вакууме. Остаток растворяют в гептане. После фильтрации и удаления соли, фильтрат выпаривают, что приводит к получению 1,90 г желтого твердого вещества. Выход 95%.

II-3.b) Синтез соединения Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂Li₂:

1,90 г Me₂Si(2-Me-C₉H₆)₂ (6 ммоль) растворяют в 100 мл толуола. Раствор охлаждают до -20°C и затем добавляют 8,2 г 1,6 М BuLi (13,2 ммоль) с использованием пипетки. После возвращения к температуре окружающей среды, смесь перемешивают при температуре окружающей среды в течение 12 часов и затем при 80°C в течение 2 часов. Твердое вещество отделяют от его раствора, а затем дважды промывают в холодных условиях в 30 мл гептана. После сушки в вакууме получают 1,97 г желтого порошка. Выход 100%.

¹H ЯМР (d₈-ТГФ, 22°C): 0,70 млн⁻¹ (s, 6H, Si(CH₃)₂), 2,45 млн⁻¹ (s, 6H, (2-(CH₃)-C₉H₅)), 5,85 млн⁻¹ (s, 2H, CH C₉H₅), 6,40 млн⁻¹ (m, 4H, CH C₉H₅), 7,17 млн⁻¹ (m, 2H, CH C₉H₅), 7,63 млн⁻¹ (m, 2H, CH C₉H₅).

II-3.c) Синтез металлоцена формулы A3: [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂NdCl]_p

Раствор, содержащий 0,30 г NdCl₃ (1,2 ммоль) в 35 мл ТГФ, кипятят с обратным холодильником в течение ночи. 0,39 г [Me₂Si(2-Me-C₉H₅)₂Li₂] (1,2 ммоль) затем растворяют в 35 мл ТГФ и добавляют при температуре окружающей среды к предыдущему раствору. Затем смесь нагревают до 60°C и после выдерживают при этой температуре в течение 12 часов. Растворитель выпаривают, и продукт экстрагируют толуолом. После фильтрации, выпаривания растворителя в вакууме и сушки, выделяют 0,58 г зеленого твердого вещества. Металлоцен находится в мономерной форме (p равно 1) или в форме димера (p равно 2).

II-4) Синтез "контрольного" металлоцена В, известного из уровня техники [Me₂Si(C₁₃H₈)₂]NdCl:

1090 мг (2,8 ммоль) Me₂SiFlu₂Li₂, растворенного в 50 мл ТГФ, вводили при комнатной температуре в раствор, содержащий 620 мг (2,5 ммоль) NdCl₃ в 100 мл ТГФ (суспензию NdCl₃ предварительно нагревали с обратным холодильником в течение 12 часов). Смесь

кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов, затем растворитель выпаривали. Продукт экстрагировали толуолом, соль удаляли фильтрованием. После выпаривания фильтрата, получали 1390 мг (2,4 ммоль) неочищенного комплекса хлоро (μ-диметилсилил)бис(η⁵-флуоренил)неодима формулы [Me₂SiFlu₂]NdCl и молярной массы M равной 566,27 г/моль.

II-5) Испытание сополимеризации под низким давлением (начальное давление равно 4 бар (0,4 МПа)):

Каждый из металлоценов A1, A2, A3 и B применяют в сочетании с бутилоктилмагнием (сокращенно BOMAG) в качестве сокатализатора алкилирования для сополимеризации этилена и бутадиена. Каталитические системы получают, проводя предварительную активацию металлоцена сокатализатором BOMAG в соответствии с молярным соотношением (сокатализатор Mg/комплекс Nd) равным 5, время активации составляет 15 минут.

Полимеризацию проводят в стеклянном реакторе объемом 250 мл, в 200 мл толуола при температуре 80°C и при начальном давлении 4 бар (0,4 МПа). Мономеры вводят в среду в виде газообразных смесей, содержащих 10 и 20 мол. % бутадиена. После времени проведения реакции t (мин) сополимеризацию останавливают путем охлаждения и дегазации ректора, а затем получают сополимер осаждением из метанола. После сушки получают сополимер массой m (г).

Результаты различных испытаний приведены в таблицах с I по III. Значения, выраженные в кг/моль ч, указывают количество граммов полученного сополимера на моль металлоцена за час, и таким образом являются показателями каталитической активности. Среднечисленные молярные массы и полидисперсность определяли в соответствии со способом, описанным в Приложении 1. Микроструктуры сополимеров, определенные в соответствии со способом, описанным в Приложении 2, приведены в таблицах IV и V.

