



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005129337/04, 18.02.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.02.2004

(30) Конвенционный приоритет:
21.02.2003 US 60/449,076
21.02.2003 US 60/449,077

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2006

(45) Опубликовано: 10.03.2009 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 02/090394 A1, 14.11.2002.
SCHUMANN, HERBERT ET AL: "Organometallic compounds of the lanthanides.88. Monomeric lanthanides (III) amides: synthesis and x-ray crystal structure of [Nd{N(C6H5)(SiMe3)}3(THF)], [Li(THF2(.mu.-Cl)2Nd{N(C6H3Me2-2,6)(SiMe3)}2(THF)], and [CINd{N(C6H3-iso-Pr2-2,6)(SiMe3)}2(THF)]" ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, 621(1), 122-130. RU 94009839 A1, 27.06.1996. RU 2144035 C1, 10.01.2000.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
21.09.2005

(86) Заявка РСТ:
US 2004/004941 (18.02.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/076504 (10.09.2004)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
ТИЛЕ Свен К.Х. (DE)

(73) Патентообладатель(и):
ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(54) СПОСОБ ГОМО- ИЛИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к металлокомплексным композициям и их применению в качестве катализаторов. Описан металлокомплексный катализатор для катализирования полимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, который является продуктом реакции А) комплекса металла,

представленного формулой 2, где M^I представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим или прометий; N является азотом; X в каждом случае независимо представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид; D представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксиэтан (DME), триэтаноламин (TEA), тетраметилэтилендиамин (TMEDA), диэтиловый эфир (Et₂O); у представляет собой число, равное 1; t представляет собой

число, равное 1; R^A и R^B в каждом случае независимо представляют собой C_{1-8} алифатический гидрокарбил; где два лиганда $(R^A)(R^B)N$ связаны только через M^I ; и В) по меньшей мере, одного активатора, выбранного из: а) C_{1-30} борорганического или алюминийорганического соединений; б) олигомерных алюмоксанов, где А) и В) контактируют в реакционной среде при температуре от $-78^\circ C$ до $250^\circ C$. Также описан металлокомплексный катализатор для катализирования полимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, который является продуктом реакции А), по меньшей мере, одного комплекса металла, представленного формулой 3, 4 и 5, в которых: $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ и X^2 в каждом случае независимо представляют собой

гидрокарбил, водород или атом галогенида; M^I представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим или прометий; M^{II} представляет собой литий, натрий, калий или магний; N является азотом; X^1 представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид; D представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксиэтан (DME) или диэтиловый эфир (Et_2O); для формулы 3: t, s, k, l, ii=0; для формулы 4: t=2; s=0, 1, 2; o=1, 2; p=2; k=0; i, ii=1; для формулы 5: t=4, s=2, o=2, p=2; k=0; i, ii=1; и В) по меньшей мере, одного активатора, выбранного из: а) C_{1-30} борорганического или алюминийорганического соединений; В) олигомерного алюмоксана, где А) и В) контактируют в реакционной среде при температуре от $-78^\circ C$ до $250^\circ C$. Технический результат - усовершенствование каталитических характеристик катализатора. 2 н. и 13 з.п. ф-лы 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 4/44 (2006.01)**C08F 4/54** (2006.01)**C08F 36/06** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005129337/04, 18.02.2004**(24) Effective date for property rights: **18.02.2004**

(30) Priority:

21.02.2003 US 60/449,076**21.02.2003 US 60/449,077**(43) Application published: **20.03.2006**(45) Date of publication: **10.03.2009 Bull. 7**(85) Commencement of national phase: **21.09.2005**

(86) PCT application:

US 2004/004941 (18.02.2004)

(87) PCT publication:

WO 2004/076504 (10.09.2004)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

TILE Sven K.Kh. (DE)

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)(54) **METHOD OF HOMO- OR COPOLYMERISATION OF CONJUGATED OLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns metal complex compositions and their application as catalysts. Invention claims metal complex catalyst for polymerisation or copolymerisation catalysis of ethylene-unsaturated additive polymerised monomers, obtained by reaction of A) metal complex of formula 2: where M^I is lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium or promethium; N is nitrogen; X is fluoride, chloride, bromide or iodide independently for each case; D is tetrahydrofuran (THF), 1,2-dimethoxyethane (DME), triethanolamine (TEA), tetramethylethylenediamine (TMEDA), diethyl ether (Et_2O); y is 1; t is 1; R^A and R^B are C1-8 aliphatic hydrocarbyl independently in each case; where two $(R^A)(R^B)N$ ligands are linked only over M^I ; and B) at least one activation agent selected out of: a) C₁₋₃₀boron-organic or aluminium-organic compounds; b) oligomer alumoxanes, where A) and B) come to contact in reaction medium at -78°C to 250°C. Also invention

claims metal complex catalyst for polymerisation or copolymerisation catalysis of ethylene-unsaturated additive polymerised monomers, obtained by reaction of A) at least one metal complex of formula 3, 4 and 5, where: $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ and X^2 are hydrocarbyl, hydrogen or halide atom independently for each case; M^I is lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium or promethium; M^{II} is lithium, sodium, potassium or magnesium; N is nitrogen; X^I is fluoride, chloride, bromide or iodide; D is tetrahydrofuran (THF), 1,2-dimethoxyethane (DME), or diethyl ether (Et_2O); for formula 3: t, s, k, l, ii = 0; for formula 4: t=2; s=0,1,2; o=1,2; p=2; k=0; i, ii=1; for formula 5: t=4, s=2, o=2, p=2; k=0; i, ii=1; and B) at least one activation agent selected out of: a) C₁₋₃₀boron-organic or aluminium-organic compounds; b) oligomer alumoxanes, where A) and B) come to contact in reaction medium at -78°C to 250°C.

EFFECT: improved catalytic properties of catalyst.

15 cl, 4 tbl, 32 ex

Данное изобретение относится к металлокомплексным композициям, их получению и их применению в качестве катализаторов для получения полимеров (гомо) полимеризацией этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров или сополимеризацией этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров с, по меньшей мере, одним

5 другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера.

Данное изобретение, в частности, относится к металлокомплексным композициям, их получению и их применению в качестве катализаторов для получения полимеров сопряженных диенов полимеризацией сопряженных этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров или сополимеризацией сопряженных этиленненасыщенных

10 аддитивно-полимеризуемых мономеров с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера.

Используемые металлокомплексные композиции представляют собой соединения металлов 3 группы, включающей лантаноиды и актиноиды, предпочтительно соединения лантаноидов, более предпочтительно соединения неодима в комбинации с

15 соединением(ями) активатора и необязательно носителем катализатора.

Изобретение, в частности, относится к комплексам металлов, содержащим, по меньшей мере, одну связь металл-азот или металл-фосфор и, кроме нее, по меньшей мере, одну металл-галогенидную связь, в частности, по меньшей мере, одну связь металл-азот и, по меньшей мере, одну металл-галогенидную связь, и к получению катализатора и

20 применению полученного катализатора для получения гомо- или сополимеров сопряженных диенов предпочтительно, но без ограничения, гомополимеризацией 1,3-бутадиена или сополимеризацией 1,3-бутадиена со стиролом или изопреном. Более предпочтительно, полидиен или полидиеновые последовательности сополимера преимущественно состоят из цис-звеньев.

Полимеры, полученные из сопряженных этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, и металлокомплексные катализаторы для их получения являются известными.

Знание молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимера, а также микроструктуры полидиеновой части, например соотношения цис-1,4-, транс-1,4- и

30 1,2-полибутадиена в случае полибутадиена, является критическим для получения полимеров с требуемыми свойствами. Несмотря на то, что в немногих патентах описаны некоторые свойства полученного полидиена, были предприняты незначительные попытки повысить активность полимеризации и изменить молекулярную массу полимера с одновременным сохранением преимущественной цис-селективности полимера.

Важно признать, что тип и структура лиганда в комплексе металла могут оказывать преобладающее влияние на микроструктуру полимера, тогда как различные смеси комплекса металла (предварительный катализатор) с сокатализатором могут оказывать преобладающее влияние на молекулярную массу полимера и на полимеризационную активность реакции полимеризации. Требуемая высокая цис-селективность полидиена

40 может быть достигнута выбором подходящих предварительных катализаторов в комбинации с определенными активаторами, тогда как обмен предварительных катализаторов при идентичных условиях реакции, включающих использование активирующего компонента, приводит к повышенному содержанию транс-фракций. С другой стороны, желательно изменить молекулярную массу полидиенов и

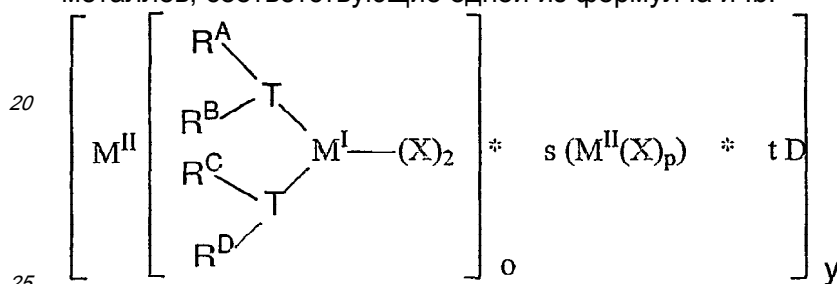
45 полимеризационную активность реакции полимеризации выбором подходящих типов и количеств сокатализаторов. Кроме того, имеется потребность в предшественниках катализаторов и катализаторах, которые являются устойчивыми в сухом состоянии и в растворе при комнатной температуре и при повышенных температурах с тем, чтобы с указанными соединениями можно было более легко обращаться и хранить. Желательно

50 также иметь компоненты катализатора, которые могут быть непосредственно инжектированы в реактор полимеризации без потребности в «старении» (перемешивание, встряхивание или хранение) катализатора или компонентов катализатора в течение продолжительного периода времени. Для процесса полимеризации в растворе или

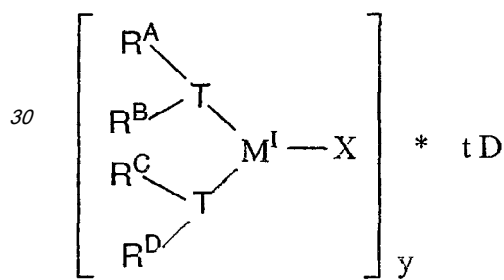
непрерывного процесса полимеризации жидкий или растворенный катализатор или компоненты катализатора являются более подходящими для надлежащего дозирования в реактор полимеризации. Кроме того, весьма желательно иметь высокоактивный катализатор полимеризации сопряженных диенов, который является устойчивым и эффективным в широком температурном диапазоне в течение продолжительного периода времени без дезактивации. Выгодно также, чтобы полидиены с высоким цис-содержанием и высокой молекулярной массой могли быть получены эффективно. Высокомолекулярные полибутадиены с высоким содержанием фракции цис-1,4-полибутадиена являются представляющими интерес материалами для производства протектора шин и боковых стенок шин.

В соответствии с настоящим изобретением для полимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера или сополимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера предложены комплексы металла.

В соответствии с настоящим изобретением в одном варианте предложены комплексы металлов, соответствующие одной из формул Ia и Ib:



Формула Ia



Формула Ib

в которых:

M^I представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим, прометий или металл из 3 группы Периодической таблицы элементов или актиноиды;

M^{II} представляет собой металл из одной 1 или 2 группы Периодической таблицы элементов;

T представляет собой азот или фосфор;

R^A , R^B , R^C и R^D в каждом случае независимо представляют собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил;

в которых ни одна из групп R^A и/или R^B не связана с любой из групп R^C и/или R^D , кроме как посредством T- M^I -T связующей группы;

X в каждом случае независимо представляет собой анионную лигандную группу, имеющую до 60 атомов, однако при условии, что отсутствует случай, в котором X представляет собой амидную группу, фосфидную группу, циклическую, делокализованную

ароматическую группу, которая π -связана с M^I или M^{II} , или аллильную делокализованную группу, которая π -связана с M^I или M^{II} ;

D в каждом случае независимо представляет собой нейтральный лиганд основания Льюиса, имеющий до 30 неводородных атомов;

s представляет собой число, равное 0 или 1;

o представляет собой число, равное 1 или 2;

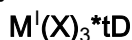
r представляет собой число, равное 1, 2, 3 или 4;

t является одним из чисел от 0 до 5; и

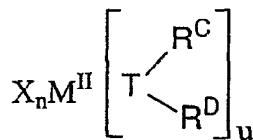
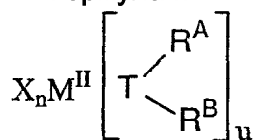
у является одним из чисел от 1 до 20.

Формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 25000 г/моль, более предпочтительно менее 20000 г/моль.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предложены комплексы металлов, полученные в результате взаимодействия одного эквивалента соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, соответствующего формуле II, с более чем одним и менее чем с тремя эквивалентами комплексов металлов 1 или 2 группы, соответствующих формулам IIIa и/или IIIb:



Формула II



Формула IIIa

Формула IIIb

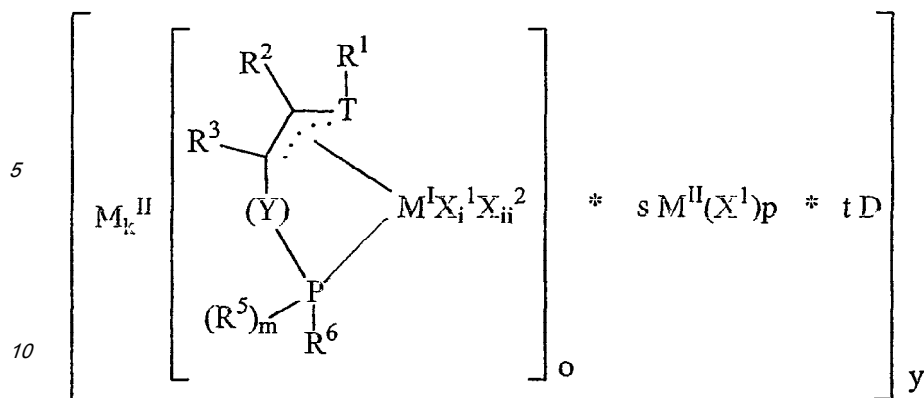
где: M^I , M^{II} , T, R^A , R^B , R^C , R^D , t, D и X являются такими, как определено выше;

n представляет собой число, равное нулю или 1; и

u представляет собой число, равное единице или двум.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предложен способ получения комплексов металлов, соответствующих одной из формул Ia и Ib, в которых M^I , M^{II} , T, R^A , R^B , R^C , R^D , X, D, o, s, p, t и y являются такими, как определено выше, и где ни одна из групп R^A и/или R^B не связана с любой из групп R^C и/или R^D , кроме как посредством T- M^I -T связующей группы, включающий контактирование соединения, соответствующего формуле II, в которой M^I , X, t и D являются такими, как определено выше, с более чем одним и менее чем с тремя эквивалентами соединений металлов 1 или 2 группы, соответствующих формуле IIIa и/или IIIb, где M^I , M^{II} , T, R^A , R^B , R^C , R^D , t, D и X являются такими, как определено выше, n представляет собой число, равное нулю или 1, и u представляет собой число, равное единице или двум.

В другом варианте в соответствии с настоящим изобретением предложены комплексы металлов, соответствующие формуле VII:



Формула VII

в которой:

M^I представляет собой металл из 3, 4 или 5 группы Периодической таблицы элементов, лантаноидный металл или актиноидный металл;

M^{II} представляет собой металл из одной 1 или 2 группы Периодической таблицы элементов;

T представляет собой азот или фосфор;

P представляет собой атом углерода, атом азота или атом фосфора;

R^1 , R^2 , R^3 , R^5 и R^6 в каждом случае независимо представляют собой водород, атом галогенида или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил; и группы R^1 , R^2 и R^3 могут быть связаны друг с другом;

Y представляет собой двухвалентную мостиковую группу, соединяющую две группы, при этом Y является группой, имеющей от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, Y предпочтительно представляет собой $(CR^{11}_2)_a$, или $(CR^{13}_2)_b O (CR^{14}_2)_c$, или $(CR^{15}_2)_d S (CR^{16}_2)_e$, или 1,2-дизамещенную ароматическую кольцевую систему, в которой R^{11} , R^{13} , R^{14} , R^{15} и R^{16} представляют собой группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не содержащую водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил;

X^1 , X^2 в каждом случае независимо представляют собой анионные лигандные группы, имеющие до 60 атомов, однако при условии, что отсутствует случай, в котором X^1 или X^2 представляет собой делокализованную ароматическую группу, которая π -связана с M, или аллильную делокализованную группу, которая π -связана с M;

D в каждом случае независимо представляет собой нейтральный лиганд основания Льюиса, имеющий до 30 неводородных атомов;

s представляет собой число, равное 0, 1, 2, 3 или 4 (предпочтительно 0, 1, 3 или 4);

o представляет собой число, равное 1 или 2;

k представляет собой число, равное 0, 1, 2, 3 или 4;

i, ii в каждом случае независимо представляют числа 0, 1, 2, 3 или 4;

p представляет собой число, равное 1 или 2;

m представляет собой числа, равные 0 или 1;

a, b, c, d и e в каждом случае независимо представляют собой числа 1, 2, 3 или 4;

t является одним из чисел от 0 до 5; и

у является одним из чисел от 1 до 20.

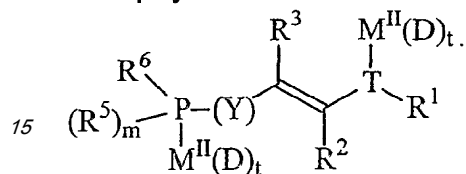
i и ii в каждом случае независимо предпочтительно представляют собой числа 0, 1, 2 или 3; и сумма i и ii предпочтительно представляет собой одно из чисел 1, 2, 3 или 4 и поэтому не может быть нулем ($i+ii \neq 0$).

- 5 Формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 25000 г/моль, более предпочтительно менее 20000 г/моль.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предложены комплексы металла, полученные в результате взаимодействия соединения, соответствующего формуле VIII, с соединением, соответствующим формуле IX:

10 $M^I(X^1)_3 \cdot tD$

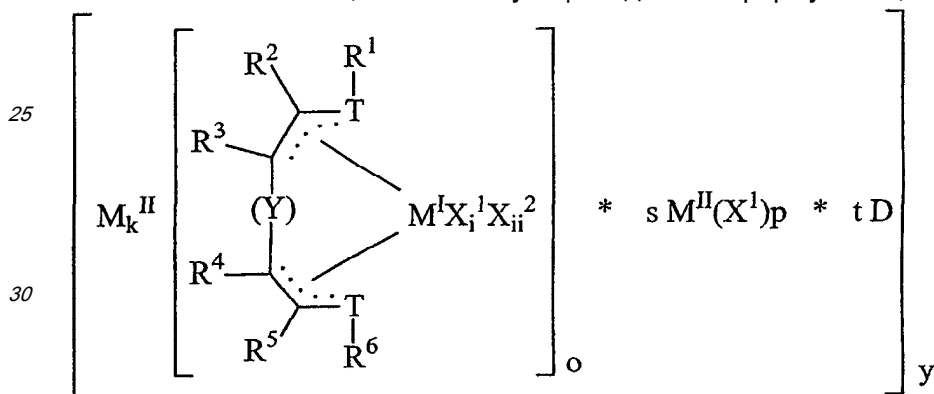
Формула VIII



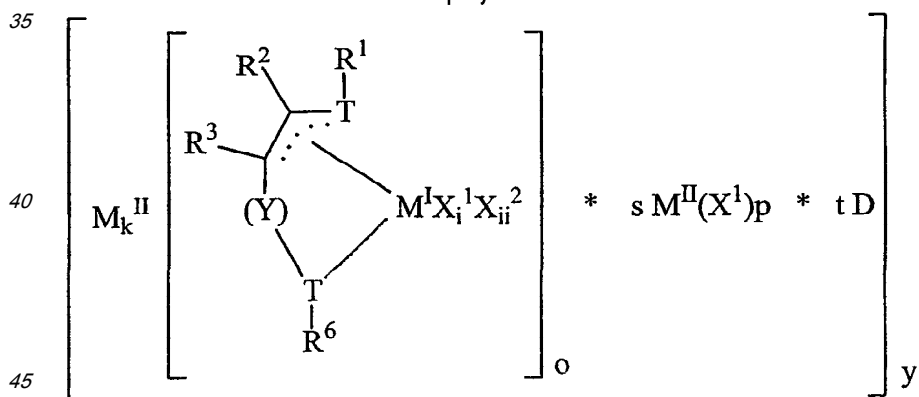
Формула IX

в которых: M^I , M^{II} , T, R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , Y, P, D, X^1 , m и t являются такими, как определено выше.

