



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101400707 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200780008625. 0

(22) 申请日 2007. 02. 05

(30) 优先权数据

065855/2006 2006. 03. 10 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 09. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/051929 2007. 02. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02007/105388 JA 2007. 09. 20

(73) 专利权人 独立行政法人理化学研究所

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 候召民 张立新

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吴娟 孙秀武

(51) Int. Cl.

C08F 4/54 (2006. 01)

C08F 36/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004/000894 A1, 2003. 12. 31, 说明书第 2 页第 14 行 - 第 104 页第 4 行.

WO 2004/000894 A1, 2003. 12. 31,

CN 1100107 A, 1995. 03. 15, 说明书第 3 页第 11 行 - 第 4 页第 12 行, 第 8 页第 19 行.

审查员 李蔚慰

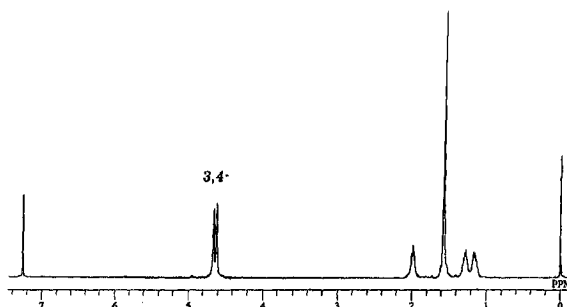
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 6 页

(54) 发明名称

用于异戊二烯系化合物聚合的聚合催化剂组合物

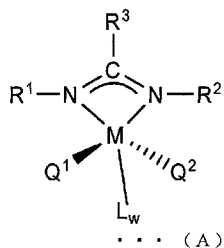
(57) 摘要

为了提供具有高等规立构性的 3,4- 异戊二烯系聚合物, 使用通式 (A) 所示的络合物和催化活化剂, 使异戊二烯系化合物聚合。通式 (A) 中, R¹、R²各自独立, 表示烷基、环己基、芳基或芳烷基, R³表示烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基, 脂族、芳族或环状的氨基, 或者磷基、氧硼基、烷硫基或芳硫基、烷氧基或芳氧基, M 表示 Sc、Y 或除 Pm 以外的从 La 到 Lu 的稀土类元素, Q¹和 Q²各自独立, 表示单阴离子性配位体, L 表示中性路易斯碱, w 表

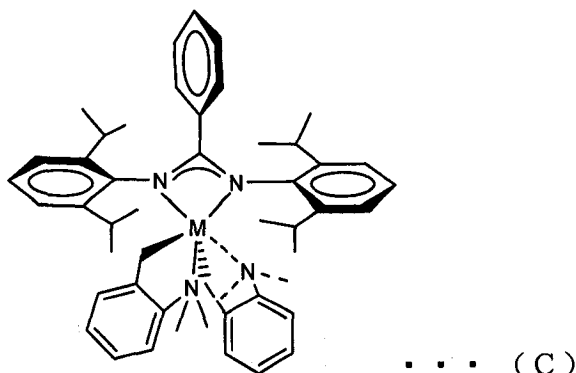


CN 101400707 B

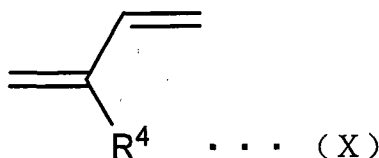
示 0 ~ 3 的整数。



1. 用于通式 (X) 所示的异戊二烯系化合物聚合的聚合催化剂组合物, 其特征在于: 该催化剂组合物含有通式 (C) 所示的络合物和催化活化剂:



通式 (C) 中, M 表示钪 Sc、钇 Y 或除钷 Pm 以外的从镧 La 到镥 Lu 的稀土类元素的任一种;



通式 (X) 中, R^4 表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基或烯基, 其中所述烯基中碳原子数 1 的烯基除外。

2. 权利要求 1 的聚合催化剂组合物, 其中上述催化活化剂是含有非配位性阴离子和阳离子的离子性化合物。

3. 权利要求 2 的聚合催化剂组合物, 其特征在于: 上述非配位性阴离子是四价硼阴离子。

4. 异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 使用权利要求 1 的聚合催化剂组合物, 使通式 (X) 所示的异戊二烯系化合物聚合。

5. 权利要求 4 的异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 通式 (X) 中的 R^4 是甲基。

6. 权利要求 4 或 5 的异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 上述聚合是溶液聚合, 聚合反应温度为 0°C 以下。

7. 异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 使用权利要求 2 的聚合催化剂组合物, 使通式 (X) 所示的异戊二烯系化合物聚合。

8. 权利要求 7 的异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 上述聚合是溶液聚合, 聚合反应温度为 0°C 以下。

9. 异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 使用权利要求 3 的聚合催化剂组合物, 使通式 (X) 所示的异戊二烯系化合物聚合。

10. 权利要求 9 的异戊二烯系聚合物的制备方法, 其特征在于: 上述聚合是溶液聚合, 聚合反应温度为 0°C 以下。

用于异戊二烯系化合物聚合的聚合催化剂组合物

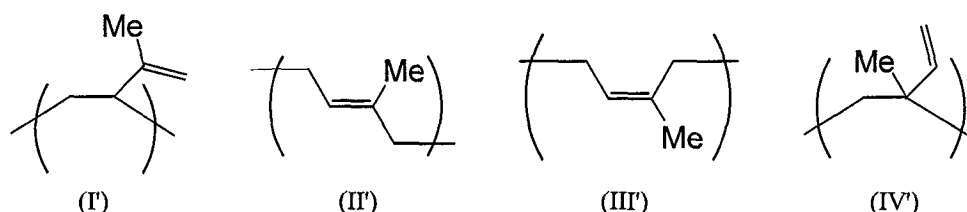
技术领域

[0001] 本发明涉及异戊二烯系聚合物,特别是具有位置选择性、且具有高的立构规整度的异戊二烯系聚合物、优选聚异戊二烯的制备方法以及其中所使用的聚合催化剂组合物。

背景技术

[0002] 聚异戊二烯可能具有以下四种不同的结构单元。即,通式(I')所示的3,4键合型结构单元、通式(II')所示的反式1,4键合型结构单元、通式(III')所示的顺式1,4键合型结构单元以及通式(IV')所示的1,2键合型结构单元。

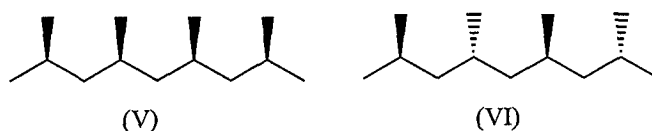
[0003]



[0004] 上述结构单元中,对于选择性地具有通式(I')所示结构单元的聚异戊二烯的制备已报道有以下两种。其一是使用烷基铝-醇钛($AlEt_3-Ti(OC_3H_7-n)_4$)系的催化剂作为聚合催化剂,使异戊二烯聚合,制备上述聚合物的报告(参照非专利文献1)。另一种是使用了在 $FeCl_2$ 上配位有鹰爪豆碱的络合物作为聚合催化剂,使异戊二烯聚合,制备上述聚合物的报告(非专利文献2)。

[0005] 另一方面,选择性地具有通式(I')所示结构单元的聚异戊二烯,由于该结构单元排列的立构规整度不同而使物性有很大不同。如含有通式(I')所示结构单元的聚异戊二烯,主链原子上具有不同的两个支链取代基的高分子可以产生两种立体异构。立构规整度是指显示该立体异构的部分的高分子主链中的排列的方式或秩序。将不同的两种支链取代基之一只与高分子主链所形成的平面单侧结合的高分子称为等规立构聚合物(下述通式(V)表示),将与平面交互在两个方向上结合的高分子称为间规立构聚合物(下述通式(VI)表示)。将上述没有规则性的高分子称为无规立构聚合物。

[0006]



[0007] 上述的非专利文献1中,对于所得的聚异戊二烯记载为无规立构聚合物,非专利文献2中,对于所得的聚异戊二烯的立构规整度没有记载。因此,人们需求选择性地具有通式(I')的聚异戊二烯,且具有高立构规整度的聚异戊二烯。

[0008] 上述技术背景中,有人报道了制备具有高立构规整度的聚异戊二烯的方法(专利文献1)。这里,是使用金属茂系催化剂进行聚异戊二烯的聚合。使用上述催化剂进行异戊二烯的聚合,则可以制备具有高立构规整度的聚异戊二烯,但是目前存在着该催化剂的成本高的问题。

[0009] 因此,人们需求用于以低成本制备具有高立构规整度的聚异戊二烯等的异戊二烯系聚合物的其它的催化剂。

[0010] 另一方面,有人报道了使用含有脒的非金属茂系催化剂制备聚乙烯(非专利文献3)。其中报道称,通过改变中心金属,可以使聚乙烯的收率改变。但是,对于制备具有高立构规整度的异戊二烯系聚合物尚未有报道。

[0011] 专利文献1:国际公开第05/085306号小册子

[0012] 非专利文献1:Makromolekulare Chem(1964),77,126~138页

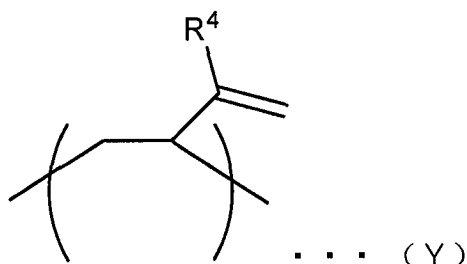
[0013] 非专利文献2:Macromolecules(2003),36,7953~7958页