Таблица I: Условия сополимеризации с 10 мол.%

Испытание	Металлоцен	Масса металлоцена в мг	[Nd] мкмоль/л	[Mg] /[Nd]	Масса сополимера в г	Время в мин
Пример 1	A1	20,8	198	5	6,3	60

Пример 2	A2	19	182	5	9,5	60
Пример 3	A3	на	на	на	на	на
Контрольный пример 1	B (контроль)	35	183	20	5,8	90

Таблица II: Условия сополимеризации с 20 мол.%

Испытание	Металлоцен	Масса металлоцена в мг	[Nd] мкмоль/л	[Mg]/[Nd]	Масса сополимера в г	Время в мин
Пример 4	A1	22,6	218	5	5,4	60
Пример 5	A2	21	201	5	7,1	60
Пример 6	A3	21,4	195	5	5,2	60
Контрольный пример 2	B (контроль)	35	183	20	13,2	180

Таблица III: Активность металлоценов и макроструктуры сополимеров

Испытание	Мол.% бутадиена в исходной смеси	Активность в кг/моль·ч	M _n в г/моль	PI
Пример 1	10	161	18600°	2,10
Пример 2	10	203	15200	1,80
Пример 3	10	на	на	на
Пример 4	20	127	11900	1,60
Пример 5	20	132	12750	1,60
Пример 6	20	122	6400	1,80
Контрольный пример 1 (контроль)	10	90	4500	1,60
Контрольный пример 2	20	70	7800	1,50

Таблица IV: Характеристика микроструктур сополимеров с помощью ¹³C ЯМР

Испытание	Мол.% бутадиеновых звеньев	Мол.% транс-1,4-звеньев	Мол.% 1,2-звеньев	Мол.% 1,2-циклогександиловых звеньев
Пример 1	12,1	66,3	12	21,7

Пример 2	11,7	68,2	12,2	19,6
Пример 3	на	на	на	на
Пример 4	34,6	69,7	20,7	9,6
Пример 5	28,2	67	21,3	11,7
Пример 6	28,4	85,9	7,2	6,9
Контрольный пример 1	6,0	21,5	21,2	57,2
Контрольный пример 2	11,0	24,6	21,8	53,5

Таблица V: Характеристика микроструктур сополимеров с помощью ^{13}C ЯМР

Испытание	Мол.% бутадиеновых звеньев	Мол.% 1,2 и 1,2- циклогександиоловых звеньев
Пример 1	12,1	33,7
Пример 2	11,7	31,8
Пример 3	на*	на*
Пример 4	34,6	30,3
Пример 5	28,2	33,0
Пример 6	28,4	14,1
Контрольный пример 1	6,0	78,4
Контрольный пример 2	11,0	75,3

на - нет данных

Приложение 1:

Анализ сополимеров способом эксклюзионной хроматографии:

а) Для сополимеров, растворимых в тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре окружающей среды, молярные массы определяли с помощью эксклюзионной хроматографии в ТГФ. Образцы впрыскивали с помощью инжектора Waters 717 и насоса Waters 515 HPLC со скоростью потока 1 мл/мин в ряд колонок Polymer Laboratories.

Этот ряд колонок, помещенных в термостатированную камеру при 45°C, состоит из:

- одной форколонки PL Gel 5 мкм,
- двух колонок PL Gel 5 мкм Mixed-C,
- одной колонки PL Gel 5 мкм-500 Å.

Детектирование проводят с использованием рефрактометра Waters 410.

Молярные массы определяли путем относительной калибровки с применением полистирола, сертифицированного Polymer Laboratories, в качестве эталона

Эксклюзионная хроматография, не являясь абсолютным методом, позволяет понять распределение молекулярных масс полимера. Различные среднечисленные молярные массы (M_n) и среднемассовые молярные массы (M_w) можно определить на основе коммерчески доступных эталонных продуктов, и рассчитать коэффициент

полидисперсности (PI равен M_w/M_n).

б) Для сополимеров, не растворимых в тетрагидрофуране при температуре окружающей среды, молярные массы определяли в 1,2,4-трихлорбензоле. Сначала их растворяли в горячих условиях (4 ч 00 мин при 150°C), а затем вводили при 150°C со скоростью потока 1 мл/мин в хроматограф Waters Alliance GPCV 2000, оборудованный тремя колонками Styragel (две колонки HT6E и одна колонка HT2).