- 20 В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предложен способ получения комплексов металлов, соответствующих одной из формул VIIa, VIIb и VIIc:

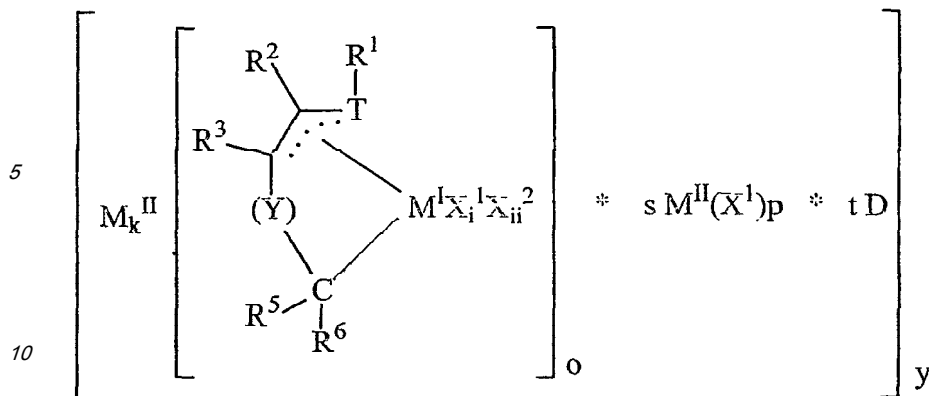


Формула VIIa



Формула VIIb

50



Формула VIIc

в которых:

M^{II} , T , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , P , D , X^1 , X^2 , k , s , p , t , o и y являются такими, как определено выше;

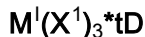
M^I представляет собой металл из 3 группы Периодической таблицы элементов, лантаноидный металл или актиноидный металл;

i и ii в каждом случае независимо являются такими, как определено выше, и

предпочтительно представляют собой числа 0, 1, 2 или 3; и сумма i и ii предпочтительно представляет собой одно из чисел 1, 2, 3 или 4 и поэтому не может быть нулем ($i+ii \neq 0$); и

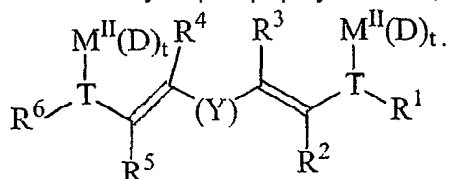
C представляет собой атом углерода; включающий:

контактирование соединения, соответствующего формуле VIII:

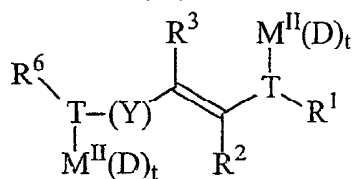


Формула VIII

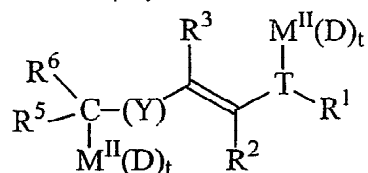
в которой: M^I , D , t и X^1 являются такими, как определено выше, с одним из соединений, соответствующих формулам IXa, IXb или IXc:



Формула IXa



Формула IXb



Формула IXc

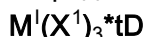
в которых: M^{II} , T , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , Y , D и t являются такими, как определено выше, и C представляет собой атом углерода.

В соответствии с изобретением X^1 предпочтительно представляет собой атом фторида,

хлорида, бромида или йодида и Т представляет собой атом азота.

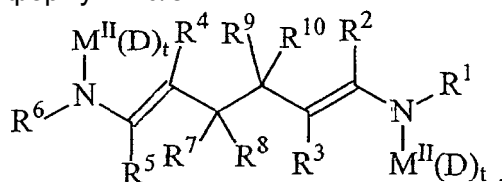
Еще более предпочтительно M^{II} представляет собой атом металла 1 группы Периодической таблицы элементов.

В предпочтительном варианте соединения, соответствующее формуле VIII

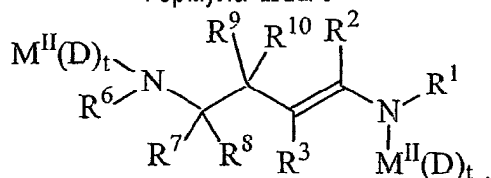


Формула VIII

в которой M^I , D и t являются такими, как определено выше, и группы X^1 представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид или гидрокарбильную группу, гидрокарбилсилильную группу, галогензамещенную гидрокарбильную группу или группу -OR, где R в каждом случае независимо представляет собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил, арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил, гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, контактирует с соединениями, соответствующими одной из формул IXd/e или IXf:



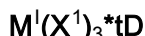
Формула IXd/e



Формула IXf

в которых: M^{II} , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , D, N и t являются такими, как определено выше, и R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} в каждом случае независимо представляют собой водород, атом галогенида или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, в растворителе.

В предпочтительном варианте один эквивалент соединения, соответствующего формуле VIII



Формула VIII

в которой D и t являются такими, как определено выше, M^I представляет собой лантаноидный металл; X^1 представляет собой атом фторида, хлорида, бромида или йодида, контактирует с одним из соединений, соответствующих формулам IXd/e и IXf (см. выше), в которых M^{II} , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , D, N и t являются такими, как определено выше, и R^7 , R^8 , R^9 и R^{10} в каждом случае независимо представляют собой водород, группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил или гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, в растворителе.

В соответствии с изобретением M^I предпочтительно представляет собой один из следующих металлов: неодим, лантан, церий, празеодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий или диспрозий; еще более предпочтительно M^I представляет собой неодим.

Представленные выше комплексы металлов применимы для полимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера или сополимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, которые будут описаны далее.

В соответствии с настоящим изобретением дополнительно предложены катализаторы для полимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера или сополимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, содержащие:

1) комбинацию из одного или более вышеуказанных комплексов металлов и одного или более активаторов (сокатализаторов) и необязательно носителя (материала носителя), или

2) продукт реакции, образованный контактированием одного или более вышеуказанных комплексов металлов с одним или более активаторами и необязательно носителем, или

3) продукт, образованный тем, что подвергают один или более вышеуказанных комплексов металлов и необязательно носитель методикам активации.

В настоящем изобретении также предложен способ получения катализаторов для полимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера или сополимеризации одного типа этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, включающий: (1) контактирование одного или более вышеуказанных комплексов металлов с одним или более активаторами и необязательно носителем или (2) осуществление того, что подвергают один или более вышеуказанных комплексов металлов и необязательно носитель методикам активации.

В настоящем изобретении также предложен способ полимеризации, включающий контактирование одного или более этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, необязательно в присутствии инертного алифатического, алициклического или циклического или ароматического углеводорода, при условиях полимеризации с катализатором, содержащим:

1) комбинацию из одного или более вышеуказанных комплексов металлов и одного или более активаторов и необязательно носителя, или

2) продукт реакции, образованный контактированием одного или более вышеуказанных комплексов металлов с одним или более активаторами и необязательно носителем, или

3) продукт, образованный тем, что подвергают один или более вышеуказанных комплексов металлов и необязательно носитель методикам активации.

Полимеризация может быть осуществлена в растворе, суспензии, дисперсии или газовой фазе при рабочих условиях, и катализатор или его отдельные компоненты в зависимости от условий процесса могут быть использованы в гетерогенном состоянии, то есть на носителе, или в гомогенном состоянии. Катализатор может быть использован в комбинации с одним или более дополнительными катализаторами одного и того же или разного типа, или одновременно, или последовательно в одном и том же реакторе, и/или последовательно в отдельных реакторах. Катализатор может быть образован *in situ* в присутствии реакционной смеси, содержащей один или более этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, или перед добавлением в такую смесь.

Согласно настоящему изобретению предложены гомополимеры, содержащие один этиленненасыщенный аддитивно-полимеризуемый мономер, в частности один сопряженный этиленполиненасыщенный аддитивно-полимеризуемый мономер.

Кроме того, согласно настоящему изобретению предложены сополимеры, содержащие более одного этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, в частности сопряженные этиленполиненасыщенные аддитивно-полимеризуемые мономеры в комбинации со вторым типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера.

Катализаторы для полимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых

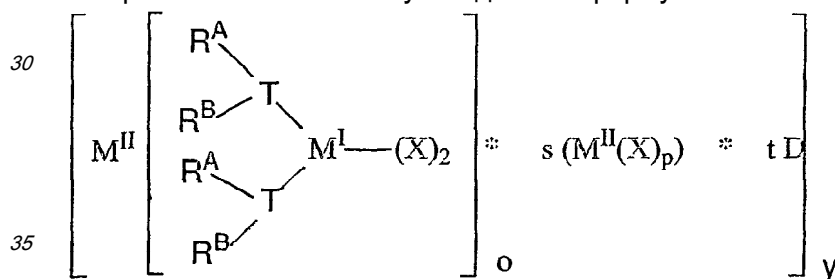
мономеров, предпочтительно катализаторы для полимеризации сопряженных этиленполиненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, в соответствии с настоящим изобретением обладают усовершенствованными каталитическими свойствами и являются в особенности применимыми при полимеризации сопряженных диенов. Кроме того, комплексы совместимы с алкилалюминиевыми соединениями и могут применяться в комбинации с указанными соединениями, которые могут быть использованы для удаления содержащихся в мономере примесей без оказания при этом неблагоприятных воздействий на их каталитические свойства.

Гомополимеры и сополимеры изобретения могут быть использованы в производстве многих профилированных изделий, отформованных деталей, пленок, пенопластов, мячей для гольфа, шин, шлангов, конвейеров и других ленточных изделий, прокладок, герметиков, плит и при модификации пластиков.

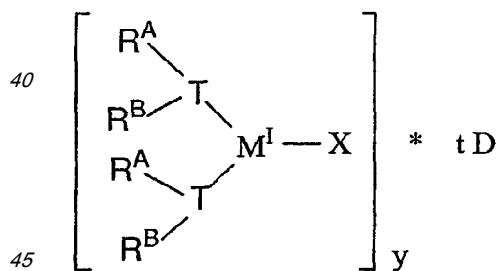
Все представленные в данном описании ссылки на Периодическую таблицу элементов относятся к Периодической таблице элементов, опубликованной и обеспеченной авторским правом CRC Press, Inc., 1989. Кроме того, любая ссылка на группу или группы относится к группе или группам, которые отражены в данной Периодической таблице элементов с использованием системы IUPAC для нумерации групп.

Выражение «нейтральный лиганд основания Льюиса» означает незаряженные группы, которые являются достаточно нуклеофильными для того, чтобы быть способными образовывать координационную связь с атомом металла комплекса металла изобретения. Предпочтительные нейтральные лигандные группы основания Льюиса, D, представляют собой монооксид углерода, ацетилацетонат, простые эфиры, простые тиоэфиры, простые полиэфиры, амины, полиамины, фосфины, фосфиты, полифосфиты, спирты, нитрилы, сложные эфиры, олефины и сопряженные диены. Комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением могут присутствовать в виде координационных комплексов нейтральных лигандов основания Льюиса.

В предпочтительном варианте комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением соответствуют одной из формул IVa или IVb:



Формула IVa



Формула IVb

в которых:

M^{II} представляет собой металл из одной 1 или 2 группы Периодической таблицы элементов;

T представляет собой азот или фосфор;

M^I включает лантан, церий, празеодим, неодим или прометий;

R^A и R^B представляют собой гидрокарбил, в частности алкил, циклический алкил, арил, алкарил, в частности метил, этил, 1-метилэтил, 1,1-диметилэтил, циклогексил,

фенил, 2,6-диалкилфенил, бензил, триметилсилил и гидрокарбилсилил; и два лиганда $(R^A)(R^B)T$ никаким образом не связаны друг с другом, кроме как посредством M^I связующей группы;

D в каждом случае независимо выбран из монооксида углерода; фосфинов PR^i_3 и фосфитов $P(OR^i)_3$, где R^i в каждом случае независимо представляет собой гидрокарбил, силил, в частности из триметилфосфина, триэтилфосфина, трибутилфосфина, трифенилфосфина и 1,2-бис(диметилфосфин)этана, 1,2-бис(дифенилфосфин)этана, бис(дифенилфосфин)метана, 1,3-бис(дифенилфосфин)пропана, триметилфосфита, триэтилфосфита, трибутилфосфита, трифенилфосфита; простых тиоэфиров, в частности диметилтиоэфира, метилфенилтиоэфира, диэтилтиоэфира; простых эфиров и простых полиэфиров, в частности тетрагидрофурана (ТГФ), диэтилового эфира (Et_2O), диоксана, 1,2-диметоксиэтана (DME); аминов и полиаминов, в частности пиридина, бипиридина, пирролидина, пиперидина, тетраметилэтилендиамина (TMEDA) и триэтиламина (TEA); олефинов, в частности этилена, пропилена, бутена, гексена, октена, стирола, дивинилбензола; сопряженных диенов, имеющих от 4 до 40 атомов углерода, в частности бутадиена, изопрена, 1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена; спиртов, в частности метанола, этанола, пропанола, бутанола; нитрилов, в частности ацетонитрила, акрилонитрила, пропаннитрила, бензонитрила; сложных эфиров, в частности метилацетата, этилацетата, бутилацетата, метилакрилата, метилметакрилата, метилбензоата;

группы X представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид или гидрокарбильную группу, гидрокарбилсилильную группу, галогензамещенную гидрокарбильную группу или группу -OR, где R в каждом случае независимо представляет собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил, арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил, гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, и более предпочтительные группы представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

s представляет собой число, равное 0 или 1;

o представляет собой число, равное 1 или 2;

r представляет собой число, равное 1, 2, 3 или 4;

t является одним из чисел от 0 до 3; и

у представляет собой число 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10.

Формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 20000 г/моль, более предпочтительно менее 15000 г/моль.

M^I предпочтительно включает лантан, церий, празеодим, неодим, прометий; более предпочтительно неодим.

M^{II} предпочтительно включает атом лития, натрия, калия или магния.

T предпочтительно включает азот.

D предпочтительно включает тетрагидрофуран (ТГФ), диэтиловый эфир (Et_2O), диоксан, 1,2-диметоксиэтан (DME).

X предпочтительно представляет собой атом фторида, хлорида, бромида или йодида и T представляет собой атом азота.

M^{II} более предпочтительно представляет собой атом металла 1 группы Периодической таблицы элементов; и n является числом, равным нулю.

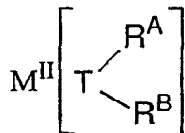
Более предпочтительно, R^A и R^C выбраны так, чтобы они были идентичны, и R^B и R^D выбраны так, чтобы они были идентичны.

В предпочтительном варианте соединения, соответствующее формуле II, в которой группы X представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид или гидрокарбильную группу, гидрокарбилсилильную группу, галогензамещенную гидрокарбильную группу или группу -OR, где R в каждом случае независимо представляет собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил,

гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил, арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил, гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, контактирует с более чем одним и менее чем с тремя

эквивалентами соединений металлов 1 или 2 группы, соответствующих формулам IIIa и IIIb, в растворителе.

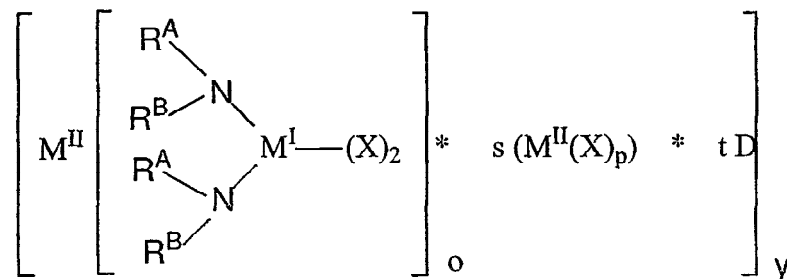
Предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением представляют собой комплексы металлов, полученные в результате взаимодействия одного эквивалента соединения металла 3 группы, являющегося лантаноидом или актиноидом, соответствующего формуле II, с более чем 1,5 и менее 2,5 эквивалентами соединения(й) металла 1 группы, соответствующего(их) формуле IIIc:



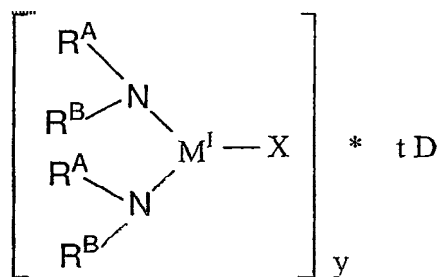
Формула IIIc

в которой: M^I , M^{II} , T , R^A , R^B , t , D и X являются такими, как определено выше, и T предпочтительно представляет собой азот.

Особенно предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением соответствуют формуле Va или Vb:



Формула Va



Формула Vb

в которых: R^A , R^B и t являются такими, как определено выше;

M^I представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим, прометий;

N представляет собой азот;

M^{II} представляет собой металл 1 группы Периодической таблицы элементов, M^{II} , в частности представляет собой литий, натрий или калий;

X в каждом случае независимо представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид или группу $-OR$, где R в каждом случае независимо представляет собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил, арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил,

гидрокарбисилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, и более предпочтительные группы представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

D представляет собой THF (ТГФ), DME, TEA, TMEDA, Et₂O;

о представляет собой число, равное 1;

5 р представляет собой число, равное 1;

s представляет собой число, равное 0 или 1; и

у представляет собой число, равное 1, 2, 3, 4, 5 или 6; и

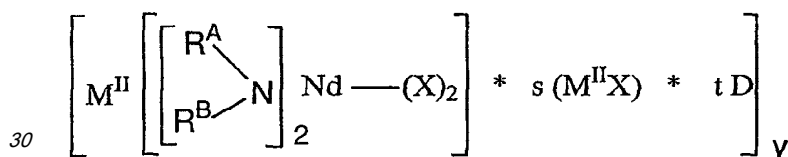
два лиганда (R^A)(R^B)N никаким образом не связаны друг с другом, кроме как посредством M^I связующей группы.

10 Формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 15000 г/моль, более предпочтительно менее 9000 г/моль.

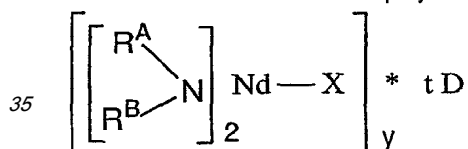
Особенно предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением представляют собой комплексы металлов, полученные в результате взаимодействия одного эквивалента соединения лантаноида, соответствующего формуле II, с более чем 1,5 и менее 2,5 эквивалентами соединения(й), соответствующего(их) формуле IIIc, в которой M^{II} является металлом 1 группы.

В еще более предпочтительном варианте один эквивалент соединения, соответствующего формуле II, в которой M^I представляет собой неодим, t и D являются такими, как определено выше, и X представляет собой атом фторида, хлорида, бромида или йодида, контактирует с более чем 1,5 и менее 2,5 эквивалентами соединения металла 1 группы, соответствующего формуле IIIc, в которой R^A и R^B являются такими, как определено выше, и M^{II} представляет собой атом металла 1 группы Периодической таблицы элементов, в растворителе.

25 Наиболее предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением соответствуют формуле VIa или VIb:



Формула VIa



Формула VIb

в которых:

40 R^A и R^B представляют собой алкил, циклический алкил, арил, алкарил, в частности метил, этил, 1-метилэтил, 1,1-диметилэтил, циклогексил, фенил, 2,6-диалкилфенил, бензил, триметилсилил и бензил(диметил)силил, трет-бутил(диметил)силил, н-бутил(диметил)силил; и R^A и R^B не связаны друг с другом, кроме как посредством N-связующей группы;

45 Nd представляет собой неодим;

M^{II} представляет собой литий, натрий или калий;

X представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

D представляет собой ТГФ, DME или Et₂O;

t представляет собой число, равное 0, 1, 2 или 3;

50 s представляет собой число, равное 0;

у представляет собой число, равное 1, 2, 3 или 4; и

формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 6000 г/моль.

Комплекс металла предпочтительно не содержит лиганды со связью гапто-5, такие как,

но без ограничения, циклопентадиенильный, инденильный или флуоренильный лиганды, а также лиганды со связью гапто-3, такие как, но без ограничения, аллильный или пентадиенильный лиганды.