[0014] 非专利文献3:J. AM. CHEM. SOC. (2004),126,9182~9183页

发明内容

[0015] 本发明针对上述状况而设,其课题在于提供聚合催化剂组合物,该聚合催化剂组合物用于以低成本制备选择性地具有下述通式(Y)所示的结构单元、且该结构单元的排列的立构规整度高的异戊二烯系聚合物(特别是等规立构的异戊二烯系聚合物);还提供使用该聚合催化剂组合物制备立构规整度高的异戊二烯系聚合物的方法。

[0016]

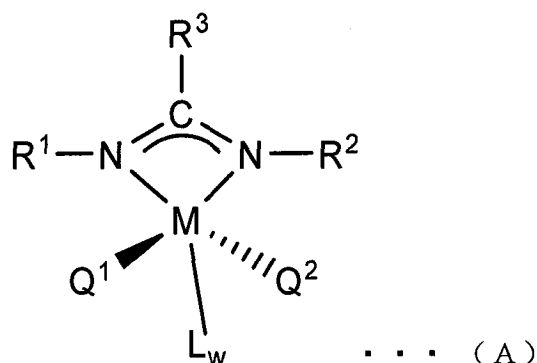


[0017] (通式(Y)中, R^4 表示碳原子数1~10的烷基或烯基)。

[0018] 即,本发明如下。

[0019] (1)用于通式(X)所示的异戊二烯系化合物聚合的聚合催化剂组合物,其特征在于:该催化剂组合物含有通式(A)所示的络合物和催化活化剂:

[0020]



[0021] (通式(A)中,

[0022] R^1 和 R^2 各自独立,表示烷基、环己基、芳基或芳烷基,

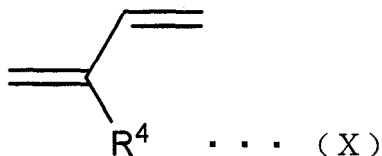
[0023] R^3 表示烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基,脂族、芳族或环状的氨基,或者膦基、氧硼基、烷硫基或芳硫基、烷氧基或芳氧基,

[0024] M表示钪Sc、钇Y或除铪Pm以外的从镧La到镥Lu的稀土类元素的任一种,

[0025] Q^1 和 Q^2 各自独立,表示单阴离子性配位体,

[0026] L 表示中性路易斯碱, w 表示 0 ~ 3 的整数);

[0027]

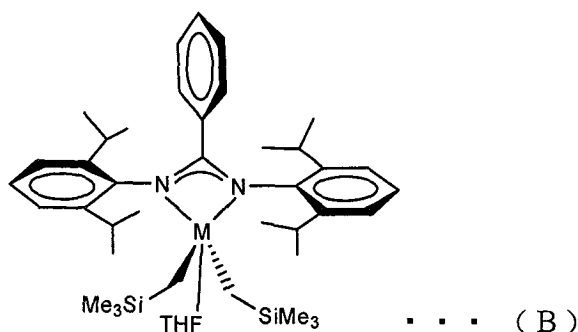


[0028] (通式 (X) 中, R^4 表示碳原子数 1 ~ 10 的烷基或烯基)。

[0029] (2) (1) 的聚合催化剂组合物,其特征在于:通式 (A) 中的 R^1 和 R^2 表示 2,6-二异丙基苯基, R^3 表示苯基。

[0030] (3) (1) 或 (2) 的聚合催化剂组合物,其特征在于:通式 (A) 所示的络合物是通式 (B) 所示的化合物:

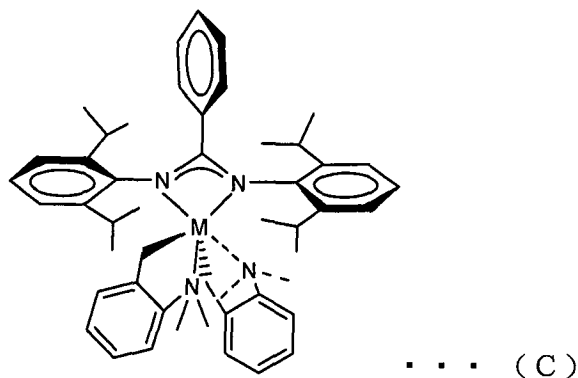
[0031]



[0032] (通式 (B) 中, M 表示钪 Sc、钇 Y 或除钷 Pm 以外的从镧 La 到镥 Lu 的稀土类元素的任一种)。

[0033] (4) (1) 或 (2) 的聚合催化剂组合物,其特征在于:通式 (A) 所示的络合物是通式 (C) 所示的化合物:

[0034]



[0035] (通式 (C) 中, M 表示钪 Sc、钇 Y 或除钷 Pm 以外的从镧 La 到镥 Lu 的稀土类元素的任一种)。

[0036] (5) (1) ~ (4) 中任一项的聚合催化剂组合物,其中上述催化活化剂是含有非配位性阴离子和阳离子的离子性化合物。

[0037] (6) (5) 的聚合催化剂组合物,其特征在于:上述非配位性阴离子是四价硼阴离子。

[0038] (7) 异戊二烯系聚合物的制备方法,其特征在于:使用 (1) ~ (6) 中任一项的聚合

催化剂组合物,使通式(X)所示的异戊二烯系化合物聚合。

[0039] (8)(7)的制备方法,其特征在于:通式(X)中的 R^4 是甲基。

[0040] (9)(7)或(8)的制备方法,其特征在于:上述聚合是溶液聚合,聚合反应温度为 0°C 以下。

[0041] 附图简述

[0042] 图1是实施例1所得的聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0043] 图2是实施例1所得的聚异戊二烯的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

[0044] 图3是实施例1所得的聚异戊二烯的GPC图。

[0045] 图4是实施例1所得的聚异戊二烯的DSC图。

[0046] 图5是实施例4所得的聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0047] 图6是实施例4所得的聚异戊二烯的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

[0048] 图7是实施例4所得的聚异戊二烯的DSC图。

[0049] 图8是参考例1所得的聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

[0050] 图9是参考例1所得的聚异戊二烯的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图。

[0051] 实施发明的最佳方式

[0052] 本发明的聚合催化剂组合物的特征在于:包含上述通式(A)所示的络合物和催化活化剂。

[0053] 通式(A)中, R^1 和 R^2 各自独立,为烷基、取代或无取代的环己基、芳基或芳烷基。烷基可例举甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基等。取代的环己基可例举以烷基作为取代基的环己基,例如甲基环己基等。无取代的芳基例如有苯基,取代的芳基例如有以烷基作为取代基的苯基等。无取代的芳烷基例如有苄基,取代的芳烷基例如有以烷基作为取代基的苄基等。其中优选以烷基作为取代基的苯基,特别优选2,6-二异丙基苯基。 R^1 和 R^2 可以相同或不同,优选 R^1 和 R^2 均为以烷基作为取代基的苯基,进一步优选均为2,6-二异丙基苯基。

[0054] R^3 表示烷基、烯基、炔基、芳基或芳烷基,脂族、芳族或环状的氨基,或者膦基、氧硼基、烷硫基或芳硫基、烷氧基或芳氧基。其中优选芳基,特别优选苯基。

[0055] 进一步优选本发明的聚合催化剂组合物中所含的络合物具有 R^1 和 R^2 均为2,6-二异丙基苯基、且 R^3 为苯基而形成的N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)苯甲脒盐(benzamidinate)(NCN)的结构。

[0056] 通式(A)中,中心金属M表示钪Sc、钇Y或除钷Pm以外的从镧La到镱Lu的稀土类元素的任一种。本发明的聚合催化剂组合物中所含的络合物中,中心金属M可根据要聚合的单体种类等适当选择,优选钪Sc、钇Y或镱Lu,特别优选钪Sc。

[0057] 通式(A)中, Q^1 和 Q^2 是单阴离子性配位体。单阴离子性配位体例如有:1)氢化物、2)卤化物、3)取代或无取代的碳原子数1~20的烃基、4)取代或无取代的碳原子数1~20的烷氧基或芳氧基、5)取代或无取代的碳原子数为1~20的酰胺基(包含甲硅烷基酰胺基)、6)膦基等,优选烃基但并不限于此。

[0058] Q^1 和 Q^2 可相互结合,或者一起形成二阴离子性配位体。二阴离子性配位体例如有:亚烷基、二烯、环金属化的烃基或双齿螯合配位体等。

[0059] 上述卤化物可以是任意的氯化物、溴化物、氟化物和碘化物。

[0060] 上述碳原子数1~20的烃基可以是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁

基、戊基 (pentyl group)、戊基 (amyl group)、异戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、鲸蜡基、2-乙基己基等烷基, 乙烯基、1-丙烯基、异丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、巴豆基等烯基, 乙炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基等炔基, 苯基、甲苯基等芳基, 苄基、二苯基甲基、苯基乙基、二苯基乙基等苯基烷基等芳烷基, 三烷基甲硅烷基甲基、双(三烷基甲硅烷基)甲基、2-苯基乙炔基、2-(三甲基甲硅烷基)乙炔基、甲基苯基、二甲基苯基、氨基苯基、邻N,N-二甲基氨基苄基等氨基苄基, 邻(甲硫基)苄基等硫苄基, 邻甲氧基苄基等烷氧基苄基, 邻(二甲基膦基)苄基等膦基苄基等。