Детектирование проводили с применением рефрактометра Waters.

Среднемассовые молярные массы и PI определяли путем относительной калибровки с применением полистирола, сертифицированного Polymer Laboratories, в качестве эталона.

Приложение 2:

Определение микроструктур бутадиеновых звеньев, включенных в сополимеры этилена и бутадиена, с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР.

ЯМР-спектроскопический анализ высокого разрешения проводили с применением спектрометра Bruker DRX 400 с частотой 400 МГц для наблюдения ^1H -спектра и частотой 100,6 МГц для наблюдения ^{13}C -спектра. 1D-спектры получали с помощью 5-мм зонда QNP при температуре 363 К (89,85°C). Для 2D-спектров использовали широкополосный зонд с градиентом поля по оси z. Корреляции ^1H - ^1H определяли с последовательностью gs-COSY и корреляции ^1H - ^{13}C с последовательностями gs-HMQC и gs-HMBC. В качестве растворителя использовали смесь тетрахлорэтилена (ТХЭ) и пердейтробензола (C_6D_6) (объемное отношение составляет 2/1). Концентрации полимера для анализа составляли от 10 до 15 мас. %. Химические сдвиги (δ) приведены в млн $^{-1}$, тетраметилсилан (ТМС) взят в качестве внутреннего эталона; в отсутствие ТМС в качестве внутреннего эталона применяли резонанс полиэтилена ("PE" при δ равен 30,06 млн $^{-1}$).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Во всех схемах и таблицах настоящего Приложения использовались следующие обозначения.

Т: бутадиеновое или изопреновое звено, включенное как транс-1,4-звено,

С: бутадиеновое или изопреновое звено, включенное как цис-1,4-звено

Л: бутадиеновое звено, включенное как цис- или транс-1,4-звено,

V: бутадиеновое звено, включенное как 1,2 (виниловое)-звено,

Е: этиленовое звено,

В: бутадиеновое звено (без различия микроструктуры),

Су-1,2-Т: транс-1,2-циклогексановое звено,

Су-1,2-С: цис-1,2-циклогексановое звено,

Су-1,4-С: 1,4-циклогексановое звено.

Что касается записи сигналов, полученных от 1,2- (V) и транс-1,4 (Т) и транс-1,2-циклогексановых (Су-1,2-Т) звеньев, следует сделать ссылку на статью "Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by ^1H and ^{13}C NMR": M.F. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz and C. Boisson, *Macromolecules*, 2001, 34, 6304.

Схема 1. Обозначения, используемые для различных атомов углерода в 1,2-

циклогексановом звене в изолированной форме в сополимерной цепи.

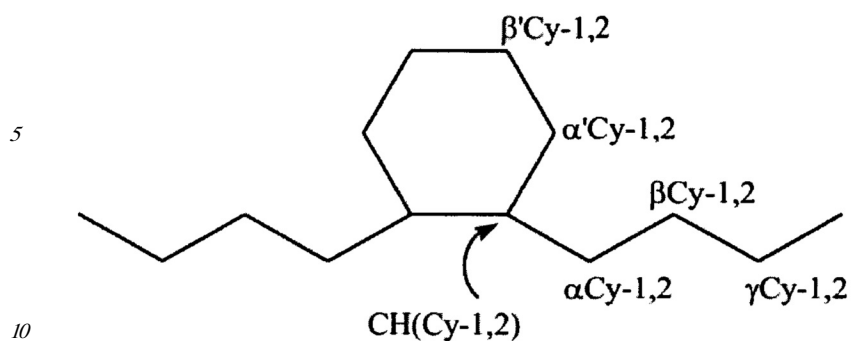


Таблица 1: Химические сдвиги атомов углерода, относящихся к транс-1,2-циклогексановым звеньям

15

20

Тип атома углерода	δ (млн ⁻¹)
α Cy-1,2-Т	33,96
β Cy-1,2-Т	27,00
γ Cy-1,2-Т	30,59
α' Cy-1,2-Т	32,26
β' Cy-1,2-Т	26,66
(CH)Cy-1,2-Т	42,01

Таблица 2: Химические сдвиги атомов углерода, относящихся к цис-1,2-циклогексановым звеньям

25

30

Тип атома углерода	δ (млн ⁻¹)
α Cy-1,2-С	28,14
β Cy-1,2-С	29,25
γ Cy-1,2-С	
α' Cy-1,2-С	30,50
β' Cy-1,2-С	24,22
(CH)Cy-1,2-С	39,67

35

Схема 2. Обозначения, используемые для различных атомов углерода в 1,4-циклогексановом звене в изолированной форме в цепи сополимера.