Типичные, но неограничительные комплексы металлов в соответствии с изобретением

5 включают следующие комплексы неодима:

литий[бис(N,N-диизопропиламида)дифторнеодимат];
 литий[бис(N,N-диизопропиламида)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N,N-диизопропиламида)дибромнеодимат];
 литий[бис(N,N-диизопропиламида)дийоднеодимат];
 10 натрий[бис(N,N-диизопропиламида)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N,N-диизопропиламида)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N,N-диизопропиламида)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N,N-диизопропиламида)дийоднеодимат];
 калий[бис(N,N-диизопропиламида)дифторнеодимат];
 15 калий[бис(N,N-диизопропиламида)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N,N-диизопропиламида)дибромнеодимат];
 калий[бис(N,N-диизопропиламида)дийоднеодимат];
 литий[бис(N,N-дипропиламида)дифторнеодимат];
 литий[бис(N,N-дипропиламида)дихлорнеодимат];
 20 литий[бис(N,N-дипропиламида)дибромнеодимат];
 литий[бис(N,N-дипропиламида)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N,N-дипропиламида)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N,N-дипропиламида)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N,N-дипропиламида)дибромнеодимат];
 25 натрий[бис(N,N-дипропиламида)дийоднеодимат];
 калий[бис(N,N-дипропиламида)дифторнеодимат];
 калий[бис(N,N-дипропиламида)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N,N-дипропиламида)дибромнеодимат];
 калий[бис(N,N-дипропиламида)дийоднеодимат];
 30 литий[бис(N,N-диэтиламида)дифторнеодимат];
 литий[бис(N,N-диэтиламида)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N,N-диэтиламида)дибромнеодимат];
 литий[бис(N,N-диэтиламида)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N,N-диэтиламида)дифторнеодимат];
 35 натрий[бис(N,N-диэтиламида)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N,N-диэтиламида)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N,N-диэтиламида)дийоднеодимат];
 калий[бис(N,N-диэтиламида)дифторнеодимат];
 калий[бис(N,N-диэтиламида)дихлорнеодимат];
 40 калий[бис(N,N-диэтиламида)дибромнеодимат];
 калий[бис(N,N-диэтиламида)дийоднеодимат];
 литий[бис(N-этилметиламида)дифторнеодимат];
 литий[бис(N-этилметиламида)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N-этилметиламида)дибромнеодимат];
 45 литий[бис(N-этилметиламида)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N-этилметиламида)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N-этилметиламида)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N-этилметиламида)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N-этилметиламида)дийоднеодимат];
 50 калий[бис(N-этилметиламида)дифторнеодимат];
 калий[бис(N-этилметиламида)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N-этилметиламида)дибромнеодимат];
 калий[бис(N-этилметиламида)дийоднеодимат];

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

литий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дибромнеодимат];
 литий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дифторнеодимат];
 5 натрий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дийоднеодимат];
 калий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дифторнеодимат];
 калий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дихлорнеодимат];
 10 калий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дибромнеодимат];
 калий[бис(N-циклогексил-N-изобутиламидо)дийоднеодимат];
 литий[бис(N,N-дифениламидо)дифторнеодимат];
 литий[бис(N,N-дифениламидо)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N,N-дифениламидо)дибромнеодимат];
 15 литий[бис(N,N-дифениламидо)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N,N-дифениламидо)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N,N-дифениламидо)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N,N-дифениламидо)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N,N-дифениламидо)дийоднеодимат];
 20 калий[бис(N,N-дифениламидо)дифторнеодимат];
 калий[бис(N,N-дифениламидо)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N,N-дифениламидо)дибромнеодимат];
 калий[бис(N,N-дифениламидо)дийоднеодимат];
 литий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дифторнеодимат];
 25 литий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дибромнеодимат];
 литий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дийоднеодимат];
 натрий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дихлорнеодимат];
 30 натрий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дийоднеодимат];
 калий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дифторнеодимат];
 калий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дибромнеодимат];
 35 калий[бис(N-фенил-N-бензиламидо)дийоднеодимат];
 литий[бис(N-пирролиламидо)дифторнеодимат];
 литий[бис(N-пирролиламидо)дихлорнеодимат];
 литий[бис(N-пирролиламидо)дибромнеодимат];
 литий[бис(N-пирролиламидо)дийоднеодимат];
 40 натрий[бис(N-пирролиламидо)дифторнеодимат];
 натрий[бис(N-пирролиламидо)дихлорнеодимат];
 натрий[бис(N-пирролиламидо)дибромнеодимат];
 натрий[бис(N-пирролиламидо)дийоднеодимат];
 калий[бис(N-пирролиламидо)дифторнеодимат];
 45 калий[бис(N-пирролиламидо)дихлорнеодимат];
 калий[бис(N-пирролиламидо)дибромнеодимат];
 калий[бис(N-пирролиламидо)дийоднеодимат];
 литий[бис(пиперидино)дифторнеодимат];
 литий[бис(пиперидино)дихлорнеодимат];
 50 литий[бис(пиперидино)дибромнеодимат];
 литий[бис(пиперидино)дийоднеодимат];
 натрий[бис(пиперидино)дифторнеодимат];
 натрий[бис(пиперидино)дихлорнеодимат];

натрий[бис(пиперидино)дибромнеодимат];
 натрий[бис(пиперидино)дийоднеодимат];
 калий[бис(пиперидино)дифторнеодимат];
 калий[бис(пиперидино)дихлорнеодимат];
 5 калий[бис(пиперидино)дибромнеодимат];
 калий[бис(пиперидино)дийоднеодимат];
 литий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 литий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 литий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 10 литий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 натрий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 натрий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 натрий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 натрий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 15 калий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 калий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 калий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 калий[N,N-бис(триметилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 литий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 20 литий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 литий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 литий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 25 натрий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 калий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 калий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 калий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 30 калий[N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 литий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 литий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 литий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 литий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 35 натрий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 натрий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дийоднеодимат];
 калий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дифторнеодимат];
 40 калий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дихлорнеодимат];
 калий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дибромнеодимат];
 калий[N,N-бис(диметилбензилсилил)амидо]дийоднеодимат];

Специалистам в данной области понятно, что дополнительные члены вышеуказанного списка будут включать их соответствующие продукты присоединения оснований Льюиса и
 45 продукты присоединения галогенидов металлов 1 группы.

Типичные, но неограничительные комплексы металлов в соответствии с изобретением включают следующие комплексы неодима:

фторид бис(N,N-диизопропиламидо)неодима;
 хлорид бис(N,N-диизопропиламидо)неодима;
 50 бромид бис(N,N-диизопропиламидо)неодима;
 йодид бис(N,N-диизопропиламидо)неодима;
 фторид бис(N,N-дипропиламидо)неодима;
 хлорид бис(N,N-дипропиламидо)неодима;

- бромид бис(N,N-дипропиламино)неодима;
 йодид бис(N,N-дипропиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-диэтиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-диэтиламино)неодима;
 5 бромид бис(N,N-диэтиламино)неодима;
 йодид бис(N,N-диэтиламино)неодима;
 фторид бис(N-этил-N-метиламино)неодима;
 хлорид бис(N-этил-N-метиламино)неодима;
 бромид бис(N-этил-N-метиламино)неодима;
 10 йодид бис(N-этил-N-метиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-диметиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-диметиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-диметиламино)неодима;
 йодид бис(N,N-диметиламино)неодима;
 15 фторид бис(N,N-диизобутиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-диизобутиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-диизобутиламино)неодима;
 йодид бис(N,N-диизобутиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-дибутиламино)неодима;
 20 хлорид бис(N,N-дибутиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-дибутиламино)неодима;
 йодид бис(N,N-дибутиламино)неодима;
 фторид бис(N-метил-N-пропиламино)неодима;
 хлорид бис(N-метил-N-пропиламино)неодима;
 25 бромид бис(N-метил-N-пропиламино)неодима;
 йодид бис(N-метил-N-пропиламино)неодима;
 фторид бис(N-метил-N-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-метил-N-бутиламино)неодима;
 бромид бис(N-метил-N-бутиламино)неодима;
 30 йодид бис(N-метил-N-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-метил-N-изобутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-метил-N-изобутиламино)неодима;
 бромид бис(N-метил-N-изобутиламино)неодима;
 йодид бис(N-метил-N-изобутиламино)неодима;
 35 фторид бис(N-метил-N-трет-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-метил-N-трет-бутиламино)неодима;
 бромид бис(N-метил-N-трет-бутиламино)неодима;
 йодид бис(N-метил-N-трет-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-этил-N-бутиламино)неодима;
 40 хлорид бис(N-этил-N-бутиламино)неодима;
 бромид бис(N-этил-N-бутиламино)неодима;
 йодид бис(N-этил-N-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-пропил-N-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-пропил-N-бутиламино)неодима;
 45 бромид бис(N-пропил-N-бутиламино)неодима;
 йодид бис(N-пропил-N-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-дипентиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-дипентиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-дипентиламино)неодима;
 50 йодид бис(N,N-дипентиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-дигексиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-дигексиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-дигексиламино)неодима;

йодид бис(N,N-дигексиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-диоктиламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-диоктиламино)неодима;
 бромид бис(N,N-диоктиламино)неодима;
 5 йодид бис(N,N-диоктиламино)неодима;
 фторид бис(N,N-дидециламино)неодима;
 хлорид бис(N,N-дидециламино)неодима;
 бромид бис(N,N-дидециламино)неодима;
 йодид бис(N,N-дидециламино)неодима;
 10 фторид бис(N-бензил-N-пропиламино)неодима;
 хлорид бис(N-бензил-N-пропиламино)неодима;
 бромид бис(N-бензил-N-пропиламино)неодима;
 йодид бис(N-бензил-N-пропиламино)неодима;
 фторид бис(N-бензил-N-метиламино)неодима;
 15 хлорид бис(N-бензил-N-метиламино)неодима;
 бромид бис(N-бензил-N-метиламино)неодима;
 йодид бис(N-бензил-N-метиламино)неодима;
 фторид бис(N-бензил-трет-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-бензил-трет-бутиламино)неодима;
 20 бромид бис(N-бензил-трет-бутиламино)неодима;
 йодид бис(N-бензил-трет-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-бензил-N-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-бензил-N-бутиламино)неодима;
 бромид бис(N-бензил-N-бутиламино)неодима;
 25 йодид бис(N-бензил-N-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-бензил-N-изобутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-бензил-N-изобутиламино)неодима;
 бромид бис(N-бензил-N-изобутиламино)неодима;
 йодид бис(N-бензил-N-изобутиламино)неодима;
 30 фторид бис(N-циклогексил-N-пропиламино)неодима;
 хлорид бис(N-циклогексил-N-пропиламино)неодима;
 бромид бис(N-циклогексил-N-пропиламино)неодима;
 йодид бис(N-циклогексил-N-пропиламино)неодима;
 фторид бис(N-циклогексил-N-метиламино)неодима;
 35 хлорид бис(N-циклогексил-N-метиламино)неодима;
 бромид бис(N-циклогексил-N-метиламино)неодима;
 йодид бис(N-циклогексил-N-метиламино)неодима;
 фторид бис(N-циклогексил-N-трет-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-циклогексил-N-трет-бутиламино)неодима;
 40 бромид бис(N-циклогексил-N-трет-бутиламино)неодима;
 йодид бис(N-циклогексил-N-трет-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-циклогексил-N-бутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-циклогексил-N-бутиламино)неодима;
 бромид бис(N-циклогексил-N-бутиламино)неодима;
 45 йодид бис(N-циклогексил-N-бутиламино)неодима;
 фторид бис(N-циклогексил-N-изобутиламино)неодима;
 хлорид бис(N-циклогексил-N-изобутиламино)неодима;
 бромид бис(N-циклогексил-N-изобутиламино)неодима;
 йодид бис(N-циклогексил-N-изобутиламино)неодима;
 50 фторид бис(N-фенил-N-бензиламино)неодима;
 хлорид бис(N-фенил-N-бензиламино)неодима;
 бромид бис(N-фенил-N-бензиламино)неодима;
 йодид бис(N-фенил-N-бензиламино)неодима;

фторид бис(N-пирролиламида)неодима;
 хлорид бис(N-пирролиламида)неодима;
 бромид бис(N-пирролиламида)неодима;
 йодид бис(N-пирролиламида)неодима;

5 фторид бис(N-пиперидино)неодима;
 хлорид бис(N-пиперидино)неодима;
 бромид бис(N-пиперидино)неодима;
 йодид бис(N-пиперидино)неодима;
 фторид бис(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амида)неодима;
 10 хлорид бис(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амида)неодима;
 бромид бис(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амида)неодима;
 йодид бис(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амида)неодима;
 фторид бис(N,N-бис(диметилбензилсилил)амида)неодима;
 хлорид бис(N,N-бис(диметилбензилсилил)амида)неодима;
 15 бромид бис(N,N-бис(диметилбензилсилил)амида)неодима;
 йодид бис(N,N-бис(диметилбензилсилил)амида)неодима.

Специалистам в данной области понятно, что дополнительные члены вышеуказанного списка будут включать их соответствующие продукты присоединения оснований Льюиса и продукты присоединения галогенидов металлов 1 группы.

20 Особенно предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением, соответствующие одной из формул VIIa, VIIb или VIIc (см. выше), представляют собой такие, в которых:

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ представляют собой гидрокарбил, в частности алкил, циклический алкил, арил, алкарил, более предпочтительно метил, этил, 1-метилэтил, 1,1-
 25 диметилэтил, циклогексил, фенил, 2,6-диалкилфенил, бензил, триметилсилил и гидрокарбилсилил;

D в каждом случае независимо выбран из монооксида углерода; фосфинов PR^i_3 и фосфитов $P(OR^i_3)$, где R^i в каждом случае независимо представляет собой гидрокарбил, силил, в частности из триметилфосфина, триэтилфосфина, трибутилфосфина,
 30 трифенилфосфина и 1,2-бис(диметилфосфино)этана, 1,2-бис(дифенилфосфино)этана, бис(дифенилфосфино)метана, 1,3-бис(дифенилфосфино)пропана, триметилфосфита, триэтилфосфита, трибутилфосфита, трифенилфосфита; простых тиоэфиров, в частности диметилтиоэфира, метилфенилтиоэфира, диэтилтиоэфира; простых эфиров и простых
 35 полиэфиров, в частности тетрагидрофурана (ТГФ), диэтилового эфира (Et_2O), диоксана, 1,2-диметоксиэтана (DME); аминов и полиаминов, в частности пиридина, бипиридина, пирролидина, пиперидина, тетраметилэтилендиамина (TMEDA) и триэтиламина (TEA);
 олефинов, в частности этилена, пропилена, бутена, гексена, октена, стирола, дивинилбензола; сопряженных диенов, имеющих от 4 до 40 атомов углерода, в частности
 40 бутадиена, изопропена, 1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена; спиртов, в частности метанола, этанола, пропанола, бутанола; нитрилов, в частности ацетонитрила, акрилонитрила, пропаннитрила, бензонитрила; сложных эфиров, в частности метилацетата, этилацетата, бутилацетата, метилакрилата, метилметакрилата, метилбензоата;

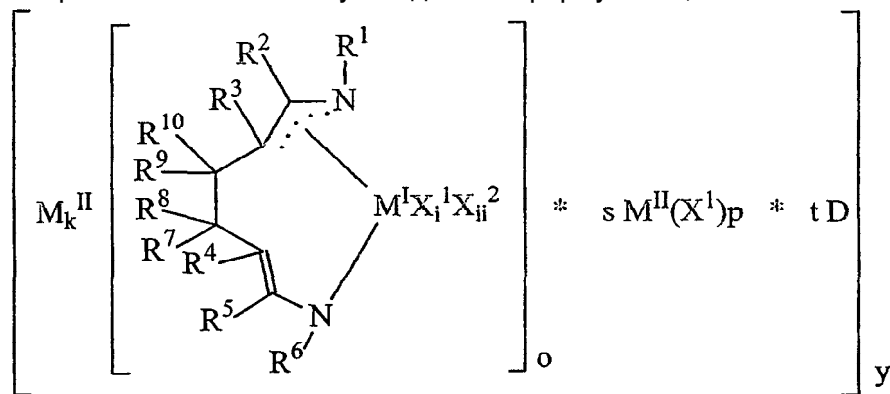
X^1 в каждом случае независимо представляет собой анионные лигандные группы, имеющие до 60 атомов, однако при условии, что отсутствует случай, в котором X^1
 45 представляет собой амидную группу, фосфидную группу, циклическую, делокализованную ароматическую группу, которая π -связана с M, или аллильную делокализованную группу, которая π -связана с M; группы X^1 , в частности, представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид или гидрокарбильную группу, гидрокарбилсилильную группу,
 50 галогензамещенную гидрокарбильную группу или группу -OR, где R в каждом случае независимо представляет собой группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил,

арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил, гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, и предпочтительные группы представляют собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

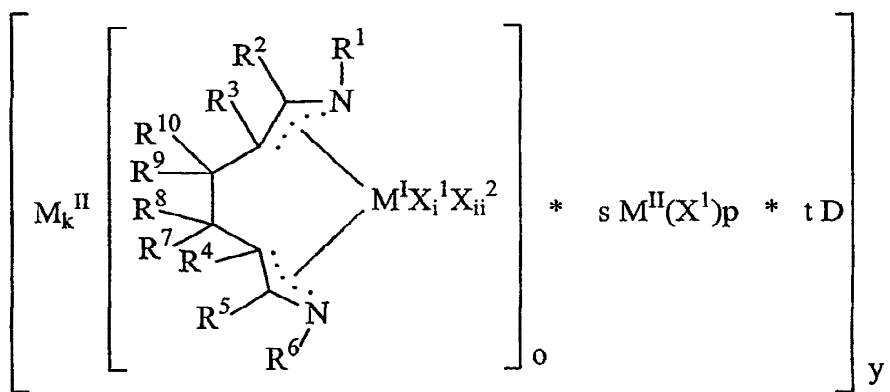
X^2 в каждом случае независимо представляет собой анионные лигандные группы, имеющие до 60 атомов, однако при условии, что отсутствует случай, в котором X^2 представляет собой циклическую, делокализованную ароматическую группу, которая π -связана с М, или аллильную делокализованную группу, которая π -связана с М; группы X^2 , в частности, представляют собой гидрокарбильную группу, гидрокарбилсилильную группу, галогензамещенную гидрокарбильную группу, силильную группу или группу -OR, где R в каждом случае независимо представляет собой водород или группу, имеющую от 1 до 80 атомов, не считая водород, которая представляет собой гидрокарбил, гидрокарбилсилил, галогензамещенный гидрокарбил, гидрокарбилоксизамещенный гидрокарбил, ацилзамещенный гидрокарбил, арилкарбонилзамещенный гидрокарбил, гидрокарбиламинозамещенный гидрокарбил, гидрокарбилсилилзамещенный гидрокарбил, ацил или арилкарбонил, и предпочтительные группы представляют собой алкил или арил;

i, ii в каждом случае независимо являются такими, как определено выше, или предпочтительно представляют собой числа, равные 0, 1, 2 или 3; и сумма i и ii предпочтительно представляет собой одно из чисел, равное 1, 2, 3 или 4, и поэтому не должна быть равна нулю ($i+ii \neq 0$); и M^{II} , T, Y, k, s, p, o, y и t являются такими, как определено выше; и могут быть получены способом, включающим контактирование одного эквивалента соединения, соответствующего формуле VIII (см. выше,) с более чем 0,3 и менее 4 эквивалентами одного из соединений, соответствующих формуле IXa, IXb или IXc (см. выше).

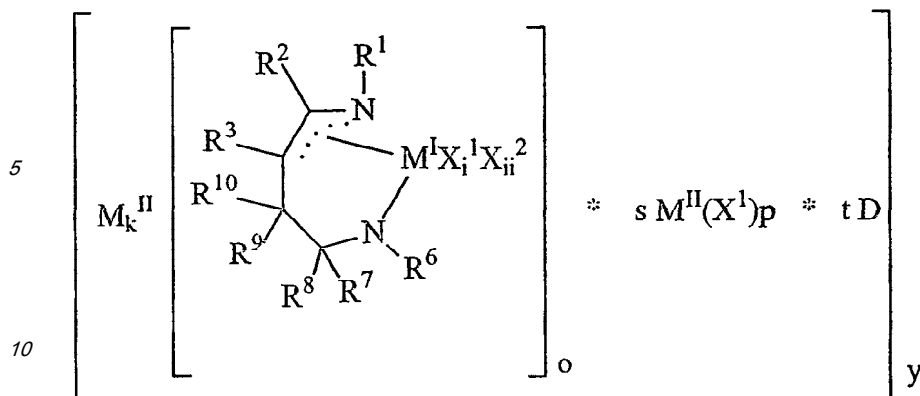
Особенно предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением соответствуют одной из формул VIId, VIIe или VIIf:



Формула VIId



Формула VIIe



Формула VIIf

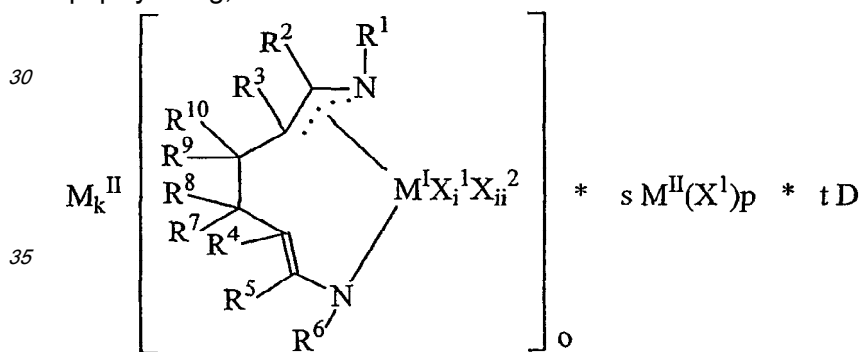
в которых: M^I , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , M^{II} , X^1 , X^2 , Y , D , k , s , p , o , y , i , ii и t являются такими, как определено выше; и формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 10000 г/моль; и могут быть получены способом, включающим контактирование одного эквивалента соединения, соответствующего формуле VIII (см. выше), с более чем 0,5 и менее 3 эквивалентами одного из соединений, соответствующих формулам IXd/е или IXf (см. выше), в растворителе.