[0061] 本发明中, Q^1 和 Q^2 优选为三烷基甲硅烷基甲基或氨基苄基。三烷基甲硅烷基甲基的甲硅烷基元素上的三个烷基例如有: 碳原子数 1~6 左右、优选碳原子数 1~4 左右的直链或支链基团, 进一步优选甲基。该三烷基甲硅烷基例如有三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基等。氨基苄基优选邻N,N-二甲基氨基苄基。

[0062] 上述烷氧基或芳氧基优选甲氧基、取代或无取代的苯氧基等。

[0063] 上述酰胺基优选为二甲基酰胺基、二乙基酰胺基、甲基乙基酰胺基、二叔丁基酰胺基、二异丙基酰胺基、无取代或取代二苯基酰胺基、双(三甲基甲硅烷基)酰胺基等。

[0064] 上述膦基优选为二苯膦基、二环己膦基、二异丙基膦基、二乙基膦基、二甲基膦基等。

[0065] 上述亚烷基优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚苄基等。

[0066] 上述环金属化的烃基优选丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯等。

[0067] 上述二烯优选 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,3-己二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、2,4-二甲基-1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-己二烯、2,4-己二烯等。

[0068] 上述通式 (I) 中的 L 为中性路易斯碱。中性路易斯碱可例举四氢呋喃 (THF)、二乙醚、二甲基苯胺、三甲膦、氯化锂等。其中优选四氢呋喃。

[0069] 中性路易斯碱 L 可以与 Q^1 和 / 或 Q^2 结合, 形成所谓的多齿配位体。

[0070] 通式 (I) 中的 L_w 中的 w 表示中性路易斯碱的个数。w 根据中心金属 M 的种类等不同, 但通常为 0~3 的整数, 优选 0 或 1。

[0071] 另外, 本发明的聚合用催化剂组合物中所含的通式 (A) 所示的络合物优选为上述通式 (B) 或 (C) 所示的化合物。通式 (B) 或 (C) 中, 中心金属 M 表示钪 Sc、钇 Y 或除钷 Pm 以外的从镧 La 到镥 Lu 的稀土类元素的任一种。本发明的聚合催化剂组合物中所含的络合物中, 中心金属 M 可根据要聚合的单体的种类等适当选择, 但优选钪 Sc、钇 Y 或镥 Lu, 特别优选钪 Sc。

[0072] 本发明的聚合催化剂组合物中所含的催化活化剂是离子性化合物、烷基铝化合物或路易斯酸等, 优选含有由非配位性阴离子和阳离子形成的离子性化合物。上述催化活化剂使本发明的络合物活化, 发挥聚合催化剂的活性。其活化机理是上述络合物与催化活化剂反应, 与上述络合的稀土类金属原子有多个配位的 Q^1 或 Q^2 脱离, 生成阳离子性络合物 (活性种)。

[0073] 离子性化合物的非配位性阴离子例如优选四价硼阴离子, 例如有: 四苯基硼酸盐、四(一氟苯基)硼酸盐、四(二氟苯基)硼酸盐、四(三氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸盐、四(四氟甲基苯基)硼酸盐、四(甲苯基)硼酸盐、四(二甲苯基)硼酸盐、(五氟苯基)三苯基硼酸盐、[三(五氟苯基)苯基]硼酸盐、十三氢-7,8-二羰基十一硼酸盐

(tridecahydride-7,8-dicarbaundecaborate) 等。

[0074] 离子性化合物的阳离子例如有：碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、磷阳离子、环庚三乙烯炔阳离子、具有过渡金属的二茂铁阳离子等。碳鎓阳离子的具体例子有：三苯基碳鎓阳离子、三取代苯基碳鎓阳离子等三取代碳鎓阳离子。三取代苯基碳鎓阳离子的具体例子有：三（甲基苯基）碳鎓阳离子、三（二甲基苯基）碳鎓阳离子。铵阳离子的具体例子有：三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子、三叔丁基铵阳离子、三正丁基铵阳离子等三烷基铵阳离子，N,N-二乙基苯胺阳离子、N,N-2,4,6-五甲基苯胺阳离子等N,N-二烷基苯胺阳离子，二（异丙基）铵阳离子、二环己基铵阳离子等二烷基铵阳离子。磷阳离子的具体例子有：三苯基磷阳离子、三（甲基苯基）磷阳离子、三（二甲基苯基）磷阳离子等三芳基磷阳离子。

[0075] 即，上述离子性化合物可以使用由分别选自上述非配位性阴离子和阳离子组合而成的化合物。例如优选四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓、四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓、四（五氟苯基）硼酸N,N-二甲基苯胺、四（五氟苯基）硼酸1,1'-二甲基二茂铁等。其中优选使用四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓、四（五氟苯基）硼酸N,N-二甲基苯胺。离子性化合物可以使用一种，也可以将两种以上组合使用。可与过渡金属化合物反应、生成阳离子性过渡金属化合物的路易斯酸可以使用 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 等，还可以将它们与上述离子性化合物组合使用。

[0076] 本发明的聚合催化剂组合物可含有通式(A)所示的络合物的至少一种和催化活化剂的至少一种，但优选含有通式(B)和(C)所示的络合物的至少一种和四（五氟苯基）硼酸三苯基碳鎓 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 以及四（五氟苯基）硼酸N,N-二甲基苯胺 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ 的至少一种。特别优选含有选自 $(NCN)Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ 、 $(NCN)Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ 以及 $(NCN)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 的络合物和 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 。

[0077] 本发明的聚合催化剂组合物中，通式(A)所示的络合物可以使用任意的量，可根据聚合的异戊二烯系化合物的量以及作为制备目标的异戊二烯系聚合物的分子量适当调节。优选为适合在后述的异戊二烯系聚合物制备方法中使用的量。催化活化剂的量也可同样调节，但通常相对于1mol上述络合物为0.5~5mol、优选为约1倍摩尔。

[0078] 另外，异戊二烯系聚合物的制备方法中使用的聚合催化剂可以含有有机铝系化合物或铝氧烷等第三成分。加入有机铝系化合物或铝氧烷，则可促进反应体系内杂质的除去或链转移，因此可以预想催化活性或所得聚合物的分子量等可以变化。

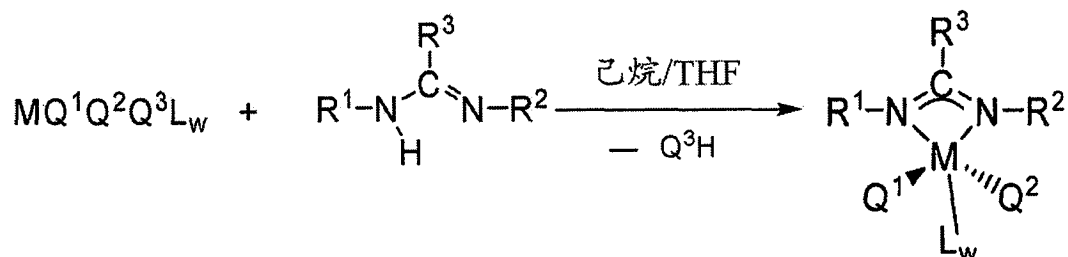
[0079] 本发明的聚合催化剂组合物用作上述通式(X)所示的异戊二烯系化合物的聚合。通式(X)中， R^1 表示烷基或烯基。例如为碳原子数1~10（优选碳原子数1~6）的烷基或烯基，特别优选甲基或4-甲基-3-戊烯基。

[0080] <本发明的异戊二烯系聚合物的制备方法>

[0081] 具有高等规异构性的异戊二烯系聚合物可使用通式(A)所示的络合物和催化活化剂，通过将上述通式(X)所示的异戊二烯系化合物聚合来制备。

[0082] 通式(A)所示的络合物例如可按照以下的方案制备。本领域技术人员可参照下述所示的常规合成方案，适当选择起始原料、反应试剂、反应条件等，还可以根据需要对这些方法进行适当的修饰或改变，由此可以容易地制备通式(A)所示的络合物。需要说明的是，通式(A)所示的络合物的合成可按照J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 9182~9183的内容。

[0083]



[0084] 异戊二烯系聚合物的制备中,该络合物的使用量相对于 1mol 异戊二烯系化合物通常为 0.00001 ~ 0.05mol、优选为 0.0001 ~ 0.01mol。相对于异戊二烯,如果减少该络合物的量,则可以使所得异戊二烯系聚合物的分子量增大,相反,增加该络合物的量,则可以减小异戊二烯系聚合物的分子量。

[0085] 异戊二烯系聚合物的制备中,催化活化剂的量相对于 1mol 通式 (A) 所示的络合物通常为 0.5 ~ 5mol,优选为约 1 倍摩尔。

[0086] 本发明的异戊二烯系聚合物的制备方法可以是加成聚合法、缩聚法、加成缩聚法、或其它方法,优选加成聚合法。

[0087] 本发明的异戊二烯系聚合物的制备方法可以是气相聚合法、溶液聚合法、淤浆聚合法等任意的的方法。采用溶液聚合法时,所使用的溶剂只要在聚合反应中为惰性、并可使异戊二烯系化合物和催化剂溶解的溶剂即可,没有特别限定。例如有:丁烷、戊烷、己烷、庚烷等饱和脂族烃;环戊烷、环己烷等饱和脂环式烃;苯、甲苯等芳族烃;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、三氯乙烯、全氯乙烯、1,2-二氯乙烷、氯苯、溴苯、氯甲苯等卤代烃;四氢呋喃或二乙醚等醚类。这些溶剂中,优选具有比 0℃ 低的溶点的溶剂,更优选具有比 -20℃ 低的溶点的溶剂。具体来说,优选芳族烃,特别优选氯苯。溶剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上组合而成的混合溶剂。