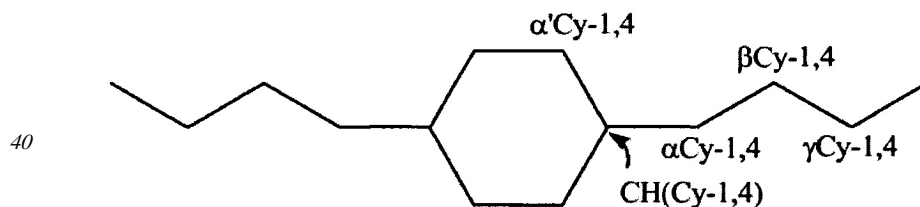


Таблица 3: Химические сдвиги атомов углерода, относящихся к 1,4-циклогексановым звеньям

Тип атома углерода	δ (млн ⁻¹)
α Су-1,4	37,90
β Су-1,4	27,30
γ Су-1,4	30,40
α' Су-1,4	33,90
(CH)Су-1,4	38,40

(57) Формула изобретения

1. Каталитическая система для сополимеризации этилена и 1,3-диена, основанная, по меньшей мере,

- на металлоцене формулы (I),
- на металлорганическом соединении в качестве сокатализатора, выбранном из группы, состоящей из алкилмагниевых соединений, алкиллитиевых соединений, реактивов Гриньяра и смесей алкиллитиевых соединений и алкилалюминиевых соединений,



- Met представляет собой атом неодима,
- обозначение G представляет собой атом галогена, выбранный из хлора, йода и брома,
- L представляет собой молекулу комплексообразующего растворителя, которая представляет собой молекулу простого эфира,
- x равен 0 или 1,
- p представляет собой целое число, равное 1 или 2,
- Cp^1 и Cp^2 , которые являются одинаковыми или различными, выбраны из группы, состоящей из цикlopentadiенильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 и 5 положениях, замещенных флуоренильных групп, незамещенной флуоренильной группы и инденильных групп, замещенных по меньшей мере во 2 положении,
- заместители во 2 и 5 положениях цикlopentadiенильных групп и заместитель во 2 положении инденильных групп представляют собой алкилы, содержащие от 1 до 6 атомов углерода,

- R представляет собой группу, которая соединяет Cp^1 и Cp^2 и соответствует формуле MR^1R^2 , где M представляет собой атом Si, и R^1 и R^2 , которые являются одинаковыми или различными, представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода,

- при условии, если Cp^1 представляет собой незамещенную флуоренильную группу, то Cp^2 отличается от незамещенной флуоренильной группы и замещенной флуоренильной группы.

2. Каталитическая система по п. 1, в которой группы Cp^1 и Cp^2 содержат по меньшей мере 9 атомов углерода.

3. Каталитическая система по п. 1 или 2, в которой алкилы, являющиеся заместителями во 2 и 5 положениях цикlopentadiенильных групп и заместителями во 2 положении

инденильных групп, представляют собой метил.

4. Каталитическая система по любому из пп. 1-3, в которой циклопентадиенильная группа, замещенная по меньшей мере во 2 и 5 положениях, представляет собой 2,3,4,5-тетраметилциклопентадиенил.

5. Каталитическая система по любому из пп. 1-4, в которой инденильная группа, замещенная по меньшей мере во 2 положении, представляет собой 2-метилинденил.

6. Каталитическая система по любому из пп. 1-5, в которой G представляет собой атом хлора.

7. Каталитическая система по любому из пп. 1-6, в которой L представляет собой молекулу тетрагидрофурана.

8. Каталитическая система по любому из пп. 1-7, в которой P представляет собой SiMe_2 группу.