M^I предпочтительно включает лантаноидный металл; еще более предпочтительно лантан, церий, празеодим, неодим, прометий;

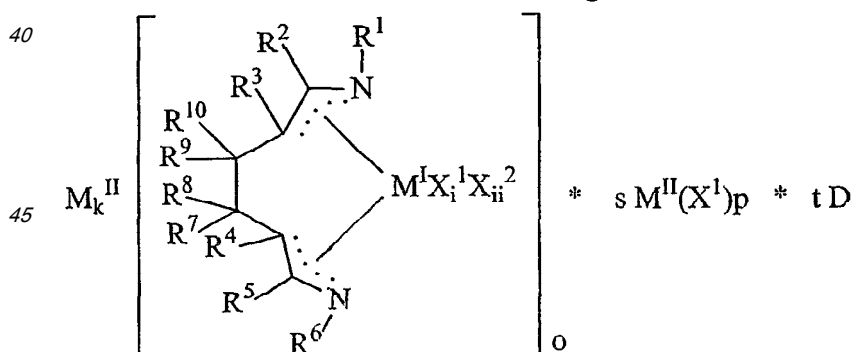
M^{II} предпочтительно включает атом лития, натрия, калия или магния; еще более предпочтительно литий, натрий и калий; и

D предпочтительно включает тетрагидрофуран (ТГФ), диэтиловый эфир (Et_2O), диоксан, 1,2-диметоксиэтан (DME).

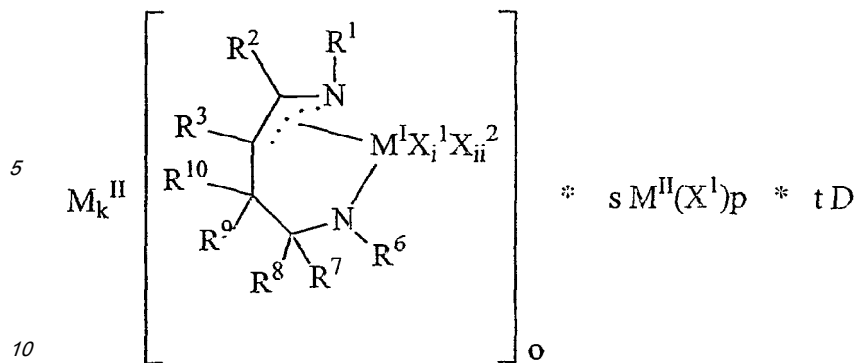
Особенно предпочтительные комплексы металлов в соответствии с настоящим изобретением представляют собой комплексы металлов, соответствующие одной из формул VIIg, VIIh или VIIi:



Формула VIIg



Формула VIIh



Формула VIIi

полученные в результате взаимодействия одного эквивалента лантаноидного соединения, соответствующего формуле VIII (см. выше), с одним из соединений, соответствующих формуле IXd/e или IXf (см. выше), в которых:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ и X^2 представляют собой алкил, циклический алкил, арил, алкарил, в частности, метил, этил, 1-метилэтил, 1,1-диметилэтил, циклогексил, фенил, 2,6-диалкилфенил, бензил, триметилсилил и бензил(диметил)силил, трет-бутил(диметил)силил, н-бутил(диметил)силил; и

M^{I} представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим, прометий; M^{I} предпочтительно представляет собой неодим;

N является азотом;

M^{II} представляет собой литий, натрий или калий;

X^1 представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

X^2 представляет собой гидрокарбил, в частности алкил, циклический алкил, арил, алкарил, в частности метил, этил, 1-метилэтил, 1,1-диметилэтил, циклогексил, фенил, 2,6-диалкилфенил, бензил, триметилсилил и гидрокарбилсилил;

D представляет собой ТГФ, DME или Et_2O ;

t представляет собой число, равное 0, 1, 2, 3, 4, 5 или 6;

s представляет собой число, равное 0, 1 или 2;

o представляет собой число, равное 1 или 2;

k представляет собой число, равное 0, 1, 2, 3 или 4;

i, ii представляют собой числа, равные 0, 1 или 2; и сумма i и ii предпочтительно представляет собой одно из чисел, равное 1, 2 или 3, и поэтому не может быть равна нулю ($i+ii \neq 0$); и формульная масса комплекса металла предпочтительно составляет менее 6000 г/моль.

Комплекс металла предпочтительно не содержит лиганды со связью гапто-5, такие как, но без ограничения, цикlopentadienильный, инденильный или флуоренильный лиганды.

Обычно комплексы могут быть получены контактированием соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, 4 группы или 5 группы, соответствующего формуле $\text{M}^{\text{I}}(\text{X}^1)_3 \cdot t\text{D}$ (формула VIII), с одним из соединений, соответствующих формуле IX, IXa, IXb, IXc, IXd/e или IXf, или его продуктом присоединения основания Льюиса, где $\text{M}^{\text{I}}, \text{M}^{\text{II}}, \text{T}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{Y}, \text{P}, \text{D}, \text{X}, \text{X}^1, \text{X}^2, \text{n}, \text{m}, \text{i}, \text{ii}, \text{s}, \text{p}, \text{o}, \text{y}, \text{k}$ и t являются такими, как определено выше; и молярное отношение соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, 4 группы или 5 группы (формула VIII), к соединению, соответствующему одной из формул IX, IXa, IXb, IXc, IXd/e или IXf, составляет от 1:0,1 до 1:5,0, предпочтительно от 1:0,3 до 1:3,0, более предпочтительно от 1:0,5 до 1:2,7 и наиболее предпочтительно от 1:0,8 до 1:2,5, в подходящем «немешающем» растворителе или реакционной среде при температуре от -100°C до 300°C , предпочтительно от -78°C до 150°C , наиболее предпочтительно от -20°C до 125°C .

Термин «немешающий» означает, что растворитель не мешает образованию комплекса металла, соответствующего формуле VII, VIIa, VIIb, VIIc, VIId, VIIe, VIIf, VIIg, VIIh

или VIIi. Подходящей реакционной средой для образования комплексов являются алифатические и ароматические углеводороды и галогенуглеводороды, простые эфиры, амины, спирты, амиды, нитрилы и сложные эфиры. Примеры включают углеводороды с

прямой и разветвленной цепью, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси; хлорированные, фторированные или хлорфторированные углеводороды, такие как хлороформ, дихлорметан, хлорбензол, дихлорбензол, и перфторированные C_{4-10} алканы; ароматические и гидрокарбилзамещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилол и стирол; простые алкиловые эфиры, имеющие от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, такие как диэтиловый эфир, ТГФ и диоксан; C_{1-4} -диалкилэфирные производные (поли)алкиленгликолей, такие как DME; ароматические или алифатические амины, такие как тетраметилэтилендиамин (TMEDA) и триэтиламин (TEA); диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (DMA); нитрилы, в частности ацетонитрил, пропаннитрил, бензонитрил; сложные эфиры, в частности метилацетат, этилацетат и бутилацетат. Подходящими являются также смеси вышеперечисленных соединений. Предпочтительные растворители включают диэтиловый эфир, толуол, DME и ТГФ.

Методика извлечения обычно включает отделение продукта от реакционной смеси и/или любых возможных побочных продуктов и/или непрореагировавших исходных продуктов.

Растворители и другие летучие компоненты преимущественно удаляют обезгаживанием реакционной среды. При необходимости может быть использована экстракция дополнительным растворителем. При осуществлении такой экстракции могут быть использованы неполярные алифатические, ароматические или хлорированные растворители, такие как, но без ограничения, пентан, гексан, октан, циклогексан, бензол, толуол, хлороформ или дихлорметан, и их смеси. В том случае, когда требуемый продукт представляет собой нерастворимый осадок, альтернативно может быть использовано фильтрование или другая методика разделения.

Типичные, но неограничительные примеры соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, соответствующего формуле VIII согласно изобретению, включают следующие соединения неодима: трибромид неодима; трихлорид неодима; трийодид неодима; трифторид неодима; дибромид-хлорид неодима; дихлорид-бромид неодима; дибромид-фторид неодима; дифторид-бромид неодима; дихлорид-фторид неодима; и дифторид-хлорид неодима.

Специалистам в данной области понятно, что дополнительные члены вышеуказанного списка будут включать их соответствующие продукты присоединения основания Льюиса.

Обычно вышеуказанные комплексы могут быть получены контактированием соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, соответствующего формуле II (см. выше), с соединением(ями) металла 1 или 2 группы или его продуктом присоединения основания Льюиса, соответствующим формуле IIIa или IIIb (см. выше), при этом молярное отношение соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы (формула II), к соединению металла 1 группы (формула IIIa или IIIb) составляет от 1:0,1 до 1:2,8, предпочтительно от 1:0,5 до 1:2,5, более предпочтительно от 1:1,1 до 1:2,5 и наиболее предпочтительно от 1:1,5 до 1:2,5; и молярное отношение соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы (формула II), к соединению металла 2 группы (формула IIIa или IIIb) составляет от 1:0,05 до 1:1,4, предпочтительно от 1:0,25 до 1:1,25, более предпочтительно от 1:0,6 до 1:1,25 и наиболее предпочтительно от 1:0,75 до 1:1,25, в подходящем «немешающем» растворителе или реакционной среде при температуре от -100°C до 300°C , предпочтительно от -78°C до 150°C , наиболее предпочтительно от 0°C до 125°C .

Термин «немешающий» означает, что растворитель не мешает образованию комплекса металла, соответствующего формулам Ia, Ib, IVa, IVb, Va, Vb, VIa или VIb. Подходящей реакционной средой для образования комплексов являются алифатические и ароматические углеводороды и галогенуглеводороды, простые эфиры, амины, спирты,

амиды, нитрилы и сложные эфиры. Примеры включают углеводороды с прямой и разветвленной цепью, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси; хлорированные, фторированные или хлорфторированные углеводороды, такие как хлороформ, дихлорметан, хлорбензол, дихлорбензол, и перфторированные C_{4-10} алканы; ароматические и гидрокарбилзамещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилол и стирол; простые алкиловые эфиры, имеющие от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, такие как диэтиловый эфир, ТГФ и диоксан; C_{1-4} диалкилэфирные производные (поли)алкиленгликолей, такие как DME; ароматические или алифатические амины, такие как тетраметилэтилендиамин (TMEDA) и триэтиламин (TEA); диметилформамид (ДМФА) и диметилацетамид (DMA); нитрилы, в частности ацетонитрил, пропаннитрил, бензонитрил; сложные эфиры, в частности метилацетат, этилацетат и бутилацетат. Подходящими являются также смеси вышеперечисленных соединений.

Предпочтительные растворители включают диэтиловый эфир, толуол, DME и ТГФ.

Методика извлечения обычно включает отделение продукта от реакционной смеси и/или любых возможных побочных продуктов и/или непрореагировавших исходных продуктов. Растворители и другие летучие компоненты преимущественно удаляют обезгаживанием реакционной среды. При необходимости может быть использована экстракция дополнительным растворителем. При осуществлении такой экстракции могут быть использованы неполярные алифатические, ароматические или хлорированные растворители, такие как, но без ограничения, пентан, гексан, октан, циклогексан, бензол, толуол, хлороформ или дихлорметан и их смеси. В том случае, когда требуемый продукт представляет собой нерастворимый осадок, альтернативно может быть использовано фильтрование или другая методика разделения.

Типичные, но неограничительные примеры соединения лантаноида или актиноида, являющегося металлом 3 группы, соответствующего формуле II согласно изобретению, включают следующие соединения неодима: трибромид неодима; трихлорид неодима; трийодид неодима; трифторид неодима; дибромид-хлорид неодима; дихлорид-бромид неодима; дибромид-фторид неодима; дифторид-бромид неодима; дихлорид-фторид неодима; и дифторид-хлорид неодима.

Специалистам в данной области понятно, что дополнительные члены вышеуказанного списка будут включать их соответствующие продукты присоединения основания Льюиса.

Типичные, но неограничительные примеры соединения(ий), соответствующего(их) формуле IIIa, IIIb, IIIc или IIId согласно изобретению, включают следующие соединения:

литий[(N,N-диизопропиламид)];
натрий[(N,N-диизопропиламид)];
калий[(N,N-диизопропиламид)];
магний[(N,N-диизопропиламид)];
литий[(N,N-дипропиламид)];
натрий[(N,N-дипропиламид)];
калий[(N,N-дипропиламид)];
магний[(N,N-дипропиламид)];
литий[(N,N-диэтиламид)];
натрий[(N,N-диэтиламид)];
калий[(N,N-диэтиламид)];
магний[(N,N-диэтиламид)];
литий[(N-этил-N-метиламид)];
натрий[(N-этил-N-метиламид)];
калий[(N-этил-N-метиламид)];
магний[(N-этил-N-метиламид)];
литий[(N,N-диметиламид)];
натрий[(N,N-диметиламид)];

калий[(N,N-диметиламид)];
 магний[(N,N-диметиламид)];
 литий[(N,N-диизобутиламид)];
 натрий[(N,N-диизобутиламид)];
 5 калий[(N,N-диизобутиламид)];
 магний[(N,N-диизобутиламид)];
 литий[(N,N-дибутиламид)];
 натрий[(N,N-дибутиламид)];
 калий[(N,N-дибутиламид)];
 10 магний[(N,N-дибутиламид)];
 литий[(N-метил-N-пропиламид)];
 натрий[(N-метил-N-пропиламид)];
 калий[(N-метил-N-пропиламид)];
 магний[(N-метил-N-пропиламид)];
 15 литий[(N-метил-N-бутиламид)];
 натрий[(N-метил-N-бутиламид)];
 калий[(N-метил-N-бутиламид)];
 магний[(N-метил-N-бутиламид)];
 литий[(N-метил-N-изобутиламид)];
 20 натрий[(N-метил-N-изобутиламид)];
 калий[(N-метил-N-изобутиламид)];
 магний[(N-метил-N-изобутиламид)];
 литий[(N-метил-N-трет-бутиламид)];
 натрий[(N-метил-N-трет-бутиламид)];
 25 калий[(N-метил-N-трет-бутиламид)];
 магний[(N-метил-N-трет-бутиламид)];
 литий[(N-этил-N-бутиламид)];
 натрий[(N-этил-N-бутиламид)];
 калий[(N-этил-N-бутиламид)];
 30 магний[(N-этил-N-бутиламид)];
 литий[(N-пропил-N-бутиламид)];
 натрий[(N-пропил-N-бутиламид)];
 калий[(N-пропил-N-бутиламид)];
 магний[(N-пропил-N-бутиламид)];
 35 литий[(N,N-дипентиламид)];
 натрий[(N,N-дипентиламид)];
 калий[(N,N-дипентиламид)];
 магний[(N,N-дипентиламид)];
 литий[(N,N-дигексиламид)];
 40 натрий[(N,N-дигексиламид)];
 калий[(N,N-дигексиламид)];
 магний[(N,N-дигексиламид)];
 литий[(N,N-диоксиламид)];
 натрий[(N,N-диоксиламид)];
 45 калий[(N,N-диоксиламид)];
 магний[(N,N-диоксиламид)];
 литий[(N,N-дидециламид)];
 натрий[(N,N-дидециламид)];
 калий[(N,N-дидециламид)];
 50 магний[(N,N-дидециламид)];
 литий[(N-бензил-N-пропиламид)];
 натрий[(N-бензил-N-пропиламид)];
 калий[(N-бензил-N-пропиламид)];

магний[(N-бензил-N-пропиламид)];
 литий[(N-бензил-N-метиламид)];
 натрий[(N-бензил-N-метиламид)];
 калий[(N-бензил-N-метиламид)];
 5 магний[(N-бензил-N-метиламид)];
 литий[(N-бензил-N-бутиламид)];
 натрий[(N-бензил-N-бутиламид)];
 калий[(N-бензил-N-бутиламид)];
 магний[(N-бензил-N-бутиламид)];
 10 литий[(N-бензил-N-s-бутиламид)];
 натрий[(N-бензил-N-s-бутиламид)];
 калий[(N-бензил-N-s-бутиламид)];
 магний[(N-бензил-N-s-бутиламид)];
 литий[(N-бензил-N-изобутиламид)];
 15 натрий[(N-бензил-N-изобутиламид)];
 калий[(N-бензил-N-изобутиламид)];
 магний[(N-бензил-N-изобутиламид)];
 литий[(N-циклогексил-N-пропиламид)];
 натрий[(N-циклогексил-N-пропиламид)];
 20 калий[(N-циклогексил-N-пропиламид)];
 магний[(N-циклогексил-N-пропиламид)];
 литий[(N-циклогексил-N-метиламид)];
 натрий[(N-циклогексил-N-метиламид)];
 калий[(N-циклогексил-N-метиламид)];
 25 магний[(N-циклогексил-N-метиламид)];
 литий[(N-циклогексил-N-трет-бутиламид)];
 натрий[(N-циклогексил-N-трет-бутиламид)];
 калий[(N-циклогексил-N-трет-бутиламид)];
 магний[(N-циклогексил-N-трет-бутиламид)];
 30 литий[(N,N-дифениламид)];
 натрий[(N,N-дифениламид)];
 калий[(N,N-дифениламид)];
 магний[(N,N-дифениламид)];
 литий[(N,N-фенилбензиламид)];
 35 натрий[(N,N-фенилбензиламид)];
 калий[(N,N-фенилбензиламид)];
 магний[(N,N-фенилбензиламид)];
 литий[(N-пирролиламид)];
 натрий[(N-пирролиламид)];
 40 калий[(N-пирролиламид)];
 магний[(N-пирролиламид)];
 литий[(N-пиперидиламид)];
 натрий[(N-пиперидиламид)];
 калий[(N-пиперидиламид)];
 45 магний[(N-пиперидиламид)];
 литий[(N,N-бис(триметилсилил)амид)];
 натрий[(N,N-бис(триметилсилил)амид)];
 калий[(N,N-бис(триметилсилил)амид)];
 магний[(N,N-бис(триметилсилил)амид)];
 50 литий[(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амид)];
 натрий[(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амид)];
 калий[(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амид)];
 магний[(N,N-бис(диметил-трет-бутилсилил)амид)];

литий[(N,N-бис(диметилбензилсилил)амид];
 натрий[(N,N-бис(диметилбензилсилил)амид];
 калий[(N,N-бис(диметилбензилсилил)амид];
 магний[(N,N-бис(диметилбензилсилил)амид].

5 Специалистам в данной области понятно, что дополнительные члены вышеуказанного списка будут включать их соответствующие продукты присоединения основания Льюиса и продукты присоединения галогенидов металлов 1 группы.

Каталитические композиции, которые являются подходящими для использования при полимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров или при
 10 сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, предпочтительно каталитические композиции, которые являются подходящими для использования при полимеризации сопряженных этиленненасыщенных аддитивно-
 15 полимеризуемых мономеров или при сополимеризации сопряженных этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых с, по меньшей мере, одним другим типом этиленненасыщенного аддитивно-полимеризуемого мономера, в соответствии с изобретением включают:

- 1) комбинацию из одного или более вышеуказанных комплексов металлов и одного или более активаторов (сокатализаторов) и необязательно носителя, или
- 20 2) продукт реакции, образованный контактированием одного или более вышеуказанных комплексов металлов с одним или более активаторами и необязательно носителем, или
- 3) продукт, образованный тем, что подвергают один или более вышеуказанных комплексов металла и необязательно носитель методикам активации.

Каталитические композиции образуют созданием каталитически активных комплексов
 25 металла в способе 1) контактирования одного или более вышеуказанных комплексов металла с одним или более активаторами и необязательно носителем или 2) осуществления того, что подвергают один или более вышеуказанных комплексов металлов методикам активации необязательно в присутствии носителя.