[0088] 所使用的溶剂的量可调节为通常聚合催化剂中所含的络合物的浓度为 0.00001 ~ 0.1M,优选 0.0001 ~ 0.01M。

[0089] 通过溶液聚合进行本发明的聚合时,聚合反应温度可在任意的温度、例如 -100℃ 至 100℃ 的范围下进行。通常为 25℃ 以下,优选 0℃ 以下,更优选 -10℃ 以下,进一步优选 -20℃ 以下。通过使聚合温度降低,可以提高所得异戊二烯系聚合物中所含的结构单元 (I') 排列的立构规整度 (等规异构性)。即,通过调节聚合温度,可以调节该等规异构性。

[0090] 反应时间例如为 1 分钟 ~ 100 小时左右,通常为 1 分钟 ~ 24 小时,优选 5 ~ 60 分钟。这些反应条件可根据聚合反应温度、单体的种类或量、催化剂组合物的种类或量等适当选择,并不限于上述例举的范围。如上所述,本发明优选以更低温聚合,因此,在通过降低温度来使反应性降低时,优选延长聚合时间。

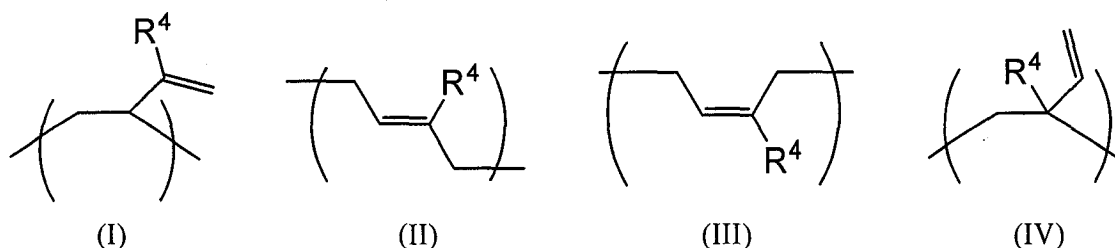
[0091] 本发明的异戊二烯系聚合物的制备方法可以在反应体系中将络合物、异戊二烯系化合物和催化活化剂以及其它化合物以任意的顺序添加实施,但通常是在络合物和异戊二烯系化合物的混合物中添加催化活化剂实施。另一方面,在络合物与催化活化剂的混合物中添加异戊二烯系化合物进行聚合反应,则所得异戊二烯系聚合物的分子量分布曲线具有多个峰 (即,可得到分子量分布的峰互相不同的异戊二烯系聚合物的混合物)。

[0092] 聚合反应达到规定的聚合率后,可以将公知的聚合停止剂 (例如 BHT (含有 2,6-双(叔丁基)-4-甲基苯酚的甲醇)) 加入到聚合体系内使其终止,接着按照通常的方法,

将生成的聚合物从反应体系中分离。

[0093] 使用本发明的制备方法,使通式(X)所示的异戊二烯系化合物聚合而得到的异戊二烯系聚合物通常可以以任意的比例含有下述通式(I)、(II)、(III)、(IV)所示的结构单元(以下分别简称为“结构单元(I)、(II)、(III)、(IV)”)。结构单元(I)~(IV)中的 R^4 是烷基或烯基。进一步优选 R^4 为甲基,即,通过本发明的制备方法制备的最优选的异戊二烯系聚合物是聚异戊二烯。另外, R^4 还优选例举4-甲基-3-戊烯基,即,优选的聚合物是香叶烯聚合物。

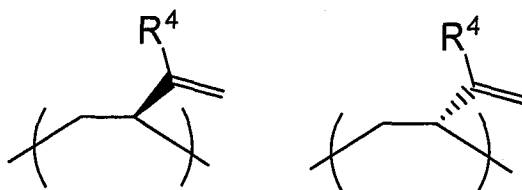
[0094]



[0095] 由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物中所含的结构单元(I)在该聚合物的微观结构中的比例通常为60%以上,优选为90%以上,更优选为95%以上,进一步优选为99%以上。需要说明的是,由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物除结构单元(I)之外,可以以任意的比例含有结构单元(II)~(IV)。结构单元(I)在微结构中的比例是测定所得异戊二烯系聚合物的NMR谱,求出归属于各结构单元的峰的积分值,将其比较而计算。关于该计算,之后在本说明书中说明。

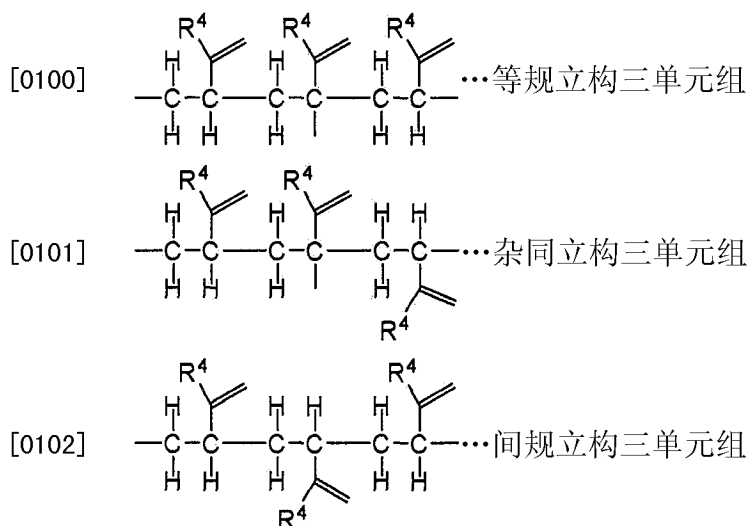
[0096] 异戊二烯系聚合物中所含的结构单元(I)通常是头-尾结合排列,该排列中,可以形成下述的两种立体异构。即,根据1-烷基乙烯基或1-烯基乙烯基($-C(R^4)=CH_2$)、或氢原子相对于高分子主链所形成的平面的键合方向,可产生两种立体异构。由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物中所含的结构单元(I)以立构规整性排列,优选以高的立构规整度排列。排列成高的立构规整度是指通式(I)中的1-烷基乙烯基或1-烯基乙烯基(或氢原子)选择性地配置在分子主链所形成的平面的一侧。

[0097]



[0098] 具体来说,由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物中所含的结构单元(I)的排列的等规异构性是以三单元组标记至少为60% mm以上、通常为80% mm以上、优选90% mm以上、更优选95% mm以上、进一步优选99% mm以上,最优选以五单元组标记时为99% mmmmm以上。

[0099] 这里,对于三单元组标记进行简单说明。在异戊二烯系聚合物中,结构单元(I)的三连锁(称为“三单元组”)如下所述,有等规立构三单元组、杂同立构三单元组、间规立构三单元组三种。三单元组标记的等规立构性是指聚合物中的“等规立构三单元组”在“等规立构三单元组、杂同立构三单元组和间规立构三单元组的合计”中的比例,其比例的百分比以‘% mm’表示。



[0103] 五单元组标记的等规立构性是指关注结构单元 (I) 的五连锁 (称为“五单元组”), 与三单元组标记同样, 表示五单元组中等规立构五单元组的比例, 其比例的百分比以 ‘% mmmm’ 表示。

[0104] 异戊二烯系聚合物中所含的结构单元 (I) 的排列的等规立构性如上所述, 可通过三单元组标记或五单元组标记来表示。需要说明的是, 异戊二烯系聚合物的三单元组标记或五单元组标记的等规立构性可由所得异戊二烯系聚合物的 NMR 谱数据 (优选 ^{13}C -NMR) 计算。关于该计算, 之后在本说明书中说明。

[0105] 由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物的平均分子量是任意的, 但以数均分子量计至少为 5000 以上, 通常为 5 万以上, 优选为 10 万以上。需要说明的是, 数均分子量的上限没有特别限定, 但大致为 600 万以下。该数均分子量是指通过 GPC 法测定的数均分子量, 例如可使用 GPC 测定装置 (TOSOH HLC 8220 GPC) 测定。

[0106] 由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物的分子量分布以 M_w/M_n 表示时通常为 6 以下, 优选 3 以下, 更优选 1.7 以下。该分子量分布是指通过 GPC 法测定的分子量分布, 例如可使用 GPC 测定装置 (TOSOH HLC 8220 GPC) 测定。

[0107] 由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物具有含碳双键的 1- 烷基乙烯基或 1- 烯基乙烯基作为支链。该乙烯基的碳双键可以进行硅氢化或硼氢化、环氧化。

[0108] 由本发明的制备方法制备的异戊二烯系聚合物当然含有均聚物, 也可以含有共聚物。上述共聚物例如可以是异戊二烯与异戊二烯以外的异戊二烯系化合物的共聚物, 或异戊二烯与共轭二烯的共聚物。还可以是异戊二烯系化合物与非极性单体 (包含乙烯、苯乙烯等) 或极性单体 (包含己内酯、丙烯酸酯等) 的共聚物。