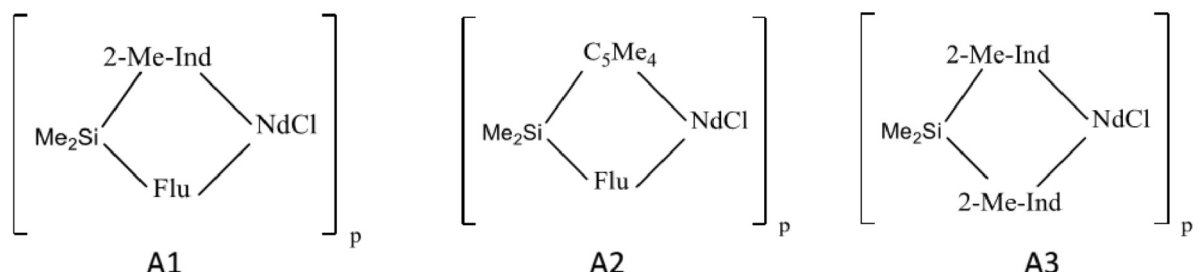
9. Каталитическая система по любому из пп. 1-8, в которой Cr^1 представляет собой инденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 положении.

10. Каталитическая система по любому из пп. 1-9, в которой Cr^1 представляет собой циклопентадиенильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 и 5 положениях, предпочтительно метилом.

11. Каталитическая система по п. 9 или 10, в которой Cr^2 представляет собой замещенную или незамещенную флуоренильную группу, предпочтительно незамещенную флуоренильную группу.

12. Каталитическая система по любому из пп. 1-9, в которой Cr^1 и Cr^2 , которые являются одинаковыми или различными, каждый представляют собой инденильную группу, замещенную по меньшей мере во 2 положении, предпочтительно метилом.

13. Каталитическая система по любому из пп. 1-12, в которой металлоцен имеет формулу A1, A2 или A3



причем обозначение 2-Me-Ind представляет собой инденильную группу, замещенную во 2 положении метилом, C_5Me_4 представляет собой тетраметилциклопентадиенильную группу, обозначение Flu представляет собой флуоренильную группу C_{13}H_8 , p равно 1 или 2.

14. Каталитическая система по любому из пп. 1-13, в которой сокатализатор представляет собой алкилмагниевое соединение, предпочтительно бутилоктилмагний.

15. Каталитическая система по любому из пп. 1-13, дополнительно содержащая углеводородный растворитель.

16. Способ получения сополимера этилена и 1,3-диена, включающий сополимеризацию смеси мономеров этилена и 1,3-диена, отличающийся тем, что сополимеризацию проводят в присутствии каталитической системы, определенной в любом из пп. 1-15.

17. Способ по п. 16, в котором 1,3-диен представляет собой 1,3-бутадиен.

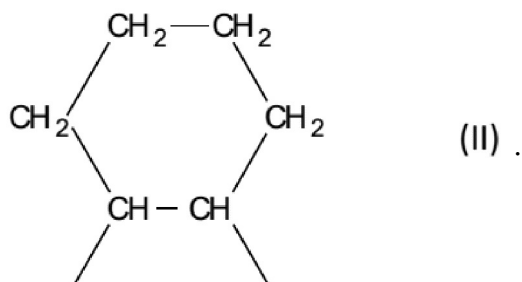
18. Соплимер этилена и 1,3-бутадиена, содержащий 1,2-циклогександиильные звенья

и транс-1,4-звенья, который может быть получен способом по п. 17, отличающийся тем, что

- молярное содержание транс-1,4-звеньев составляет более 50% 1,3-бутадиена, включенного в сополимерную цепь,

- молярная степень включения 1,3-бутадиена в сополимерную цепь составляет от 11,5 до 35 мол.%, причем известно, что от 10 до 40 мол.% включенного 1,3-бутадиена присутствует в форме виниловых звеньев и 1,2-циклогександиильных звеньев,

транс-1,4-звено представляет собой 1,4-звено формулы $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ в его транс-конфигурации, 1,2-циклогександиильное звено имеет формулу (II)



19. Сополимер по п. 18, в котором от 20 до 35 мол.% включенного 1,3-бутадиена присутствует в форме виниловых звеньев и 1,2 циклогександиильных звеньев.

20. Сополимер по п. 18 или 19, в котором молярная степень включения 1,3-бутадиена в сополимерную цепь составляет от 20 до 25 мол.%.

21. Сополимер по любому из пп. 18-20, в котором менее 0,5 мол.% включенного 1,3-бутадиена присутствует в форме цис-1,4-звена, которое представляет собой 1,4-звено в его цис-конфигурации.