Способ активации комплексов металлов активатором или сокатализатором или с
 30 помощью методики активации может быть осуществлен во время отдельной стадии реакции, необязательно включающей выделение активированного соединения, или предпочтительно может быть осуществлен *in situ* в реакторе полимеризации или, например, почти перед введением в реактор старения. Если после активации комплекса металла выделение и/или очистка активированного комплекса не являются необходимыми,
 35 активацию предпочтительно осуществляют *in situ*. Способ активации комплексов металлов осуществляют в подходящем «немешающем» растворителе или реакционной среде при температуре от -78°C до 250°C, предпочтительно от -5°C до 160°C, более предпочтительно от 10°C до 110°C. Подходящей реакционной средой для образования каталитических композиций являются алифатические и ароматические углеводороды и
 40 галогенуглеводороды. Примеры включают углеводороды с прямой и разветвленной цепью, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклопентан и их смеси; хлорированные, фторированные или хлорфторированные углеводороды, такие как хлороформ, дихлорметан, хлорбензол, дихлорбензол и
 45 перфторированные C₄₋₁₀алканы; ароматические и гидрокарбилзамещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол, ксилол и стирол. Используемая для активации реакционная среда преимущественно является такой же реакционной средой, которую используют при последующей полимеризации, что устраняет необходимость использования вторичной растворяющей системы. В дополнение к вышеуказанной
 50 реакционной среде она включает гептан или фракции минерального масла, такие как легкий или регулярный бензин, нефть, керосин или газойль, и другие малоценные алифатические углеводороды или их смеси, которые поставляются на рынок нефтехимической промышленностью в качестве растворителя. Преимущество изобретения

состоит в том, что предшественники металлокомплексного катализатора в соответствии с изобретением могут храниться при комнатной температуре или даже при повышенных температурах, например, при таких как, но без ограничения, 50°C, в твердом состоянии в течение продолжительных периодов времени. Кроме этого, растворы катализатора в

5 подходящих растворителях могут также храниться при комнатной температуре, по меньшей мере, в течение нескольких часов. В результате значительно повышается гибкость продукции в промышленной установке. Дополнительное преимущество изобретения состоит в том, что катализаторам изобретения обычно не требуется

10 отдельная стадия старения (см. опыт 1-11, 13, 16, 18) и, если все-таки желательно использовать необязательную стадию старения, то при этом преимущественно не требуются длительные периоды старения (см. опыт 12, 17). Поэтому можно начать реакцию полимеризации просто добавлением каталитических компонентов в требуемом порядке в реактор полимеризации. Полимеризация может быть начата, например, или добавлением

15 комплекса металла в качестве последнего компонента (см., например, опыты 2, 3 и 5), или добавлением сопряженного диена в качестве последнего компонента. Если необязательная стадия старения включена в получение катализатора/методику полимеризации, период старения короткий, такой как менее 60 минут, предпочтительно менее 40 минут, более предпочтительно менее 30 минут, еще более предпочтительно менее 10 минут, или даже еще более короткий, и она может быть осуществлена в широком

20 температурном диапазоне, таком как от 0°C до 150°C, но без ограничения, при высокой активности катализатора. Температурные диапазоны получения катализатора, старения катализатора и полимеризации выбраны независимо и составляют от -50°C до +250°C, предпочтительно от -5°C до +160°C, более предпочтительно от 10°C до 110°C. Так, например, каталитическая активность в опыте 8 полимеризации (температура

25 полимеризации 70°C) составляет до 17,0 кг полибутадиена на ммоль неодима в час ($\frac{\text{кг}\{\text{полимер}\}}{\text{ммоль}\{\text{Nd}\}[\text{час}]}$) в зависимости от конверсии полимера. В другом примере каталитическая активность в опыте 17 полимеризации (температура полимеризации 80°C) составляет до 529,1 г полибутадиена на ммоль неодима в час ($\frac{\text{г}\{\text{полимер}\}}{\text{ммоль}\{\text{Nd}\}[\text{час}]}$).

30 Выгодно, чтобы реакция полимеризации могла быть инициирована без существенного периода ожидания (задержки) при добавлении в реактор полимеризации последнего каталитического компонента.

Подходящие для использования в данном изобретении активирующие сокатализаторы включают:

35 1) нейтральные кислоты Льюиса, в частности а) органические соединения элементов 3 группы, в частности i) C₁₋₃₀борорганические или алюминийорганические соединения, более предпочтительно соединения (гидрокарбил)алюминия или (гидрокарбил)бора, еще более предпочтительно соединения триарил- и триалкилалюминия, такие как триэтилалюминий, триизобутилалюминий, триоктилалюминий; гидриды алкилалюминия, такие как гидрид

40 диизобутилалюминия; соединения алкилалкоксиалюминия, такие как дибутилэтоксидалюминий; галогенированные алюминиевые соединения, такие как хлорид диэтилалюминия, дихлорид этилалюминия, хлорид диизобутилалюминия, хлорид этил(октил)алюминия, сесквихлорид этилалюминия, хлорид этил(циклогексил)алюминия, хлорид дициклогексилалюминия, хлорид диоктилалюминия, и ii) галогенированные органические производные (включающие пергалогенированные) органических соединений

45 элементов 3 группы, в частности галогенированные C₁₋₃₀борорганические или алюминийорганические соединения, более предпочтительно галогенированные соединения (гидрокарбил)алюминия или (гидрокарбил)бора, более предпочтительно фторированные или перфторированные соединения три(арил)бора или триарилалюминия, такие как трис(пентафторфенил)бор, трис(пентафторфенил)алюминий, трис(о-

50 нафторбифенил)бор, трис(о-нафторбифенил)алюминий, трис[3,5-бис(трифторметил)фенил]бор, трис[3,5-бис(трифторметил)фенил]алюминий; или b) полимерные или олигомерные алюмоксаны, в частности метилалюмоксан (MAO), метилалюмоксан, модифицированный триизобутилалюминием (MMAO), или

изобутилалюмоксан; или

2) неполимерные совместимые некоординирующиеся ионообразующие соединения, (включая использование таких соединений при окислительных условиях), в частности использование солей аммония, фосфония, оксония, карбония, силилия, сульфония или ферроценция, имеющих совместимые некоординирующиеся анионы; и комбинации вышеуказанных активирующих соединений. Вышеуказанные активирующие сокатализаторы, имеющие отношение к различным комплексам металлов, были раскрыты прежде в следующих ссылках: патенты США №№ 5132380, 5153157, 5064802, 5321106, 5721185, 5350723 и WO-97/04234, эквивалентном серии заявок № 08/818530, поданных 14 марта 1997 г.

Подходящие для использования в данном изобретении активаторы включают гидрокарбилнатрий, гидрокарбиллитий, гидрокарбилцинк, галогенид гидрокарбилмагния, дигидрокарбилмагний, в частности алкилнатрий, алкиллитий, алкилцинк, галогенид алкилмагния, диалкилмагний, такие как н-октилнатрий, бутиллитий, неопентиллитий, метиллитий, этиллитий, фениллитий, диэтилцинк, дибутилцинк, хлорид бутилмагния, хлорид этилмагния, хлорид октилмагния, дибутилмагний, диоктилмагний, бутил(октил)магний.

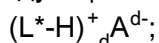
Особенно желательные активирующие сокатализаторы, подходящие для использования в данном изобретении, представляют собой комбинации необязательно нейтральных кислот Льюиса, в частности комбинацию соединения триалкилалюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, с одним или более C_{1-30} гидрокарбилзамещенными соединениями кислот Льюиса элементов 3 группы, в частности галогенированными соединениями три(гидрокарбил)бора или алюминия, имеющими от 1 до 20 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе, в частности трис(пентафторфенил)бораном или трис(пентафторфенил)алюманом, дополнительные комбинации смесей таких нейтральных кислот Льюиса с полимерным или олигомерным алюмоксаном и комбинации одной нейтральной кислоты Льюиса, в частности трис(пентафторфенил)борана или трис(пентафторфенил)алюмана, с полимерным или олигомерным алюмоксаном. Согласно настоящему изобретению его выгода состоит в обнаружении того, что наиболее эффективная активация катализатора с использованием такой комбинации, состоящей из смеси трис(пентафторфенил)боран/алюмоксан, наблюдается при пониженных уровнях алюмоксана. Предпочтительные молярные отношения комплекс металла:трис(пентафторфенил)боран:алюмоксан составляют от 1:1:1 до 1:5:5, более предпочтительно от 1:1:1,5 до 1:5:3. Удивительно эффективное использование низких уровней алюмоксана в настоящем изобретении обеспечивает возможность получения диеновых полимеров с высокими каталитическими эффективностями, используя меньшие количества дорогостоящего алюмоксанового активатора. Кроме того, получают полимеры с низкими уровнями алюминиевого остатка и, следовательно, более высокой чистоты.

Подходящие ионообразующие соединения, подходящие для использования в качестве активаторов в одном варианте настоящего изобретения, включают катион, который является кислотой Бренстеда, способной отдавать протон, и совместимый некоординирующийся или слабокоординирующийся анион. Используемый в данном описании термин «некоординирующийся» означает анион или вещество, которое или не координируется с комплексом предшественника, содержащим металл, и полученным из него каталитическим производным, или которое только слабо координировано с такими комплексами, вследствие чего остается достаточно лабильным для того, чтобы быть замещенным основанием Льюиса, таким как олефиновый мономер, таким путем, чтобы могла произойти полимеризация. Некоординирующийся анион, в частности, относится к аниону, который, при функционировании в качестве уравнивающего заряд аниона в катионном комплексе металла, не переносит анионный заместитель или его фрагмент к катиону, вследствие чего образуются нейтральные комплексы. «Совместимые анионы» представляют собой анионы, которые не разлагаются до нейтральных, когда расщепляется

первоначально образованный комплекс, и которые не препятствуют требуемой последующей полимеризации или другим применениям комплекса.

Предпочтительные анионы представляют собой такие, которые содержат один координационный комплекс, включающий сердцевину из металла или металлоида, несущего заряд, анион которой способен уравнивать заряд активных каталитических разновидностей (катион металла), которые могут быть образованы, когда соединяются два компонента. Такой анион должен быть также достаточно лабильным для того, чтобы быть замещенным олефиновыми, диолефиновыми и ацетиленненасыщенными соединениями или другими нейтральными основаниями Льюиса, такими как простые эфиры или нитрилы.

Подходящие металлы включают, но без ограничения, алюминий, золото и платину. Подходящие металлоиды включают, но без ограничения, бор, фосфор и кремний. Соединения, содержащие анионы, которые включают координационные комплексы, содержащие один атом металла или металлоида, конечно, хорошо известны, и многие соединения, в особенности такие, которые содержат в анионной части один атом бора, коммерчески доступны. Такие активаторы могут быть предпочтительно представлены следующей общей формулой:



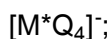
в которой:

L^* является нейтральным основанием Льюиса;

$(L^*-H)^+$ является кислотой Бренстеда;

A^{d-} представляет собой некоординирующий совместимый анион, имеющий заряд d^- , и d является целым числом от 1 до 3.

A^{d-} более предпочтительно соответствует формуле:



где:

M^* означает бор или алюминий в нормальном окислительном состоянии +3; и

Q в каждом случае независимо выбран из гидрида, диалкиламида, галогенида, гидрокарбила, галогенгидрокарбила, галогенкарбила, гидрокарбилоксида,

гидрокарбилоксизамещенного гидрокарбила, органометаллзамещенного гидрокарбила, органометаллоидзамещенного гидрокарбила, галогенгидрокарбилокси,

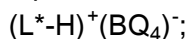
галогенгидрокарбилоксизамещенного гидрокарбила, галогенкарбилизамещенного

гидрокарбила и галогензамещенных силилгидрокарбильных радикалов (включающих пергалогенированные гидрокарбильные, пергалогенированные гидрокарбилокси- и

пергалогенированные силилгидрокарбильные радикалы), при этом Q имеет до 20 атомов углерода, при условии, что не более чем в одном случае Q является галогенидом.

Примеры подходящих гидрокарбилоксидных Q групп раскрыты в патенте США № 5296433.

В более предпочтительном варианте d равно единице, то есть противоион имеет единичный отрицательный заряд и представляет собой A^- . Активирующие сокатализаторы, содержащие бор, которые в особенности применимы при получении катализаторов данного изобретения, могут быть представлены следующей общей формулой:



в которой:

$(L^*-H)^+$ является таким, как определено выше;

B означает бор в нормальном окислительном состоянии +3; и

Q представляет собой гидрокарбильную, гидрокарбилокси-, фторированную гидрокарбильную, фторированную гидрокарбилокси- или фторированную

силилгидрокарбильную группу, содержащую до 20 неводородных атомов, при условии, что не более чем в одном случае Q является гидрокарбиллом. Наиболее предпочтительно Q в

каждом случае представляет собой фторированную арильную группу, в частности пентафторфенильную или нафтафторфенильную группу. Предпочтительными анионами BQ_4^- являются метилтрис(пентафторфенил)борат, тетракис(пентафторфенил)борат или тетракис(нафтафторфенил)борат.

Типичные, но неограничительные примеры соединений бора, которые могут быть использованы в качестве активирующего сокатализатора при получении усовершенствованных катализаторов данного изобретения, представляют собой соли тризамещенного аммония, такие как тетрафенилборат триметиламмония,

- 5 тетрафенилборат три(н-бутил)аммония, тетрафенилборат метилдиоктадециламмония, тетрафенилборат триэтиламмония, тетрафенилборат трипропиламмония, тетрафенилборат три(н-бутил)аммония, тетрафенилборат метилтетрадецилоктадециламмония, тетрафенилборат N,N-диметиланилиния, тетрафенилборат N,N-диэтиланилиния, тетрафенилборат N,N-(2,4,6-пентаметиланилиния),
- 10 бис(7,8-дикарбундекаборат)кобальтат(III) N,N-диметиланилиния, тетраakis(пентафторфенилборат)триметиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат метилди(тетрадецил)аммония, тетраakis(пентафторфенил)борат метилди(октадецил)аммония, тетраakis(пентафторфенил)борат триэтиламмония,
- 15 тетраakis(пентафторфенил)борат трипропиламмония, тетраakis(пентафторфенил)борат три(н-бутил)аммония, тетраakis(пентафторфенил)борат три(втор-бутил)аммония, тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния, тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диэтиланилиния,
- 20 тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-(2,4,6-пентаметиланилиния), тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат триметиламмония, тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат триэтиламмония, тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат трипропиламмония, тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат три(н-бутил)аммония,
- 25 тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат диметил(трет-бутил)аммония, тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-диметиланилиния, тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-диэтиланилиния и тетраakis(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат N,N-(2,4,6-пентаметиланилиния); соли диалкиламмония, такие как тетраakis(пентафторфенил)борат ди(октадецил)аммония,
- 30 тетраakis(пентафторфенил)борат ди(тетрадецил)аммония и тетраakis(пентафторфенил)борат дициклогексилламмония; соли тризамещенного фосфония, такие как тетраakis(пентафторфенил)борат трифенилфосфония, тетраakis(пентафторфенил)борат метилди(октадецил)фосфония и
- 35 тетраakis(пентафторфенил)борат трис(2,6-диметилфенил)фосфония.

Предпочтительны тетраakis(пентафторфенил)боратные соли комплексов длинноцепочечного алкилмоно-, ди- и тризамещенного аммония, в особенности комплексы C₁₄-C₂₀алкиламмония, в частности тетраakis(пентафторфенил)борат метилди(октадецил)аммония и тетраakis(пентафторфенил)борат

40 метилди(тетрадецил)аммония, или смеси, включающие указанные соединения. Такие смеси включают катионы протонированного аммония, полученные из аминов, содержащих две C₁₄, C₁₆ или C₁₈алкильные группы и одну метильную группу. Такие амины доступны от Witco Corp. под торговой маркой Kemamine™ T9701 и от Akzo Nobel под торговой маркой Armeen™ M2HT.

- 45 Примеры наиболее высоко предпочтительных активаторов катализаторов включают вышеуказанные тригидрокарбиламмониевые, в частности метилбис(тетрадецил)аммониевые или метилбис(октадецил)аммониевые соли бис(трис(пентафторфенил)боран)имидазолида, бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-ундецилимидазолида; бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-гептадецилимидазолида,
- 50 бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(ундецил)имидазолида, бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(гептадецил)имидазолида, бис(трис(пентафторфенил)боран)имидазолинида, бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-ундецилимидазолинида, бис(трис(пентафторфенил)боран)-2-гептадецилимидазолинида,

бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис((ундецил)имидазолинида,
 бис(трис(пентафторфенил)боран)-4,5-бис(гептадецил)имидазолинида,
 бис(трис(пентафторфенил)боран)-5,6-диметилбензимидазолида,
 бис(трис(пентафторфенил)боран)-5,6-бис(ундецил)бензимидазолида,
 5 бис(трис(пентафторфенил)алюман)имидазолида, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-
 ундецилимидазолида, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-гептадецилимидазолида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(ундецил)имидазолида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(гептадецил)имидазолида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)имидазолинида, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-
 10 ундецилимидазолинида, бис(трис(пентафторфенил)алюман)-2-гептадецилимидазолинида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(ундецил)имидазолинида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-4,5-бис(гептадецил)имидазолинида,
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-5,6-диметилбензимидазолида и
 бис(трис(пентафторфенил)алюман)-5,6-бис(ундецил)бензимидазолида.

15 Вышеуказанные активирующие сокатализаторы, имеющие отношение к различным комплексам металлов, были раскрыты прежде в следующей ссылке: EP 1560752A1.

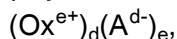
Другие подходящие соли аммония, в особенности предназначенные для использования в гетерогенных каталитических системах, образуются при взаимодействии металлорганического соединения, в частности соединения три(C₁₋₆алкил)алюминия, с
 20 аммониевой солью гидроксиарилтрис(фторарил)боратного соединения. Полученное соединение представляет собой органическое металлоксиарилтрис(фторарил)боратное соединение, которое обычно нерастворимо в алифатических жидкостях. Примеры подходящих соединений включают продукт взаимодействия соединения три(C₁₋₆алкил)алюминия с аммониевой солью гидроксиарилтрис(арил)бората. Подходящие
 25 гидроксиарилтрис(арил)бораты включают соли аммония, в частности вышеуказанные длинноцепочечные алкиламмониевые соли

(4-диметилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диметилалюминийокси-3,5-ди(триметилсилил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диметилалюминийокси-3,5-ди(трет-бутил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 30 (4-диметилалюминийоксибензил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диметилалюминийокси-3-метилфенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диметилалюминийокситетрафторфенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (5-диметилалюминийокси-2-нафтил)трис(пентафторфенил)бората,
 4-(4-диметилалюминийоксифенил)фенилтрис(пентафторфенил)бората,
 35 4-(2-(4-(диметилалюминийоксифенил)пропан-2-
 ил)фенилокси)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диэтилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диэтилалюминийокси-3,5-ди(триметилсилил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диэтилалюминийокси-3,5-ди(трет-бутил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 40 (4-диэтилалюминийоксибензил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диэтилалюминийокси-3-метилфенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диэтилалюминийокситетрафторфенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (5-диэтилалюминийокси-2-нафтил)трис(пентафторфенил)бората,
 4-(4-диэтилалюминийоксифенил)фенилтрис(пентафторфенил)бората,
 45 4-(2-(4-диэтилалюминийоксифенил)пропан-2-
 ил)фенилокси)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диизопропилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диизопропилалюминийокси-3,5-
 ди(триметилсилил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 50 (4-диизопропилалюминийокси-3,5-ди(трет-бутил)фенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диизопропилалюминийоксибензил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диизопропилалюминийокси-3-метилфенил)трис(пентафторфенил)бората,
 (4-диизопропилалюминийокситетрафторфенил)трис(пентафторфенил)бората,

(5-диизопропилалюминийокси-2-нафтил)трис(пентафторфенил)бората,
 4-(4-диизопропилалюминийоксифенил)фенилтрис(пентафторфенил)бората и
 4-(2-(4-диизопропилалюминийоксифенил)пропан-2-
 ил)фенилокси)трис(пентафторфенил)бората.

5 Особенно предпочтительные соединения аммония представляют собой (4-
 диэтилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)борат метилди(тетрадецил)аммония, (4-
 диэтилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)борат метилди(гексадецил)аммония, (4-
 диэтилалюминийоксифенил)трис(пентафторфенил)борат метилди(октадецил)аммония и их
 смеси. Представленные выше комплексы раскрыты в патентах США №№ 5834393 и
 10 5783512.

Другой подходящий ионообразующий активирующий сокатализатор включает соль
 катионного окислителя и некоординирующегося совместимого аниона, представленную
 формулой:



15 в которой:

$\text{Ox}^{\text{e}+}$ представляет собой катионный окислитель, имеющий заряд e^+ ;

d является целым числом от 1 до 3;

e является целым числом от 1 до 3; и

$\text{A}^{\text{d}-}$ является таким, как определено выше.