[0109] 异戊二烯系聚合物可通过 ^1H -NMR 分析、 ^{13}C -NMR 分析、GPC 法的平均分子量和分子量分布的测定、IR 测定、质谱等鉴定。需要说明的是, 本说明书中, “NMR 分析” 是指通过 400MHz 频率的核磁共振谱法进行的分析。例如可使用 NMR 分析装置 -JEOL 制造的 JNM-AL-400RN 进行该分析。另外, “NMR 谱数据” 是指由该分析得到的谱图数据。测定溶剂是氘代氯仿 CDCl_3 , 测定温度为 25°C (室温)。

[0110] 异戊二烯系聚合物中, 通式 (I) 所示的结构单元 (3,4- 结构) 在微观结构中的比例可按以下已知文献 (W. M. Dong, T. Masuda, J. Polym. Sci., Part A :Polym. Chem., 40, 1838 (2002)、A. S. Khatchaturov, E. R. Dolinskaya, L. K. Prozenko, E. L. Abramenko 和

V. A. Kormer, Polymer, 18, 871, (1976)) 记载, 由 NMR 谱图数据求出。

[0111] 异戊二烯系聚合物中含有的通式 (I) 所示结构单元 (结构单元 (I)) 的排列的等规立构性可由 NMR 谱图数据求出。例如, 图 8 和图 9 是结构单元 (I) 在微观结构中的比例为 92%、且结构单元 (I) 的排列的等规立构性为 36% mm 的聚合物聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的测定图。图 8 和图 9 中, 除归属于等规立构三单元组 (mm) 的峰之外, 还可见归属于杂同立构三单元组 (mr) 的峰、或归属于间规立构三单元组 (rr) 的峰。另一方面, 图 1 和图 2 是结构单元 (I) 在微观结构中的比例为 99.8%、且结构单元 (I) 的排列的等规立构性为 99% mmmm 的聚合物聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的测定图; 图 5 和图 6 是结构单元 (I) 在微观结构中的比例为 99.0%、且结构单元 (I) 的排列的等规立构性为 80% mmmm 的聚合物聚异戊二烯的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的测定图。图 1、图 2、图 5、图 6 中可知, 在图 8 和图 9 中观察到的归属于杂同立构三单元组 (mr) 的峰或归属于间规立构三单元组 (rr) 的峰几乎消失。并且可知归属于等规立构三单元组 (mm) 的峰也选择性地归属于等规立构五单元组 (mmmm)。因此, 将这些峰的积分值进行比较, 可以求出异戊二烯系聚合物中所含的结构单元 (I) 排列的等规立构性。

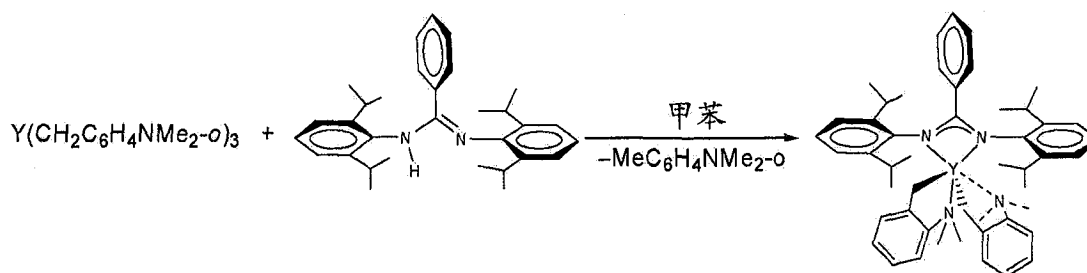
实施例

[0112] 以下通过实施例进一步具体地说明本发明, 但本发明的范围并不受下述实施例的限定。

[0113] < 络合物的合成 >

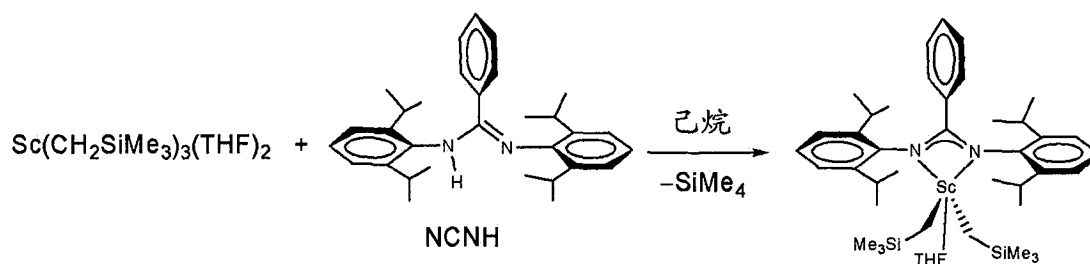
[0114] 在加入了 0.384g (0.781mmol) $\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_3$ 的 4mL 甲苯溶液的 100mL 烧瓶中滴加 0.344g (0.781mmol) (NCN)H(双(2,6-二异丙基苯基)苯甲脒)的 6mL 正己烷溶液, 搅拌过夜。反应混合液变为明亮的淡黄色。接着, 从反应混合液中除去低沸点化合物, 减压干燥, 定量的得到淡黄色的粉末。将其用冷却的 3mL 己烷快速洗涤, 在 3mL 甲苯和少量正己烷中重结晶, 以晶体的形式分离 0.529g (NCN)Y(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂ (收率 85%)。另外, 使用 Sc 代替 Y(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₃, 得到 (NCN)Sc(CH₂C₆H₄NMe₂-o)₂。

[0115]



[0116] 按照 J. AM. CHEM. SOC. 2004, 126, 9182 ~ 9183 的方法, 得到 (NCN)Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF)、(NCN)Y(CH₂SiMe₃)₂(THF)、(NCN)Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)。

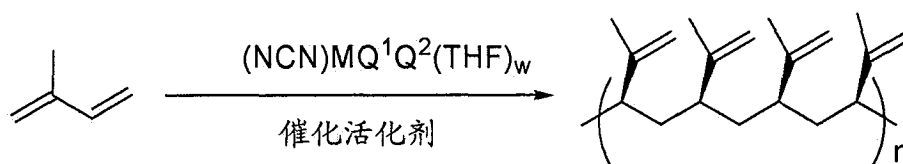
[0117]



[0118] < 聚异戊二烯的制备 >

[0119] 以下实施例所得的化合物通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ (JEOL 制造的 JNM-AL 400RN)、GPC (TOSOH HLC-8220)、UV (SHIMAZDZUCORPRATION UV-PC SERIES UV-2400PC/UV-2500PC) 鉴定。元素分析由理化学研究所化学分析室进行分析。

[0120]



[0121] 实施例 1

[0122] 在手套箱中,在安装了滴液漏斗的 100mL 烧瓶中放入磁力搅拌子,加入 1.022g (15.0mmol) 异戊二烯、0.015g (0.020mmol) $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 、4mL 氯苯溶液。接着,将 0.018g (0.020mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的 1mL 氯苯溶液加入到滴液漏斗中。将该反应装置转移到室外,设置在冷却浴 (-10°C) 中。10 分钟后,将 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的氯苯溶液滴加到烧瓶内含有异戊二烯和 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 的混合溶液中,高速搅拌。将该混合溶液在 -10°C 下搅拌 20 分钟,然后加入甲醇,结束聚合。将反应溶液注入到 200mL 含有少量的盐酸和作为稳定剂的丁基羟基甲苯 (BHT) 的甲醇溶液中。通过离心分离沉淀的聚合物产物,切细,然后用甲醇清洗,在 60°C 下减压干燥,得到 1.021g 聚合物 (收率:100%)。所得聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 1 所示, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 2 所示。NMR 图谱是在室温下以氘代氯仿作为溶剂进行测定的。GPC 图如图 3 所示,DSC 图如图 4 所示。

[0123] < 实施例 2 >

[0124] 将实施例 1 中的反应时间由 20 分钟变更为 10 分钟,除此之外与实施例 1 同样地得到聚合物。

[0125] < 实施例 3 >

[0126] 将实施例 1 的反应时间由 20 分钟变更为 5 分钟,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 1 同样地得到聚合物。

[0127] < 实施例 4 >

[0128] 实施例 1 中,将反应温度由 -10°C 变更为室温,将反应时间由 20 分钟变更为 5 分钟,除此之外与实施例 1 同样地得到聚合物。

[0129] 所得聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 5 所示, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 6 所示。NMR 谱是在室温下以氘代氯仿作为溶剂进行测定的。DSC 图如图 7 所示。

[0130] < 实施例 5 >

[0131] 实施例 4 中,使用 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 代替 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,除此之外与实施例 4 同样地得到聚合物。

[0132] < 实施例 6>

[0133] 实施例 4 中,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 4 同样地得到聚合物。

[0134] < 参考例 1>

[0135] 实施例 6 中,使用 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 代替 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,除此之外与实施例 6 同样地得到聚合物。所得聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 8 所示, $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 9 所示。NMR 谱是在室温下以氘代氯仿作为溶剂进行测定的。

[0136] < 参考例 2>

[0137] 实施例 6 中,使用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 代替 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,除此之外与实施例 6 同样地得到聚合物。