20 Примеры катионных окислителей включают ферроцений, гидрокарбилзамещенный
 ферроцений, Pb^{2+} или Ag^+ . Предпочтительные варианты $\text{A}^{\text{d}-}$ представляют собой анионы,
 определенные выше для активирующих сокатализаторов, содержащих кислоту Бренстеда,
 в частности тетраakis(пентафторфенил)борат.

Другой подходящий ионообразующий активирующий сокатализатор включает
 25 соединение, которое представляет собой соль иона карбения и некоординирующегося
 совместимого аниона, представленную формулой:



в которой:

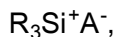
30 $@^+$ является ионом C_{1-20} карбения; и

A^- представляет собой некоординирующийся совместимый анион, имеющий заряд -1.

Предпочтительным ионом карбения является катион тритила, в частности
 трифенилметил.

Предпочтительные активирующие сокатализаторы, являющиеся солью карбения,
 35 представляют собой тетраakis(пентафторфенил)борат трифенилметилия,
 тетраakis(нонафторбифенил)борат трифенилметилия, тетраakis(пентафторфенил)борат
 тритилметилия и их замещенные продукты присоединения простого эфира.

Дополнительный подходящий ионообразующий активирующий сокатализатор включает
 соединение, которое представляет собой соль иона силилия и некоординирующегося
 40 совместимого аниона, представленную формулой:



в которой:

R является C_{1-10} гидрокарбиллом; и

A^- является таким, как определено выше.

45 Предпочтительные активирующие сокатализаторы, являющиеся солью силилия,
 представляют собой тетраakis(пентафторфенил)борат триметилсилилия,
 тетраakis(нонафторбифенил)борат триметилсилилия, тетраakis(пентафторфенил)борат
 триэтилсилилия и их другие замещенные продукты присоединения. Соли силилия были
 раскрыты прежде в общем виде в: J.Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, а также
 50 Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Использование
 вышеуказанных солей силилия в качестве активирующих сокатализаторов для
 катализаторов аддитивной полимеризации заявлено в патенте США № 5625087.

Эффективными активаторами катализатора являются также некоторые комплексы

спиртов, меркаптанов, силанолов и оксимов с трис(пентафторфенил)бораном, и они могут быть использованы в соответствии с настоящим изобретением. Такие активаторы раскрыты в патенте США № 5296433.

Активирующие сокатализаторы могут быть также использованы в комбинации. Особенно

предпочтительная комбинация представляет собой смесь соединения три(гидрокарбил)алюминия или три(гидрокарбил)борана, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе, с олигомерным или полимерным алюмоксановым соединением.

Молярное отношение компонентов в смеси катализатор/активатор предпочтительно находится в диапазоне от 1:10000 до 10:1, более предпочтительно от 1:5000 до 10:1, наиболее предпочтительно от 1:2500 до 1:1. Когда в качестве активирующего сокатализатора используется алюмоксан сам по себе, его предпочтительно используют с большим молярным отношением, обычно, по меньшей мере, в 50 раз больше количества комплекса металла в расчете на моль. Когда в качестве активирующего сокатализатора используется трис(пентафторфенил)боран, его предпочтительно используют при молярном отношении к комплексу металла от 0,5:1 до 10:1, более предпочтительно от 1:1 до 6:1, наиболее предпочтительно от 1:1 до 5:1. Остальные активирующие сокатализаторы обычно предпочтительно используют примерно в эквимольном количестве по отношению к комплексу металла.

Если в качестве активатора используется вышеуказанное ионообразующее соединение, содержащее совместимый некоординирующий или слабо координирующий анион, предпочтительно, чтобы комплекс металла в соответствии с изобретением был алкилирован (то есть одна из групп X комплекса металла являлась алкильной или арильной группой). Предпочтительны активаторы, содержащие бор. Наиболее предпочтительны активаторы, содержащие тетракис(пентафторфенил)борат, трис(пентафторфенил)боран, трис(о-нонафторбифенил)боран, тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат, трис(пентафторфенил)алюман, трис(о-нонафторбифенил)алюман.

Молярное отношение активатора к металлу в середине комплекса металла, в том случае, когда в качестве активатора выбрано металлорганическое соединение, обычно находится в диапазоне от 1:10 до 10000:1, более предпочтительно от 1:10 до 5000:1 и наиболее предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 2500:1. Если в качестве активатора выбрано соединение, содержащее или дающее некоординирующий или слабо координирующий анион, молярное отношение обычно находится в диапазоне от 1:100 до 1000:1 и предпочтительно в диапазоне от 1:2 до 250:1.

Особенно желательные для использования в данном изобретении активирующие сокатализаторы представляют собой комбинации необязательно нейтральных кислот Льюиса, в частности комбинацию соединения триалкилалюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, с одним или более C_{1-30} гидрокарбилзамещенными соединениями кислот Льюиса элементов 3 группы, в особенности галогенированными соединениями тетракис(гидрокарбил)бора или алюминия, имеющими от 1 до 20 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе, в частности с тетракис(пентафторфенил)боратом, тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)боратом, дополнительные комбинации одной нейтральной кислоты Льюиса, в частности тетракис(пентафторфенил)бората или тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)бората, с полимерным или олигомерным алюмоксаном. Согласно настоящему изобретению его выгода состоит в обнаружении того, что наиболее эффективная активация катализатора с использованием такой комбинации, состоящей из смеси тетракис(пентафторфенил)боран/алюмоксан, наблюдается при пониженных уровнях алюмоксана.

Предпочтительные молярные отношения комплекс металла:

тетракис(пентафторфенил)боран:алюмоксан составляют от 1:1:1 до 1:5:1000, более предпочтительно от 1:1:1,5 до 1:5:500. Удивительно эффективное использование низких

уровней алюмоксана в настоящем изобретении обеспечивает возможность получения диеновых полимеров с высокими каталитическими эффективностями, используя меньшие количества дорогостоящего алюмоксанового активатора. Кроме того, получают полимеры с низкими уровнями алюминиевого остатка и, следовательно, более высокой чистоты.

- 5 Предпочтительные молярные отношения комплекс металла:
тетракис(пентафторфенил)боран:необязательно нейтральные кислоты Льюиса, в частности гидридные соединения триалкилалюминия или диалкилалюминия, составляют от 1:1:10 до 1:10:1000, более предпочтительно от 1:1:20 до 1:5:500. В этом случае также получают полимеры с низкими уровнями алюминиевого остатка и, следовательно, более высокой

- 10 чистоты.
Особенно желательные для использования в данном изобретении активирующие сокатализаторы представляют собой optionally нейтральные кислоты Льюиса, в особенности комбинацию тригидрокарбонильного соединения алюминия, в частности соединения триалкилалюминия, имеющего от 1 до 5 атомов углерода в каждой алкильной
- 15 группе, с нейтральными кислотами Льюиса, содержащими, по меньшей мере, одну металл-галогенидную связь, в особенности пергалогенированные металлы или переходные металлы, в частности с трифторидом бора, трихлоридом бора, трибромидом бора, трифторидом алюминия, трихлоридом алюминия, трибромидом алюминия, трифторидом скандия, тетрафторидом титана, дополнительные комбинации одной нейтральной кислоты
- 20 Льюиса, в частности трифторида бора, трихлорида бора, трибромиды бора, трифторида алюминия, трихлорида алюминия, трибромиды алюминия, трифторида скандия, тетрафторида титана, с полимерным или олигомерным алюмоксаном при молярном отношении комплекс металла:фторид металла:алюмоксан от 1:1:1 до 1:5:10000, более предпочтительно от 1:1:10 до 1:5:5000; и дополнительные комбинации одной нейтральной
- 25 кислоты Льюиса, в частности трифторида бора, трихлорида бора, трибромиды бора, трифторида алюминия, трихлорида алюминия, трибромиды алюминия, трифторида скандия, тетрафторида титана, с гидридными соединениями триалкилалюминия или диалкилалюминия при молярном отношении комплекс металла:
тетракис(пентафторфенил)боран:гидридное соединение триалкилалюминия или
- 30 диалкилалюминия от 1:1:10 до 1:10:1000, более предпочтительно от 1:1:20 до 1:5:500.

- Кроме комплекса металла в соответствии с изобретением и активатора, композиция катализатора может также содержать небольшое количество другого металлоорганического соединения, которое используют в качестве так называемого «поглотителя» примесей. Поглотитель примесей добавляют для взаимодействия со снижающими активность
- 35 примесями, содержащимися в реакционной смеси, или для пассивации таких примесей. Он может быть добавлен в любое время, но обычно его добавляют к реакционной смеси перед добавлением комплекса металла и активатора (сокатализатора). В качестве поглотителей примесей обычно используют алюминийорганические соединения. Примерами подходящих поглотителей примесей являются триоктилалюминий, триэтилалюминий, хлорид
- 40 диэтилалюминия, триизобутилалюминий, метилалюмоксан или ММАО. Комплекс металла, а также активатор могут присутствовать в композиции катализатора в виде одного компонента или в виде смеси нескольких компонентов. Так, например, может быть желательным получение смеси, которая могла бы оказать влияние на молекулярные свойства полимера, такие как молекулярно-массовое распределение.

- 45 Реакционная система optionally содержит твердое вещество, которое служит в качестве материала носителя или подложки для активирующего компонента и/или комплекса металла. Материал носителя может быть выбран из одного из следующих материалов: глина, диоксид кремния, уголь (активированный уголь), графит, набухшая глина, расширенный графит, углеродная сажа, слоистые силикаты и оксид алюминия.
- 50 Глины и слоистые силикаты включают, но без ограничения, магадит, монтмориллонит, гекторит, сепиолит, аттапульгит, смектит и лапонит. Системы катализаторов на носителе изобретения могут быть получены несколькими методами. Комплекс металла и optionally активатор могут быть объединены перед добавлением материала носителя.

Смесь может быть приготовлена в обычном растворе в нормальном жидком алкане или ароматическом растворителе. Растворитель предпочтительно является также подходящим для использования в качестве разбавителя для полимеризации при проведении жидкофазной полимеризации олефинового мономера. Альтернативно, активатор может
 5 быть помещен на материал носителя с последующим добавлением комплекса металла или, наоборот, комплекс металла может быть нанесен на материал носителя с последующим добавлением активатора. Катализатор на носителе может быть предварительно полимеризован. Кроме того, во время любой стадии получения катализатора на носителе могут быть добавлены третьи компоненты. Третьи компоненты
 10 могут быть определены как соединения, содержащие кислотные или основные функциональные группы Льюиса, примерами которых могут быть, но без ограничения, такие соединения, как N,N-диметиланилин, тетраэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан и бис-трет-бутилгидрокситолуол (БНТ). Катализатор может быть нанесен на материал носителя с использованием таких методик, как методика твердофазной иммобилизации (SPI),
 15 раскрытая H.C.L.Abbenhuis в: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37(1998) 356-58 и M.Buisio et al., в: *Microporous Mater.*, 5(1995) 211 и J.S.Beck et al., в: *J.Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834, а также методика, включающая пропитку пор носителя катализатора (PVI) (см. WO 97/24344). Выделение пропитанного носителя может быть осуществлено фильтрованием или удалением присутствующего летучего вещества (то есть растворителя) при
 20 пониженном давлении или нагреванием.

Носитель, в случае его присутствия, предпочтительно используют в количестве, обеспечивающем массовое соотношение катализатора (в пересчете на металл) к носителю от 1:100000 до 1:10, более предпочтительно от 1:50000 до 1:20 и наиболее предпочтительно от 1:10000 до 1:30. В подходящих газофазных реакциях для удаления
 25 тепла из реактора может использоваться конденсация мономера или мономеров, используемых в реакции, или инертного разбавителя.

В процессе полимеризации катализатор используют в каталитически эффективном количестве, то есть в количестве, которое успешно приводит к образованию полимера. Такие количества могут быть легко определены специалистом в данной области обычными
 30 экспериментами, но обычно молярное отношение используемых компонентов катализатор: полимеризуемые соединения составляет от 10^{-12} :1 до 10^{-1} :1, более предпочтительно от 10^{-12} :1 до 10^{-3} :1.

Катализаторы могут быть использованы для гомополимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, предпочтительно
 35 сопряженных этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, имеющих от 2 до 100000 атомов углерода, или в отдельности для получения гомополимеров или в комбинации с другим типом этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров для получения сополимеров. Предпочтительные мономеры включают α -олефины, выбранные из этена, пропена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 4-метил-1-пентена, 1-
 40 октена, стирола, альфа-метилстирола, дивинилбензола, акрилонитрила, сложного эфира акриловой кислоты, метилметакрилата, этилметакрилата и н-бутилметакрилата, и сопряженные диены, выбранные из группы, содержащей внутренне-сопряженные олефины, циклические сопряженные олефины и нециклические сопряженные олефины. Предпочтительные сопряженные диены представляют собой 1,3-бутадиен, изопрен-(2-метил-1,3-бутадиен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-гексадиен, 1,4-гексадиен, 1,3-гептадиен, 1,3-октадиен, 2-метил-2,4-пентадиен, циклопентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-циклооктадиен. В качестве сопряженного диена более предпочтительно используют бутадиен, изопрен и/или циклопентадиен и в
 45 качестве α -олефина - этилен, пропилен и стирол.

Особенно желательные полимеры, образованные с использованием катализатора в процессе полимеризации изобретения, представляют собой гомо-, со- и терполимеры сопряженных диенов, в частности бутадиена или изопрена, и статистические или блок-сополимеры, по меньшей мере, одного сопряженного диена, в частности бутадиена, с, по

меньшей мере, одним другим типом сопряженного диена, в частности с изопреном или с α -олефином, в частности этиленом, пропеном и стиролом. Особенно предпочтительны гомополимеризация бутадиена или изопрена и статистическая или блок-сополимеризация, необязательно терполимеризация, по меньшей мере, одного сопряженного диена, в частности бутадиена с, по меньшей мере, одним другим типом сопряженного диена, в частности с изопреном, или с, по меньшей мере, одним α -олефином, в частности стиролом. Высокопредпочтительные гомополимеры включают бутадиен, и высокопредпочтительные сополимеры включают сопряженные диены, выбранные из бутадиена или изопрена, или включают бутадиен и стирол.

В общем, гомополимеризация сопряженного диена или сополимеризация одного типа сопряженных диеновых мономеров со вторым типом мономера, α -олефином или сопряженным диеновым мономером может быть осуществлена при условиях, хорошо известных в предшествующем уровне техники для реакций полимеризации типа Циглера-Натта или Каминского-Синна, таких как температуры в диапазоне $-50-250^{\circ}\text{C}$.

Полимеризация может быть осуществлена при атмосферном давлении, при вакуумметрическом давлении или при повышенных давлениях до 500 МПа или даже выше, непрерывно или прерывисто. Гомо- или сополимеризацию осуществляют предпочтительно при давлениях от 0,01 до 500 МПа, наиболее предпочтительно от 0,01 до 10 МПа, в частности в диапазоне 0,1-2 МПа. Могут быть использованы более высокие давления. В таком процессе при высоком давлении комплекс металла в соответствии с настоящим изобретением может быть также использован с высокими результатами. Суспензионная полимеризация и полимеризация в растворе обычно происходят при пониженных давлениях, предпочтительно ниже 10 МПа. Полимеризацию можно осуществлять в газовой фазе, а также в жидкой реакционной среде. Полимеризацию обычно проводят при условиях периодической, непрерывной или полунепрерывной полимеризации. Процесс полимеризации может быть осуществлен в виде газофазной полимеризации (например, в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора или с перемешиваемым слоем), полимеризации в растворе, когда образованный гомополимер или сополимер по существу растворим в реакционной смеси, гранульной/суспензионной полимеризации, когда образованный полимер по существу не растворим в реакционной среде, в виде твердофазной полимеризации порошка или в виде так называемого процесса полимеризации в массе, в котором в качестве реакционной среды используется избыток подлежащего полимеризации мономера.

Катализаторы могут быть также использованы в комбинации с, по меньшей мере, одним дополнительным гомогенным или гетерогенным катализатором полимеризации в одном и том же или в отдельных реакторах, соединенных последовательно или параллельно, для получения полимерных смесей, имеющих требуемые свойства. Пример такого процесса раскрыт в WO 94/00500, эквивалентном серии заявок № 07/904770 на патент США, а также в патенте США № 5844045.

Количество используемого катализатора обычно является таким, чтобы его концентрация в растворителе или диспергаторе составляла до 10^{-8} - 10^{-3} моль/л, предпочтительно 10^{-7} - 10^{-4} моль/л.

Подходящие растворители, диспергаторы или разбавители для процесса полимеризации или сополимеризации, осуществляемого в растворе или в суспензии, обычно представляют собой некоординирующиеся инертные жидкости и могут быть выбраны из группы, содержащей, но без ограничения, углеводороды с прямой и разветвленной цепью, такие как пропан, бутан, изобутан, пентан, гексан, гептан, октан, циклические и алициклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклопентан, ароматические и алкилзамещенные ароматические соединения, такие как бензол, толуол и ксилол, и изомеры вышеуказанных соединений и их смеси, а также пентаметилгептан или фракции минерального масла, такие как легкий или регулярный бензин, нефтя, керосин или газойль. Подходящими являются также фторированные углеводородные жидкости, такие как перфторированные C_{4-10} алканы.

Дополнительные подходящие растворители включают жидкие олефины, которые могут функционировать в процессе полимеризации в качестве сомономеров, включающие цикlopentadiен, бутadiен, изопрен, бутен, пентен и гексен и циклооктадиен, а также изомеры вышеперечисленных соединений. Подходящими являются также смеси указанных

5 соединений. Могут быть также использованы ароматические углеводороды, например бензол и толуол. В целях экономии в процессах полимеризации в промышленном масштабе в качестве растворителя предпочтительно использовать дешевые алифатические углеводороды или их смеси, которые поставляются на рынок нефтехимической промышленностью. Если в качестве растворителя используется алифатический углеводород, растворитель может необязательно содержать небольшие количества ароматического углеводорода, например толуола. Таким образом, если в качестве активатора используют, например, метилалюмоксан (MAO), для подачи MAO в растворенной форме в реактор полимеризации в качестве растворителя для MAO может быть использован толуол. Если используют такие растворители, желательна сушка или

10 очистки растворителей; она может быть осуществлена специалистами в данной области известными методами без проблем.

Полимеризацию или сополимеризацию предпочтительно осуществляют при условиях периодической, непрерывной или полунепрерывной полимеризации в растворе или в массе в углеводородах, таких как пропилен, пропан, бутан, бутен, пентан, гексан, гептан,

20 циклогексан, бензол, толуол, включающих изомеры вышеперечисленных соединений и их смеси, при температурах от -10°C до 200°C , предпочтительно от 0°C до 130°C .

Полимеризация может быть проведена в одном или более проточных реакторах с мешалкой или в реакторах с псевдооживленным слоем и реакторах для газофазной полимеризации, соединенных последовательно или параллельно. В реактор может быть

25 добавлен мономер и/или растворитель, хорошо известные в данной области. Катализатор может быть также на носителе и/или предварительно полимеризован перед использованием. Предпочтителен непрерывный процесс, в котором смесь компонентов катализатора, растворителя и диенов преимущественно подают по существу непрерывно или через повторяемые временные интервалы в реакционную систему и непрерывно контролируют для обеспечения эффективной реакции и получения требуемого продукта, который непрерывно из нее удаляют. Так, например, хорошо известно, что многие комплексные катализаторы на носителе и каталитические системы для процессов полимеризации являются высокочувствительными в различной степени к каталитическим ядам, таким как вода, кислород, оксиды углерода, ацетиленовые соединения и соединения

30 серы. Попадание таких соединений может привести к остановке реактора и получению низкосортного продукта. Для поддержания переменных процесса в приемлемых пределах обычно могут быть использованы системы компьютерного контроля, часто измерением переменных полимера, таких как температура, вязкость, молекулярная масса, экзотерма, скорость потока или производительность катализатора. Если процесс полимеризации

35 осуществляется в условиях суспензионной или газофазной полимеризации, температуры обычно составляют ниже 150°C .

При использовании катализаторов настоящего изобретения легко образуются высокомолекулярные полимеры даже при повышенных температурах реактора. Такой результат является высокожелательным, потому что молекулярная масса диеновых

45 полимеров может быть легко уменьшена за счет использования водорода, соединений ди- и тригидрокарбилалюминия (таких как, но без ограничения, триизопропилалюминий, гидрид диизопропилалюминия, триэтилалюминий, триоктилалюминий, хлорид диэтилалюминия и хлорид диизопропилалюминия), 1,5-циклооктадиена или подобного переносчика кинетической цепи. Кроме того, высокие молекулярные массы могут быть уменьшены

50 путем использования ароматических мономеров, таких как стирол, но без ограничения (см. опыт 18). Кроме того, увеличивается производительность вследствие повышенной растворимости полимера, уменьшенной вязкости раствора и более высокой концентрации полимера.

При использовании катализаторов настоящего изобретения могут быть легко получены гомополимеры и сополимеры, имеющие включение другого сомономера.

Гомополимеры изобретения, такие как, но без ограничения, полибутадиен, полиизопрен, полистирол, полиэтилен и полипропилен, предпочтительно полибутадиен, полиизопрен и полистирол, еще более предпочтительно полибутадиен и полиизопрен, и сополимеры изобретения, такие как, но без ограничения, диен-диен, диен- α -олефин или ароматический α -олефин-неароматический альфа-олефин, со- или терполимеры, предпочтительно сополимеры бутадиена и изопрена, бутадиена и стирола, бутадиена и этилена и бутадиена и пропена, более предпочтительно сополимеры бутадиена и изопрена и бутадиена и стирола, могут быть получены в виде полностью аморфных сополимеров или в виде сополимеров, содержащих более или менее расширенные кристаллические участки.

При использовании катализатора и способа полимеризации изобретения, в зависимости от используемых мономеров и в зависимости от используемых соотношений мономеров, в особенности диен типа А:этиленненасыщенный аддитивно-полимеризуемый мономер типа В или от соотношений диен типа А:диен типа В, могут быть получены более или менее кристаллические, аморфные или каучукоподобные или каучуковые гомополимеры или сополимеры.

Процентное содержание одного типа мономеров в сополимере, предпочтительно одного типа сопряженного диена, предпочтительно составляет более 0 и менее 100%.
Содержание полибутадиена в полибутадиеновом гомополимере или в сополимерах диена и диена предпочтительно включает высокую долю цис-1,4-полибутадиена.

Полученный в результате полимеризации или сополимеризации полимер может быть обработан по существу известным способом. Катализатор обычно дезактивируют в некоторый момент времени во время обработки полимера по существу известным способом, например, водой или спиртом. Удаление каталитических остатков может быть обычно исключено, поскольку количество катализатора в полимере или сополимере, в особенности содержание галогена и металла, является очень низким вследствие использования каталитической системы в соответствии с изобретением. Однако, в случае необходимости, уровень каталитических остатков в полимере может быть уменьшен известным способом, например промывкой. После стадии дезактивации может следовать стадия десорбции (удаление из полимера органического(их) растворителя(ей)).

Полимеризация или сополимеризация может быть также осуществлена в несколько стадий последовательных, а также параллельных. В случае необходимости композиция катализатора, температура, концентрация водорода, давление, время выдержки и т.д. могут изменяться от стадии к стадии. Таким путем возможно также получение продуктов с широким распределением свойств, например молекулярно-массового распределения. При использовании катализатора настоящего изобретения для полимеризации олефинов могут быть получены полимеры с молекулярными массами от 50000 до 1500000 г/моль, предпочтительно от 100000 до 1000000 г/моль и полидисперсностями (M_w/M_n) 1,0-50, предпочтительно с полидисперсностями 1,0-2,0.

Полимеризация или сополимеризация сопряженных диенов посредством механизма аддитивной полимеризации приводит к образованию остаточных этиленовых двойных связей E(entgegen) и Z(zusammen). В случае бутадиена они обозначаются винил- (или 1,2- или 1,2-полибутадиен), транс- (или транс-1,4- или транс-1,4-полибутадиен) и цис- (или цис-1,4- или цис-1,4-полибутадиен) двойные связи. Преимущество изобретения состоит в возможности получения высокого цис-содержания в полимерах или сополимерах полибутадиена. Фракция остаточных этиленовых двойных связей в полимере или сополимере, образованном в результате полимеризации сопряженных диенов, которые представляют собой Z или цис-звенья, составляет 50-100%, более предпочтительно от 60-100%, еще более предпочтительно 80-99%, все же более предпочтительно 90-99%, наиболее предпочтительно 95-99% от общего количества остаточных этиленовых двойных связей, образованных в результате полимеризации сопряженных диенов. Выгодно, чтобы полимеры сопряженных диенов, имеющие высокое содержание цис-1,4-, имели также

содержание винила (1,2-полибутадиена и/или 1,2- и 3,4-полиизопрена) от 0 до 30%, предпочтительно от 0 до 20%, более предпочтительно содержание 1,2-полибутадиена в полибутадиеновой фракции гомо- или сополимера составляет от 0 до 10%, более предпочтительно от 0 до 5%. В соответствии с изобретением выгодно, чтобы цис-содержание в полибутадиене могло быть очень высоким, например до 94% (см. опыт 12) или до 97,9% (см. опыт 3), но данные значения не являются ограничительными.

Образованные продукты сополимеризации одного типа сопряженного диенового мономера со вторым этиленненасыщенным аддитивно-полимеризуемым мономером предпочтительно могут быть выбраны так, чтобы они представляли собой статистический или блок-сополимер, еще более предпочтительно сополимер содержит бутадиен и стирол (см. опыт 18) или бутадиен и изопрен.

Такие полимеры изобретения хорошо подходят для использования при модификации пластиков, в частности полистирола при получении HIPS (ударопрочный полистирол).

Способ полимеризации изобретения дает возможность получать сополимеры с заданными свойствами. В частности, выбор активатора и комплекса металла и также способа получения катализатора, а также используемого для реакции полимеризации растворителя (неароматический или ароматический), концентрации диеновых мономеров и температуры полимеризации дает возможность регулировать микроструктуру полимера (соотношение содержания цис-, транс- и винила), вязкость полимера (вязкость по Муни), молекулярную массу полученного полимера, молекулярно-массовое распределение и активность данного катализатора в процессе полимеризации. Неограничительные примеры являются следующими.

Средняя молекулярная масса (M_w) может составлять до 974000 г/моль, когда комплекс неодима 1 объединяли с модифицированным метилалюмоксаном (ММАО) (опыт 1), тогда как гораздо более низкая среднечисленная молекулярная масса $M_w=394000$ г/моль была получена в том случае, когда комплекс металла 1 объединяли с гидридом диизобутилалюминия и этерифицированным трифторидом бора (опыт 11) при подобных условиях полимеризации. Цис-содержание могло составлять до 97,9%, когда комплекс 1 объединяли с гидридом диизобутилалюминия и изобутилалюмоксаном (ИАО) в циклогексановом растворителе (опыт 3), но может также составлять до 66,6%, когда комплекс 1 объединяли с триэтилалюминием и $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (опыт 10). Обычно для процесса полимеризации на одном месте (опыт 4) молекулярно-массовое распределение может быть небольшим, например, оно может быть равно 2,5, но без ограничения, но MWD может быть также равно 7,6 (см. опыт 6).

Вязкость по Муни может составлять, например, до 38,2, но без ограничения, в том случае, когда комплекс лантана 9 объединяли с модифицированным метилалюмоксаном (ММАО) (опыт 17), тогда как более низкое значение вязкости по Муни, составляющее до 25,8, получали в том случае, когда комплекс неодима 6 объединяли с ММАО (опыт 13) при подобных условиях полимеризации. Цис-содержание могло составлять до 94%, когда комплекс 5 объединяли с ММАО, но оно могло также составлять до 69,5%, когда с ММАО объединяли комплекс 9 (опыт 16). Обычно для процесса полимеризации на одном участке (опыт 13) молекулярно-массовое распределение (MWD) может быть небольшим, например, оно может быть равно 2,2, но без ограничения, но MWD может быть также равно 4,7 (см. опыт 12).

Другое преимущество, которое уже было упомянуто прежде, состоит в возможности избежать старения катализатора (см. выше).

Еще одно преимущество изобретения для реакций полимеризации диенов состоит в том, что способ получения катализатора (например, порядок добавления компонентов катализатора и старение катализатора) может оказывать благоприятное влияние на свойства гомо- и сополимера, такие как микроструктура полимера и молекулярная масса.

Гомо- и сополимеры изобретения могут быть использованы в производстве многих профилированных формованных изделий, отформованных деталей, пленок, пенопластов, мячей для гольфа, шин, шлангов, конвейеров и других ленточных изделий, прокладок,

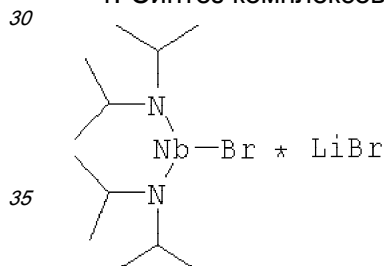
герметиков, плит и при модификации пластиков, например в производстве ударопрочного полистирола или полипропилена с модифицированной ударопрочностью.

Примеры

Понятно, что настоящее изобретение является действующим в отсутствие любого компонента, который специально не указан. Следующие примеры предназначены для дополнительной иллюстрации изобретения, и их не следует истолковывать как ограничительные. Все части и процентные содержания выражены по массе, если не указано иначе. Используемый термин «с вечера и всю ночь» относится к периоду времени, равному примерно 16-18 часов, термин «комнатная температура», в случае его использования, относится к температуре 20-25°C.

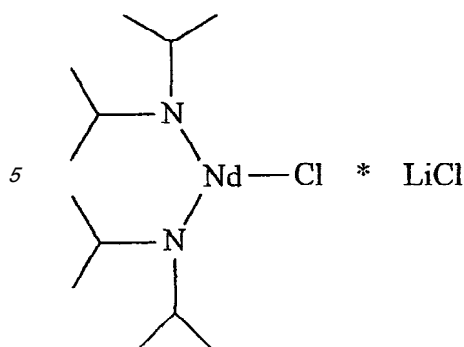
Все испытания, в которые включены металлоорганические соединения, осуществляли в инертной азотной атмосфере с использованием стандартного оборудования и методик Шленка или в специальной камере. В последующем описании «ТГФ» (THF) означает тетрагидрофуран, «Me» означает метил, «Et» означает этил, «Bu» означает бутил, «Ph» означает фенил, «ММАО» или «ММАО-3а» означает модифицированный метилалюмоксан, приобретенный у фирмы AKZO Nobel, и «ТМВ» означает триметоксибензол. Указанные давления являются абсолютными давлениями. Полимеризации осуществляли в отсутствие влаги и кислорода в азотной атмосфере. Продукты характеризовали SEC (вытеснительная хроматография), элементным анализом, ЯМР (прибор Avance 400 (^1H =400 МГц; ^{13}C =100 МГц) фирмы Bruker Analytic GmbH) и ИК (спектрометр IFS 66 FT-IR фирмы Bruker Optics GmbH). Образцы для ИК готовили, используя CS_2 в качестве вызывающего набухание агента и используя двукратное или четырехкратное растворение. DSC (дифференциальную сканирующую калориметрию) проводили с использованием DSC 2920 фирмы TA Instruments. M_n и M_w представляют собой молекулярные массы, которые определяли универсальным калиброванием SEC. Соотношение между содержанием 1,4-цис-, 1,4-транс- и 1/2-полидиена в полимерах бутадиена или изопрена определяли ИК и спектроскопией ^{13}C -ЯМР. Температуры стеклования полимеров определяли DSC (ДСК). ^iPr означает изопропил.

1. Синтез комплексов переходных металлов



1.1. Получение продукта присоединения бромида лития к бромиду бис(диизопропиламида)неодима -аддукт 1

В колбе при 0°C объединяли 6,0 г (10 ммоль) $\text{NdBr}_3(\text{THF})_3$ с 200 мл ТГФ. Добавляли примерно 100 мл раствора 1,28 г (20,0 ммоль) диизопропиламида лития в 100 мл ТГФ при 0°C. Смеси давали возможность нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение еще 18 часов. В вакууме удаляли растворитель и остаток экстрагировали пентаном. Экстракты центрифугировали (или фильтровали) для удаления нерастворимого вещества. Прозрачный пентановый раствор выпаривали досуха. Выход: 87%.



1.2. Получение продукта присоединения хлорида лития к хлориду
бис(диизопропиламида)неодима - аддукт 2

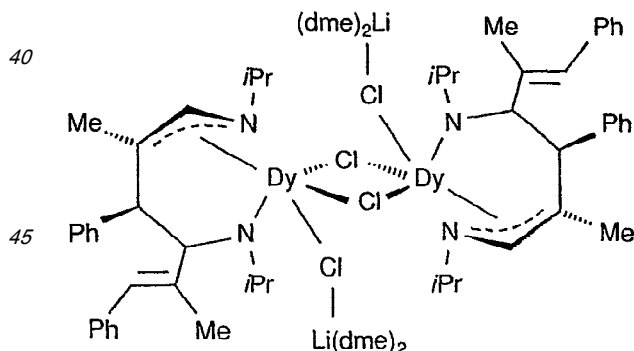
В колбе при 0°C объединяли 4,7 г (10 ммоль) $\text{NdCl}_3(\text{THF})_3$ с 200 мл ТГФ. Добавляли примерно 100 мл раствора 1,28 г (20,0 ммоль) диизопропиламида лития в 100 мл ТГФ при 0°C. Смеси давали возможность нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение еще 18 часов. В вакууме удаляли растворитель и остаток экстрагировали пентаном. Экстракты центрифугировали (или фильтровали) для удаления нерастворимого вещества. Прозрачный пентановый раствор выпаривали досуха. Выход: 78%.

1.3. Получение $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{iPr})\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N(iPr)Li(Et}_2\text{O)}$ 3

Раствор 20,0 г (106,8 ммоль) 1-аза-1,3-диенов $(\text{iPr})\text{N=CH-C(Me)=CH(Ph)}$ в 100 мл диэтилового эфира объединяли с 1,0 г (142,8 ммоль) лития при комнатной температуре. Смесь заметно нагревалась при добавлении лития, и ее перемешивали в течение 24 часов. Затем образовавшийся раствор отделяли от оставшегося лития фильтрованием и отфильтрованный раствор выпаривали до объема 50 мл и хранили при -5°C. При указанной температуре образовывались кристаллы бледно-желтых N,N'-дилитийгекса-1,5-диен-1,6-диамидов $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN(iPr)-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N(iPr) Li(Et}_2\text{O)}$ 3. Выход: 23,0 г (42,7 ммоль, 80%).

1.4. Получение $(\text{THF})_3\text{LiN}[(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N}[(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li(THF)}_3$ 4

Раствор 10,0 г (33,0 ммоль) 1-аза-1,3- $\text{PhCH=C(CH}_3\text{)-CH=N}[(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3]$ в 100 мл ТГФ при комнатной температуре объединяли с 0,3 г (43,0 ммоль) лития и перемешивали в течение 48 часов. Затем образовавшийся раствор выпаривали. Полученный твердый остаток экстрагировали 150 мл диэтилового эфира. После фильтрования образовавшегося диэтилэфирного раствора его хранили при 0°C. При указанной температуре образовывались кристаллы бледно-желтого N,N'-дилитийгекса-1,5-диен-1,6- $(\text{THF})_3\text{LiN}[(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{-CH=C(Me)-CH(Ph)-CH(Ph)-C(Me)=CH-N}[(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{Li(THF)}_3$ 4. Выход: 14,0 г (13,1 ммоль, 80%).

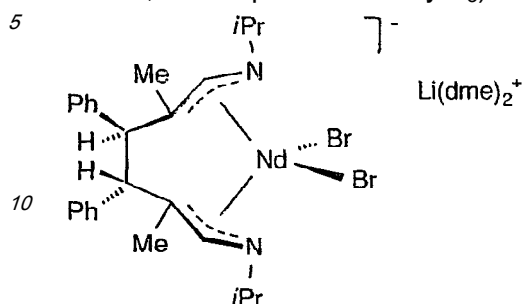


1.5. Получение комплекса диспрозия $\text{C}_{69}\text{H}_{108}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{Dy}_2$ 5

В колбе при 0°C объединяли 3,40 г (12,65 ммоль) DyCl_3 со 100 мл диметоксиэтана (dme). Раствору давали возможность нагреться до комнатной температуры и добавляли 6,80 г (12,65 ммоль) соединения дилитий(гекс-1,5-диен-1,6-диамида) $\{[\text{Li}(\text{OEt}_2)]_2[(\text{iPr})\text{NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)}]\}$ 3. Смесь перемешивали в течение еще 24 часов.

Осажденный хлорид лития (LiCl) удаляли фильтрованием. Отфильтрованный раствор выпаривали до объема 50 мл и хранили при 0°C. Желтые кристаллы соединения диспрозия

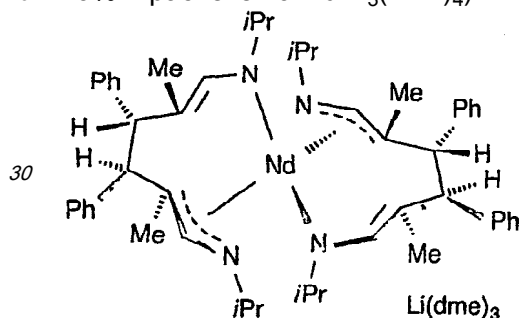
5 ($M=1590,32$ г/моль) выделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход: 7,47 г (9,40 ммоль, 75% в расчете на $DyCl_3$).



1.6. Получение комплекса неодима ($C_{38}H_{64}N_2O_6Br_2LiNd$) **6**

В колбе при -20°C объединяли 6,80 г (12,65 ммоль) соединения дилитий(гекс-1,5-диен-1,6-диамида) $[Li(OEt_2)]_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}$ **3** в 200 мл диметоксиэтана (dme) с 8,50 г (12,65 ммоль) $NdBr_3(THF)_4$. Смеси давали возможность нагреться до комнатной температуры и перемешивали в течение 48 часов. Затем в вакууме удаляли растворитель и маслянистый остаток экстрагировали 200 мл диэтилового эфира.

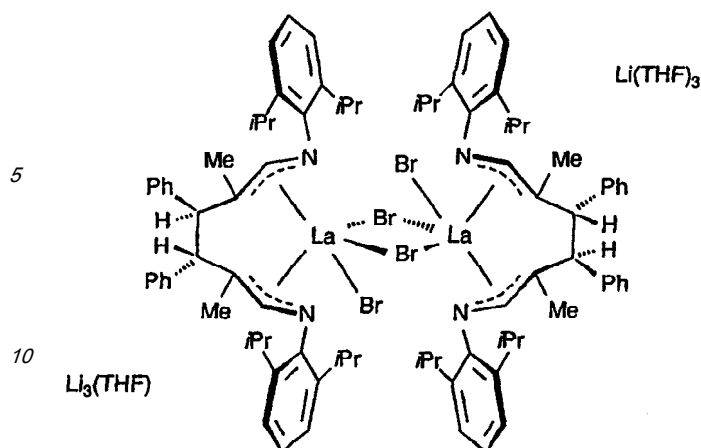
Растворитель охлаждали до температуры -20°C. При указанной температуре осаждались бесцветные кристаллы $LiBr(dme)_2$, которые впоследствии удаляли фильтрованием. Отфильтрованный раствор выпаривали до объема 100 мл и хранили при комнатной температуре. Медленно образовывались кристаллы комплекса неодима **6**. Комплекс **6** ($M=955,9$ г/моль) выделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход: 2,30 г (2,40 ммоль, 19% в расчете на $NdBr_3(THF)_4$).



1.7. Получение комплекса неодима $C_{64}H_{98}N_4O_6LiNd$ **7**

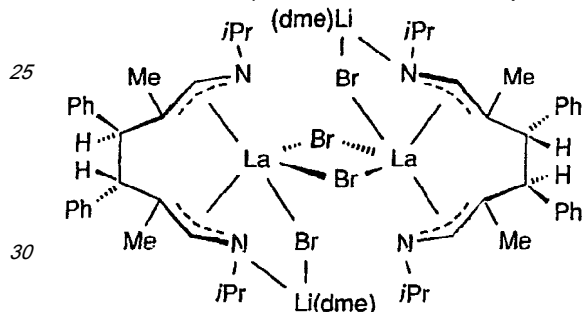
В колбе при -20°C объединяли при перемешивании 6,80 г (12,65 ммоль) соединения дилитий(гекс-1,5-диен-1,6-диамида) $[Li(OEt_2)]_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}$ **3** в 150 мл диметоксиэтана (dme) с 4,25 г (6,30 ммоль) $NdBr_3(THF)_4$. Смесь нагревали до комнатной температуры и перемешивали в течение 24 часов. Затем удаляли в вакууме реакционный растворитель и остаток экстрагировали 100 мл диэтилового эфира. Осажденный $LiBr(dme)_2$ удаляли фильтрованием. Отфильтрованный раствор охлаждали до температуры -20°C и осажденный $LiBr(dme)_2$ удаляли фильтрованием. Отфильтрованный раствор хранили при 5°C, в результате чего образовывались кристаллы комплекса неодима

7. Комплекс **7** ($M=1170,68$ г/моль) выделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход: 5,50 г (4,73 ммоль, 75% в расчете на $NdBr_3(THF)_4$).