[0138] < 实施例 7>

[0139] 实施例 4 中,使用 0.015g(0.020mmol) $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 的 8mL 氯苯溶液和 0.018g(0.020mmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的 2mL 氯苯溶液,除此之外与实施例 4 同样地得到聚合物。

[0140] < 实施例 8>

[0141] 实施例 7 中,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 7 同样地得到聚合物。

[0142] < 实施例 9>

[0143] 实施例 7 中,使用 $(\text{NCN})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 7 同样地得到聚合物。

[0144] < 实施例 10>

[0145] 实施例 7 中,使用 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 7 同样地得到聚合物。

[0146] < 参考例 3>

[0147] 实施例 7 中,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 7 同样地得到聚合物。

[0148] < 实施例 11>

[0149] 实施例 7 中,将反应温度由室温变更为 -10°C ,将反应时间由 5 分钟变更为 20 分钟,除此之外与实施例 7 同样地得到聚合物。

[0150] < 实施例 12>

[0151] 实施例 11 中,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 11 同样地得到聚合物。

[0152] < 实施例 13>

[0153] 实施例 11 中,使用 $(\text{NCN})\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 11 同样地得到聚合物。

[0154] < 实施例 14>

[0155] 实施例 11 中,使用 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,除此之外与实施例 11 同样地得到聚合物。

[0156] < 实施例 15>

[0157] 实施例 14 中,将反应时间由 20 分钟变更为 30 分钟,除此之外与实施例 14 同样地得到聚合物。

[0158] < 实施例 16 >

[0159] 实施例 14 中,预先将 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 活化 10 分钟,然后加入异戊二烯,搅拌 30 分钟,除此之外与实施例 14 同样地得到聚合物。

[0160] < 实施例 17 >

[0161] 实施例 14 中,使用 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 代替 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$,除此之外与实施例 14 同样地得到聚合物。

[0162] < 实施例 18 >

[0163] 实施例 8 中,将反应温度由室温变更为 -20°C ,除此之外与实施例 8 同样地得到聚合物。

[0164] 表 1 中给出了实施例和参考例所得的聚异戊二烯的收率(%)、数均分子量 M_n 、分子量分布 M_w/M_n 、3,4-聚异戊二烯相对于全部聚异戊二烯的比例(%)、三单元组标记和五单元组标记的等规立构性(%)、玻璃化转变温度 T_g ($^\circ\text{C}$)、熔点 T_m ($^\circ\text{C}$)。需要说明的是,3,4-聚异戊二烯以外的产物是 1,4-聚异戊二烯。

[0165] 由表 1 可知,使用本发明的聚合催化剂组合物、适当选择反应条件,可以制备等规立构性高的聚异戊二烯。特别是使用 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 或 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2$ 作为络合物、使用 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作为催化活化剂时,可以制备等规立构性高的 3,4-聚异戊二烯。

[0166] < 比较例 >

[0167] 对于 $(\text{NCN})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ 、 $(\text{NCN})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$,不添加催化活化剂,使反应温度为室温,使反应时间为 30 分钟,与实施例同样地进行反应,未得到聚合物。

[0168] [表 1]

[0169]

	络合物	催化 活化剂	反应 温度 (°C)	反应 时间 (分钟)	收率 (%)	M_n ($\times 10^4$)	M_w/M_n	微观结构 (%)			T_g (°C)	T_m (°C)
								3, 4	mm	mmmm		
实施例 1	B (Sc)	a	-10	20	100	19.9	1.6	99.8	100	99	25	156
实施例 2	B (Sc)	a	-10	10	23	7.0	1.7	99.8	100	99	26	157
实施例 3	B (Y)	a	-10	5	100	16.0	1.5	99.3	100	99	19	138
实施例 4	B (Sc)	a	r.t.	5	100	12.5	1.6	99	93	80	23	-
实施例 5	B (Sc)	b	r.t.	5	76	8.8	1.4	97	66	-	28	-
实施例 6	B (Y)	a	r.t.	5	100	7.2	1.4	92	50	-	18	-
参考例 1	B (Y)	b	r.t.	5	78	5.5	1.1	92	36	-	27	-
参考例 2	B (Y)	c	r.t.	5	11	1.8	1.2	92	-	-	31	-
实施例 7	B (Sc)	a	r.t.	5	88	13.5	1.5	99	93	80	25	-
实施例 8	B (Y)	a	r.t.	5	100	8.2	1.4	92	50	-	18	-
实施例 9	B (Lu)	a	r.t.	5	100	12.2	1.6	98	76	-	27	-
实施例 10	C (Sc)	a	r.t.	5	100	16.7	2.1	97	83	30	23	-
参考例 3	C (Y)	a	r.t.	5	100	10.2	1.5	93	-	-	21	-
实施例 11	B (Sc)	a	-10	20	57	13.1	1.6	99.8	100	99	26	158
实施例 12	B (Y)	a	-10	20	100	22.9	1.5	99.3	100	99	22	-
实施例 13	B (Lu)	a	-10	20	100	21.1	1.8	99	90	-	28	-
实施例 14	C (Sc)	a	-10	20	77	14.9	2.0	99.8	100	99	27	153
实施例 15	C (Sc)	a	-10	30	89	24.0	2.0	99.8	100	99	26	152
实施例 16	C (Sc)	a	-10	10+30	77	26.4	2.1	~100	100	99	26	150
实施例 17	C (Y)	a	-10	20	100	18.3	1.3	99	97	70	24	-
实施例 18	B (Y)	a	-20	5	85	23.3	1.3	99.5	100	99	22	142
比较例	B (Sc) 或 B (Y)	-	r.t.	30	0	-	-	-	-	-	-	-

[0170] 表 1 的络合物栏中, B 和 C 分别表示通式 (B) 和通式 (C) 所示的络合物, 括号内表示中心金属 M。催化活化剂的栏中, a 表示 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, b 表示 $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, c 表示 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 。反应温度的栏中, r. t. 表示室温。

[0171] 产业实用性

[0172] 通过使用本发明的聚合催化剂组合物的制备方法所制备的异戊二烯系聚合物的等规立构性高, 显示力学或热学的耐久性优异的特征。因此有望作为塑料材料应用。特别是本发明的聚合催化剂组合物成本低, 因此, 通过将异戊二烯系聚合物的支链的 1-烷基乙烯基或 1-烯基乙烯基的双键进行化学修饰, 可以用于开发新型的功能性聚合物。

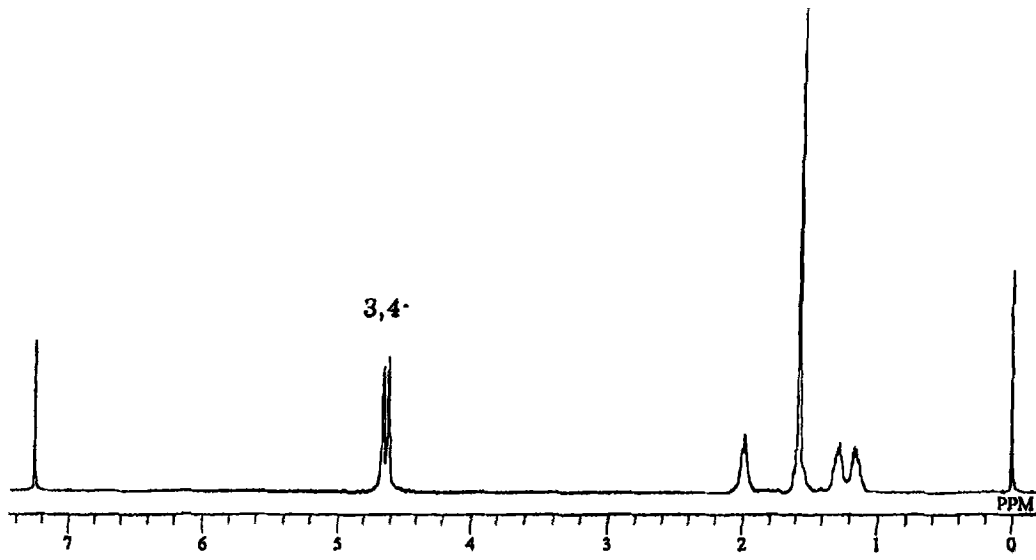


图 1

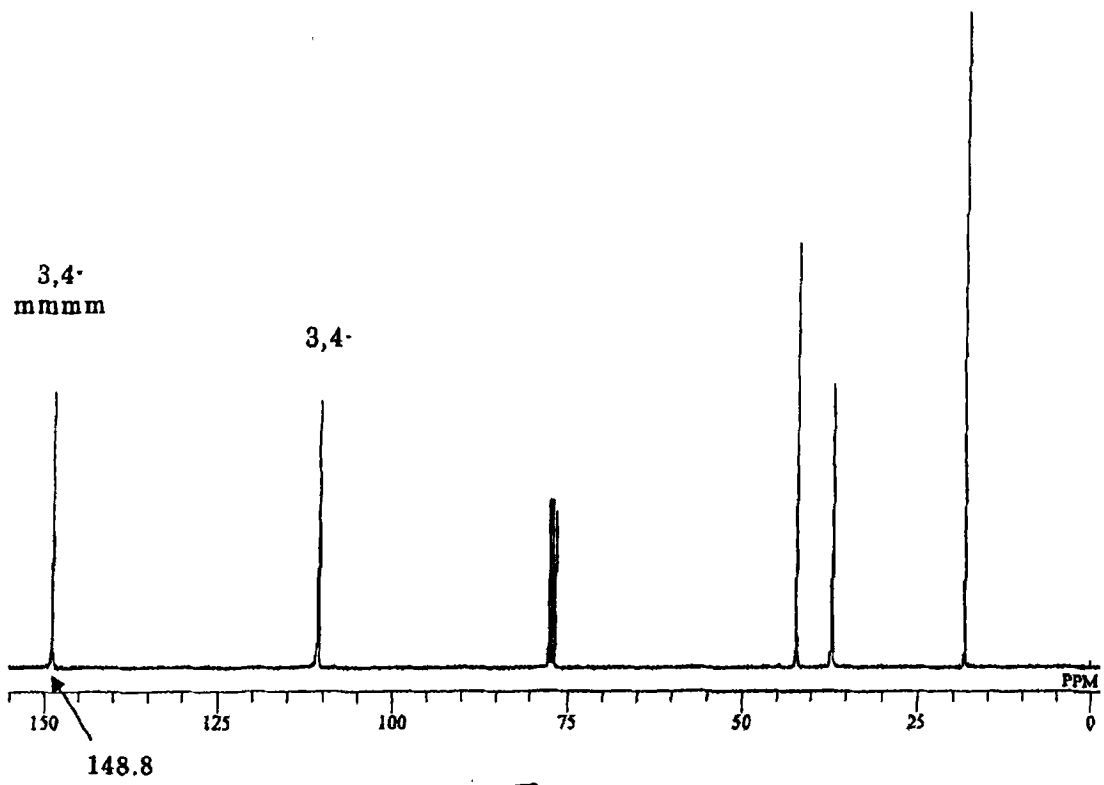


图 2

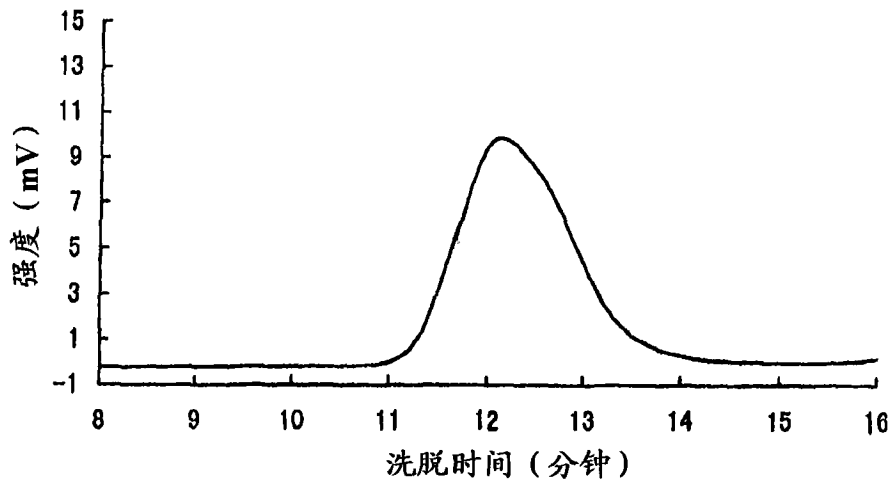


图 3

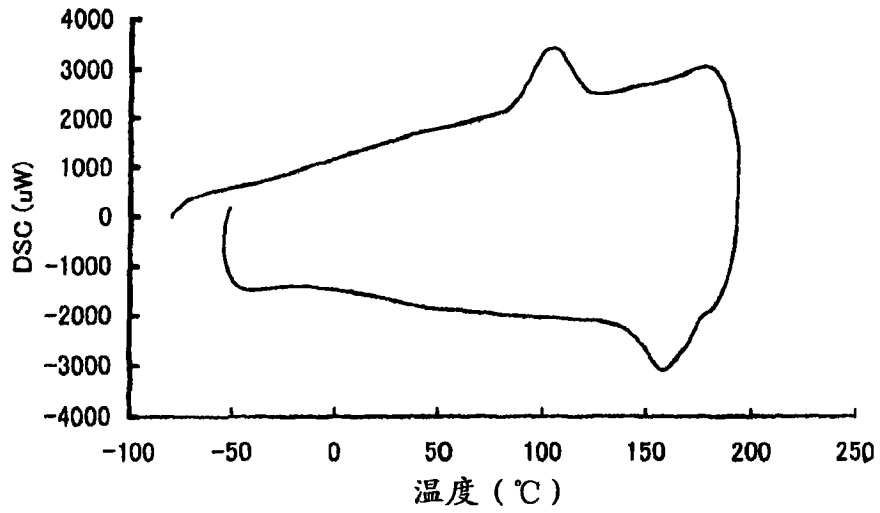


图 4

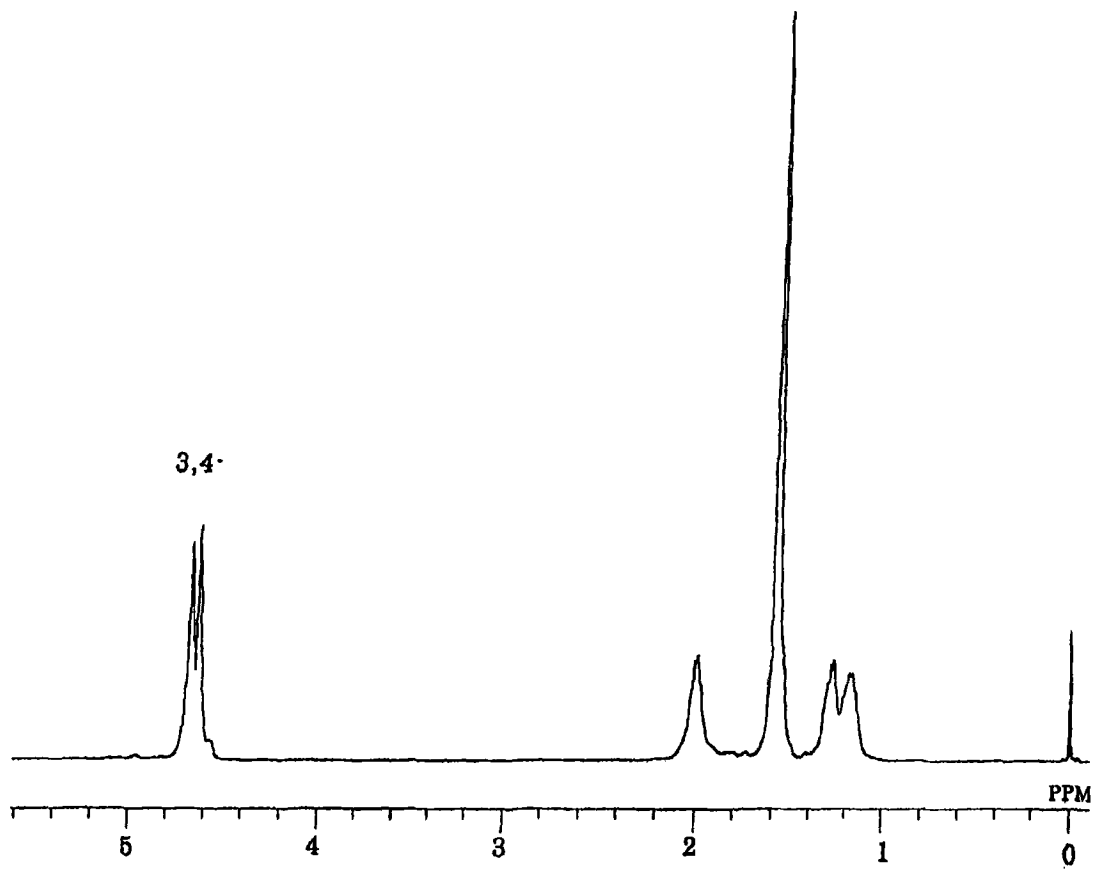


图 5

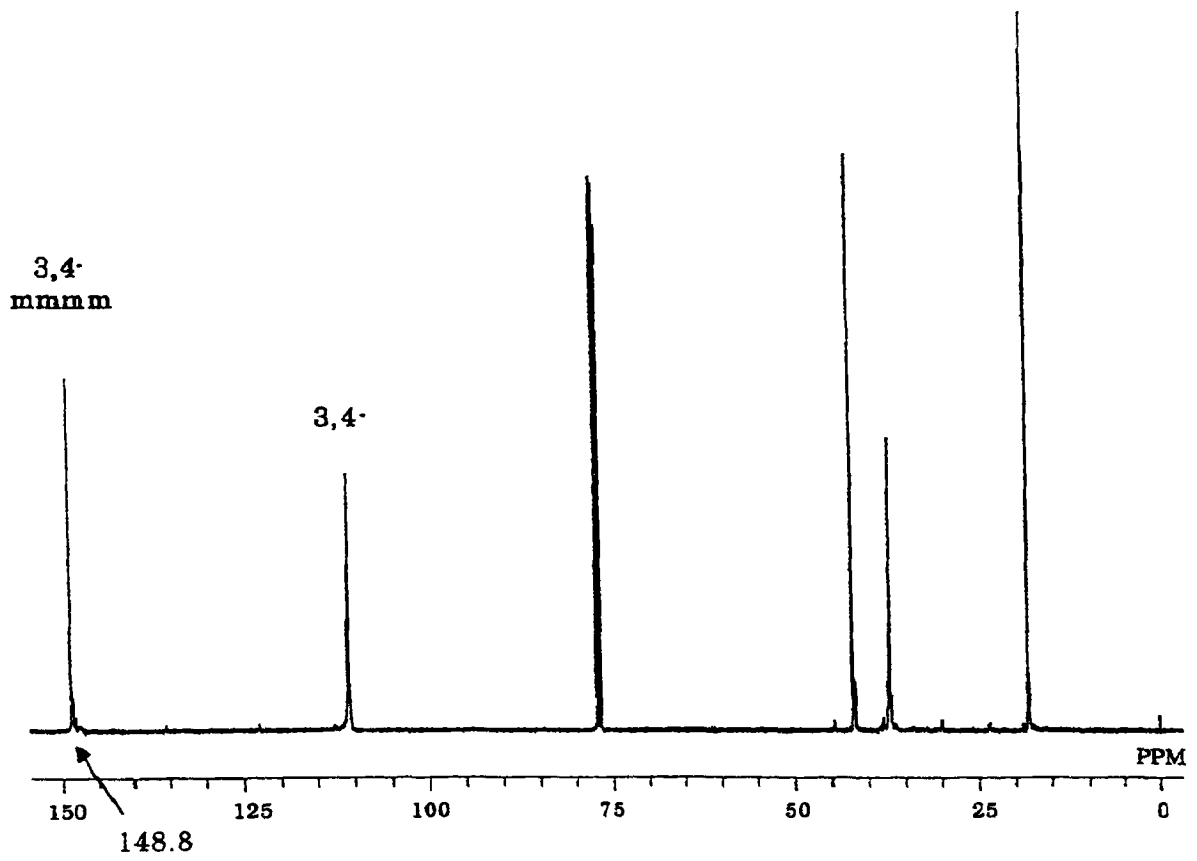


图 6

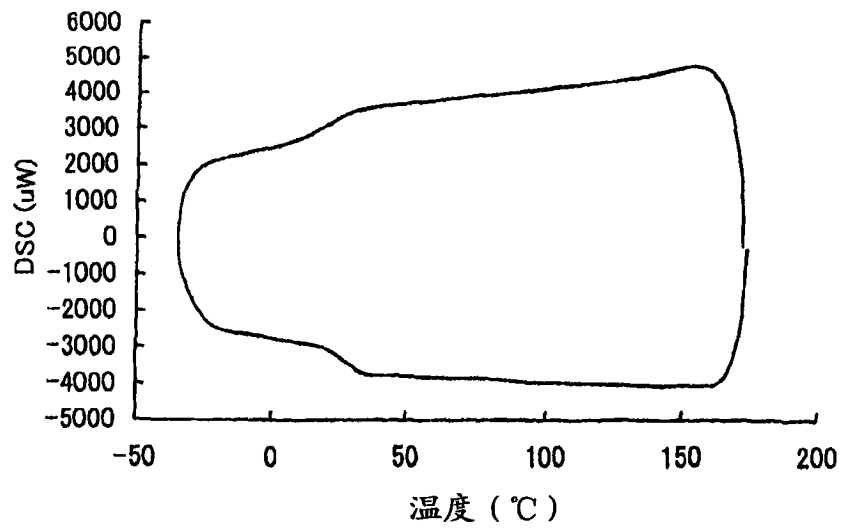


图 7

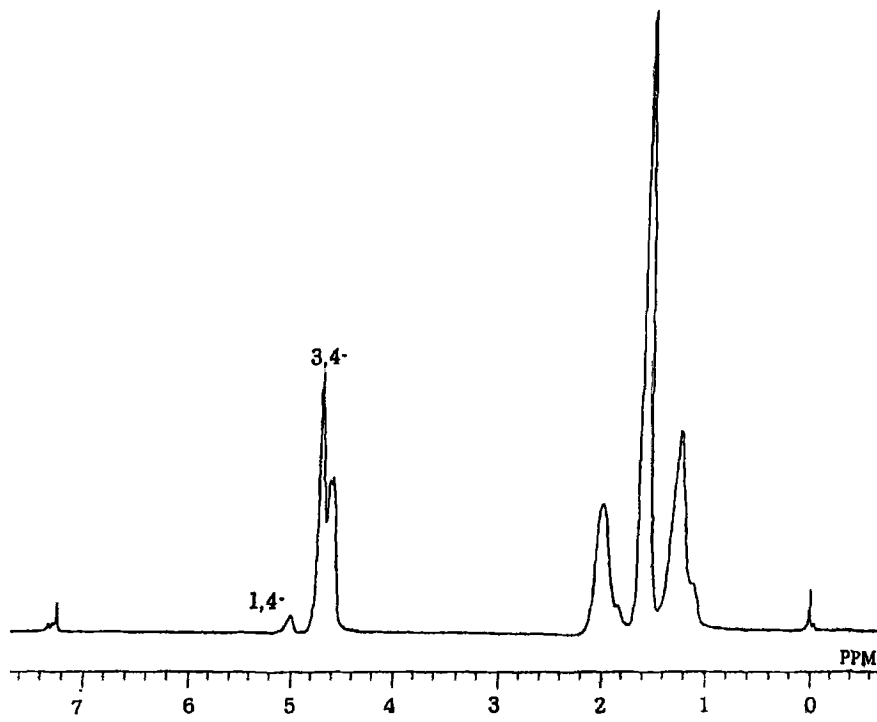


图 8

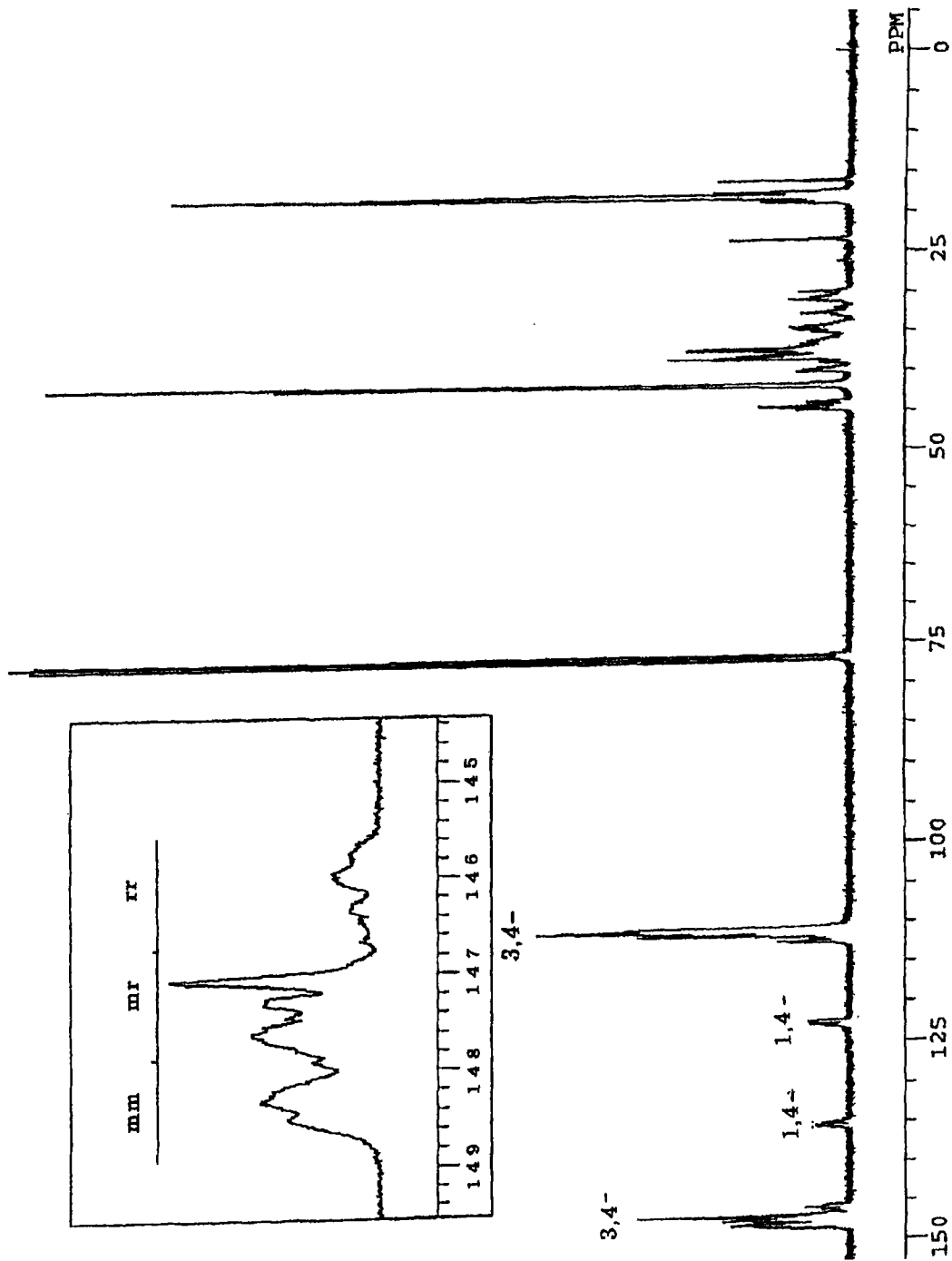


图 9