1.8. Получение комплекса лантана $C_{108}H_{156}N_4O_6Br_4Li_2La_2$ 8

В колбе при $-20^{\circ}C$ объединяли при перемешивании 4,20 г (6,30 ммоль) $LaBr_3(THF)_4$ в 200 мл тетрагидрофурана (ТГФ) с 6,61 г (6,25 ммоль) соединения дилитий(гекс-1,5-диен-1,6-диамида) $\{[Li(THF)_3]_2\{(C_6H_3-2,6-(iPr)_2)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN\{(C_6H_3-2,6-(iPr)_2)\}\}$ 4. Смесь перемешивали в течение 48 часов. Затем выпаривали растворитель. Остаток растворяли в 250 мл диэтилового эфира и осажденный бромид лития удаляли в вакууме. Отфильтрованный раствор охлаждали до температуры $-20^{\circ}C$ и хранили при указанной температуре в течение нескольких дней. Образовывались кристаллы комплекса лантана 8. Комплекс 8 ($M=2217,75$ г/мол) выделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход: 2,80 г (2,52 ммоль, 40% в расчете на $LaBr_3(THF)_4$).



1.9. Получение комплекса лантана $C_{60}H_{88}N_4O_4Br_4Li_2La_2$ 9

В колбе при $-20^{\circ}C$ объединяли при перемешивании 7,50 г (11,25 ммоль) $LaBr_3(THF)_4$ в 200 мл диметоксизетана (dme) с 6,05 г (11,25 ммоль) соединения дилитий(гекс-1,5-диен-1,6-диамида) $\{[Li(OEt)_2]_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}\}$ 3. Смесь перемешивали в течение 48 часов. Затем выпаривали растворитель. Остаток растворяли в 200 мл диэтилового эфира и осажденный бромид лития удаляли в вакууме. Отфильтрованный раствор выпаривали до объема 100 мл и хранили при $-20^{\circ}C$. Образовывались кристаллы комплекса лантана 9. Комплекс 9 ($M=1540,69$ г/мол) выделяли фильтрованием и сушили в вакууме. Выход: 8,04 г (6,19 ммоль, 55% в расчете на $LaBr_3(THF)_4$).

2. Полимеризация

2.1 Описание методики полимеризации - Метод 1

Полимеризацию проводили в 2 л стальном реакторе с двойными стенками, который продували азотом перед добавлением органического растворителя, комплекса(ов) металла(ов), кислот Льюиса или других компонентов. Реактор полимеризации нагревали до $70^{\circ}C$, если не указано иначе. Затем добавляли следующие компоненты в следующем порядке: органический растворитель, активатор 1, сопряженный(ые) диеновый(ые) мономер(ы) и смеси давали возможность перемешиваться в течение 1 часа. Затем в 2 л стальной реактор добавляли следующие компоненты в следующем порядке: необязательно второй активирующий компонент и/или кислоту Льюиса и затем добавляли комплекс металла для начала полимеризации.

Полимеризацию осуществляли при -70°C , если не указано иначе. Время полимеризации зависело от эксперимента.

Для завершения процесса полимеризации полимерный раствор переносили в третий стальной реактор с двойными стенками, содержащий 50 мл метанола и в качестве стабилизатора полимера Irganox 1520 (1 л метанола содержит 2 г Irganox). Полученную смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем извлеченный полимер отгоняли водяным паром в течение 1 часа для удаления растворителя и других летучих веществ и сушили в печи при 45°C в течение 24 часов.

2.2 Описание методики полимеризации - Метод 2

Полимеризацию проводили в 2 л стальном реакторе с двойными стенками, который продували азотом перед добавлением органического растворителя, комплекса металла, активатора(ов), кислот Льюиса или других компонентов. Реактор полимеризации нагревали до 80°C , если не указано иначе. Затем добавляли следующие компоненты в следующем порядке: органический растворитель, часть активатора 1, сопряженный(ые) диеновый(ые) мономер(ы) и смеси давали возможность перемешиваться в течение одного часа.

В отдельный 200 мл стальной реактор с двойными стенками, который нагревали до такой же температуры, как и реактор полимеризации, если значение температуры не превышало 80°C (если для процесса полимеризации выбирали более высокие температуры, 200 мл реактор все же нагревали до 80°C), добавляли следующие компоненты в следующем порядке: органический растворитель и часть активатора 1 и смесь перемешивали в течение 0,5 часа. Затем необязательно добавляли второй активирующий компонент и/или кислоту Льюиса и после этого комплекс металла и полученной смеси давали возможность перемешиваться в течение еще 30 минут.

Полимеризацию начинали добавлением содержимого 200 мл стального реактора в 2 л реактор полимеризации. Полимеризацию проводили при 80°C , если не указано иначе. Время полимеризации зависело от эксперимента.

Для завершения процесса полимеризации полимерный раствор переносили в третий стальной реактор с двойными стенками, содержащий 50 мл метанола, содержащего Irganox 1520 в качестве стабилизатора полимера (1 л метанола содержит 2 г Irganox). Полученную смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем извлеченный полимер отгоняли водяным паром в течение 1 часа для удаления растворителя и других летучих веществ и сушили в печи при 45°C в течение 24 часов.

2.3. Описание методики полимеризации - Метод 3

Полимеризацию проводили в 2 л стальном реакторе с двойными стенками, который продували азотом перед добавлением органического растворителя, комплекса металла, активатора(ов), кислот Льюиса или других компонентов. Реактор полимеризации нагревали до 80°C , если не указано иначе. Затем добавляли следующие компоненты в следующем порядке: органический растворитель, активатор 1, сопряженный(ые) диеновый(ые) мономер(ы) и смеси давали возможность перемешиваться в течение одного часа. Затем в 2 л стальной реактор добавляли следующие компоненты в следующем порядке: необязательно второй активирующий компонент и/или кислоту Льюиса и после этого добавляли комплекс металла для начала полимеризации.

Полимеризацию проводили при 80°C , если не указано иначе. Время полимеризации зависело от эксперимента.

Для завершения процесса полимеризации полимерный раствор переносили в третий стальной реактор с двойными стенками, содержащий 50 мл метанола и Irganox 1520 в качестве стабилизатора полимера (1 л метанола содержит 2 г Irganox). Полученную смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем извлеченный полимер отгоняли водяным паром в течение 1 часа для удаления растворителя и других летучих веществ и сушили в печи при 45°C в течение 24 часов.

3. Примеры полимеризации

3.1 Гомополимеризация 1,3-бутадиена

А) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1 и ММАО-3а (опыт 1)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 540 г циклогексанового растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 540 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (3,9 г гептанового раствора, содержащего 10,0 ммоль ММАО) и перемешивали в течение 100 минут. Затем для начала полимеризации в реактор полимеризации добавляли 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,8 г циклогексана.

Через 10 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 73,4%. В результате процесса отгонки извлекали 39,7 г полибутадиена.

Согласно определению ИКС полимер содержал 97,3% цис-1,4-; 2% транс-1,4-; 0,7% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 974000 г/моль и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 2,8. ($M_n=338000$; $M_z=1820000$). Значение вязкости по Муни составляло до 85,3, значение энтальпии расплава ($\square H^{SL}$) составляло до 43,3 Дж/г и температура стеклования составляла до -107,2°C.

В) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1 и IBAO (опыт 2)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 542 г циклогексанового растворителя при температуре полимеризации 80°C. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 542 г циклогексана, 53,9 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и IBAO (11,2 г гептанового раствора, содержащего 30,0 ммоль IBAO), и перемешивали в течение 75 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 28,6 мг (0,05 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 4,0 г циклогексана.

Через 44 минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 43,3%. В результате процесса отгонки извлекали 23,5 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 96,5% цис-1,4-; 2% транс-1,4-; 1,5% 1,2-полибутадиена. Значение вязкости по Муни составляло до 88,1, значение энтальпии расплава ($\square H^{SL}$) составляло до 39,1 Дж/г и температура стеклования составляла до -107,4°C.

С) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, iBu_2AlH и IBAO (опыт 3)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 540 г циклогексанового растворителя при температуре полимеризации 80°C. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 540 г циклогексана, 54,3 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена, IBAO (5,6 г гептанового раствора, содержащего 15,0 ммоль IBAO) и 270 мг (2 ммоль) гидрида диизобутилалюминия в 3,7 г циклогексана и перемешивали в течение 80 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 14,3 мг (0,025 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,5 г циклогексана.

Через 1 час и 17 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 70,2%. В результате процесса отгонки извлекали 38,0 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 97,9% цис-1,4-; 1,4% транс-1,4-; 0,7% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 566000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 3,3. ($M_n=171000$; $M_z=1188000$). Значение вязкости по Муни составляло до 91,0.

Д) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1 и ММАО-3а (опыт 4)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 541 г толуольного растворителя при температуре полимеризации 50°C. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 541 г

толуола, 54,0 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (9,8 г гептанового раствора, содержащего 25,1 ммоль ММАО) и перемешивали в течение 81 минуты. Затем для начала реакции полимеризации добавляли 28,8 мг (0,05 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,1 г толуола.

- 5 Через 2 часа и 15 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 62,3%. В результате процесса отгонки извлекали 33,7 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 93,0% цис-1,4-; 6,1% транс-1,4-; 0,9% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 477000 г/моль, и
- 10 полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 2,5. ($M_n=185000$; $M_z=654000$). Значение вязкости по Муни составляло до 81,3.

Е) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, Et_3Al и $B(C_6F_5)_3$ (опыт 5)

- 15 Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 543 г циклогексанового растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 543 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и 0,341 г (3,0 ммоль) триэтилалюминия в 1,45 г циклогексана и перемешивали в течение 1 часа 18 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 20,5 мг (0,04 ммоль)
- 20 трис(пентафторфенил)борана, растворенного в 3,4 г циклогексанового растворителя, и 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,4 г циклогексана.

- Через один час и 35 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 57,3%. В результате процесса отгонки извлекали 31,0 г полибутадиена.
- 25 Согласно определению ИКС полимер содержал 92,4% цис-1,4-; 6,9% транс-1,4-; 0,8% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 726000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 3,1. ($M_n=233000$; $M_z=1730000$). Значение вязкости по Муни составляло до 112,7.

- Ф) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, iBu_2AlH и $B(C_6F_5)_3$ (опыт 6)
- 30

- Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 539 г циклогексанового растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 539 г циклогексана и 27 мг (1,5 ммоль) дистиллированной и не содержащей кислорода (дегазированной) воды и
- 35 перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. Затем в реактор полимеризации добавляли 227,3 мг (2,0 ммоль) триэтилалюминия, 135 мг (1,0 ммоль) гидрида диизобутилалюминия и 54,2 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и перемешивали при 70°C в течение 1 часа и 18 минут. Затем для начала реакции полимеризации добавляли 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,5 г циклогексана.

- 40 Через два часа реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 21,6%. В результате процесса отгонки извлекали 11,7 г полибутадиена.

- Согласно определению ИКС полимер содержал 95,4% цис-1,4-; 3,7% транс-1,4-; 0,9% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 728000 г/моль, и
- 45 полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 7,6. ($M_n=96000$; $M_z=2050000$).

Г) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 2, Et_3Al и $B(C_6F_5)_3$ (опыт 7)

7)

- 50 Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 540 г циклогексанового растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 540 г циклогексана, 54,0 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и 0,341 г (3,0 ммоль) триэтилалюминия в 2,4 г циклогексана и перемешивали в течение 28 минут. Затем для начала реакции

полимеризации в реактор полимеризации добавляли 20,5 мг (0,04 ммоль) трис(пентафторфенил)борана, растворенного в 3,2 г циклогексанового растворителя, и 9,7 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 2, растворенного в 3,6 г циклогексана.

Через 1 час и 30 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1).

- 5 В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 55,5%. В результате процесса отгонки извлекали 30,0 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 91,5% цис-1,4-; 7,8% транс-1,4-; 0,8% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 486000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 3,3. ($M_n=147000$;
10 $M_z=1388000$). Значение вязкости по Муни составляло до 54,2.

Н) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, Et_3Al и $[(C_{18}H_{37})_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$ (опыт 8)

- Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 542 г циклогексанового
15 растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 542 г циклогексана, 53,9 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и 0,341 г (3,0 ммоль) триэтилалюминия в 1,83 г циклогексана и перемешивали в течение одного часа 41 минуты. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 36,47 мг (0,03 ммоль) $[(C_{18}H_{37})_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$, растворенного в 300 мг метилциклогексана, и 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса
20 неодима 1, растворенного в 3,2 г циклогексана.

Через 1 час и 8 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1).

- В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 83,5%. В результате процесса отгонки извлекали 45,2 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 80,1% цис-1,4-; 18,8% транс-1,4-; 1,1% 1,2-
25 полибутадиена. Значение вязкости по Муни составляло до 155,3.

И) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, iBu_2AlH и $[(C_{18}H_{37})_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$ (опыт 9)

- Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 540 г циклогексанового
30 растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 540 г циклогексана, 54,2 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и 0,405 г (3,0 ммоль) гидроксида диизобутилалюминия в 1,5 г циклогексана и перемешивали в течение одного часа и 11 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 36,47 мг (0,03 ммоль) $[(C_{18}H_{37})_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$, растворенного в 300 мг метилциклогексана, и 11,5 мг (0,02
35 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 3,4 г циклогексана.

Через 1 час и 2 минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1).

- В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 66,8%. В результате процесса отгонки извлекали 36,1 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 83,5% цис-1,4-; 15,2% транс-1,4-; 1,3% 1,2-
40 полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 414000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 5,8. ($M_n=71000$; $M_z=1200000$). Значение вязкости по Муни составляло до 87,3.

Ж) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, Et_3Al и $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ (опыт 10)

- Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 540 г толуольного растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 540 г толуола, 54,2 г (1,0 моль) мономера
45 1,3-бутадиена и 0,341 г (3,0 ммоль) триэтилалюминия в 2,1 г толуола и перемешивали в течение одного часа. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 20,1 мг (0,03 ммоль) $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$, растворенного в 3,4 г толуольного
50 растворителя, и 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 4,8 г толуола.

Через 1 час и 34 минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен

составляла 80,6%. В результате процесса отгонки извлекали 43,6 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 66,6% цис-1,4-; 31,8% транс-1,4-; 1,5% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 300000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 5,0. ($M_n=60000$;
 5 $M_z=1900000$). Значение вязкости по Муни составляло до 23,6.

К) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 1, iBu_2AlH и BF_3 (опыт 11)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 541 г толуольного растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 541 г толуола, 54,2 г (1,0 моль) мономера
 10 1,3-бутадиена и 0,405 г (3,0 ммоль) гидрида диизопропилалюминия в 3,8 г толуола и перемешивали в течение одного часа 45 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 6,5 мг (0,046 ммоль) $BF_3 \cdot Et_2O$, растворенного в 4,6 г толуольного растворителя, и 11,5 мг (0,020 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 6,6 г толуола.

15 Через два часа и 50 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 83,7%. В результате процесса отгонки извлекали 45,3 г полибутадиена. Согласно определению ИКС полимер содержал 86,2% цис-1,4-; 12,6% транс-1,4-; 1,2% 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 394000 г/моль, и
 20 полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 4,0. ($M_n=98000$; $M_z=1530000$). Значение вязкости по Муни составляло до 30,5.

Л) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 5 и ММАО-3а (опыт 12)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.2). Полимеризацию проводили в 508 г циклогексанового
 25 растворителя и 70 г толуольного растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 508 г циклогексана, 55,2 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (5,9 г гептанового раствора, содержащего 15,1 ммоль ММАО). 70 г толуола и 5,9 г гептанового раствора, содержащего 15,0 ммоль ММАО, смешивали со 159 мг (0,10 ммоль) комплекса металла 5 в отдельном реакторе и перемешивали в течение 30 минут. Затем полученную
 30 смесь переносили в реактор полимеризации для начала реакции полимеризации.

Через один час и 33 минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.2). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 27,7%. В результате процесса отгонки извлекали 15,3 г полибутадиена. Согласно определению ^{13}C -ЯМР полимер содержал 94,0% цис-1,4-; 3,0% транс-1,4-; 3,0%
 35 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 512000 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 4,74. ($M_n=108000$; $M_z=1430000$).

М) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 6 и ММАО-3а (опыт 13)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.3). Полимеризацию проводили в 500 г циклогексанового
 40 растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 496,7 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (11,8 г гептанового раствора, содержащего 30,3 ммоль ММАО) и перемешивали в течение одного часа и 30 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 95,6 мг (0,10 ммоль)
 45 комплекса неодима 6, растворенного в 3,3 г циклогексана.

Через два часа и 16 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.3). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 82,1%. В результате процесса отгонки извлекали 44,4 г полибутадиена. Согласно определению ^{13}C -ЯМР полимер содержал 93,5% цис-1,4-; 5,5% транс-1,4-; 1,0%
 50 1,2-полибутадиена. Молекулярная масса полимера составляла до 283500 г/моль, и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 2,23. ($M_n=127000$; $M_z=592000$). Значение вязкости по Муни составляло до 25,8.

Н) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 7 и ММАО-3а (опыт 14)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.3). Полимеризацию проводили в 500 г циклогексана. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 495,6 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (11,6 г гептанового раствора, содержащего 30,0 ммоль ММАО) и

5 перемешивали в течение одного часа и 7 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 95,0 мг (0,081 ммоль) комплекса неодима 7, растворенного в 4,4 г циклогексана.

Через один час и 39 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.2). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен

10 составляла 5,1%. В результате процесса отгонки извлекали 2,8 г полибутадиена.

О) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 8 и ММАО-3а (опыт 15)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.2). Полимеризацию проводили в 500,9 г циклогексана. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 401,0 г циклогексана, 55,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (6,0 г гептанового раствора, содержащего 15,3 ммоль ММАО). 90,5 г

15 циклогексана и 5,9 ммоль гептанового раствора, содержащего 15,2 ммоль ММАО, смешивали со 103,7 мг (0,047 ммоль) комплекса металла 8, растворенного в 9,4 г циклогексана в отдельном реакторе, и перемешивали в течение одного часа и 16 минут. После этого полученную смесь переносили в реактор полимеризации для начала реакции

20 полимеризации.

Через один час и 35 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.2). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 3,5%. В результате процесса отгонки извлекали 1,9 г полибутадиена.

Р) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 9 и ММАО-3а (опыт 16)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.3). Полимеризацию проводили в 500 г циклогексана. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 491,6 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (11,8 г гептанового раствора, содержащего 30,3 ммоль ММАО) и

25 перемешивали в течение 34 минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 82,4 мг (0,053 ммоль) комплекса неодима 9, растворенного в 8,4 г циклогексана.

Через один час и 46 минут реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.3). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 46,8%. В результате процесса отгонки извлекали 25,3 г полибутадиена.

35 Согласно определению ИКС полимер содержал 69,5% цис-1,4-; 12,5% транс-1,4-; 8,5% 1,2-полибутадиена. Значение вязкости по Муни составляло до 33,9.

Q) Полимеризация 1,3-бутадиена с использованием комплекса 9 и ММАО-3а (опыт 17)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.2). Полимеризацию проводили в 2000,7 г циклогексана. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 1901 г циклогексана, 218,0 г (4,0 моль) мономера 1,3-бутадиена и ММАО (11,9 г гептанового раствора, содержащего 31,0 ммоль ММАО). 91,5

40 циклогексана и 11,9 г гептанового раствора, содержащего 31,0 ммоль ММАО, смешивали со 164,8 мг (0,107 ммоль) комплекса металла 9, растворенного в 7,5 г циклогексана в отдельном реакторе, и перемешивали в течение 44 минут. Затем полученную реакционную

45 смесь переносили в реактор полимеризации для начала реакции полимеризации.

Через один час и 34 минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.2). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 44,5%. В результате процесса отгонки извлекали 97,0 г полибутадиена.

Согласно определению ¹³C-ЯМР полимер содержал 93,7% цис-1,4-; 4,7% транс-1,4-; 1,7%

50 1,2-полибутадиена. Значение вязкости по Муни составляло до 38,2.

3.2. Сополимеризация 1,3-бутадиена и стирола

Р) Сополимеризация 1,3-бутадиена и стирола с использованием комплекса 1, Et₃Al и [(C₁₈H₃₇)₂NMeH][B(C₆F₅)₄] (опыт 18)

Эксперимент проводили в соответствии с общей методикой полимеризации, представленной выше (2.1). Полимеризацию проводили в 542 г циклогексанового растворителя. Поэтому в реактор полимеризации добавляли 542 г циклогексана, 54,1 г (1,0 моль) мономера 1,3-бутадиена, 20,9 г (0,20 моль) мономера стирола и 0,341 г (3,0 ммоль) триэтилалюминия в 1,5 г циклогексана и перемешивали в течение трех часов и восьми минут. Затем для начала реакции полимеризации в реактор полимеризации добавляли 36,47 мг (0,03 ммоль) $[(C_{18}H_{37})_2NMeH][B(C_6F_5)_4]$ (RIBS2), растворенного в 300 мг метилциклогексана, и 11,5 мг (0,02 ммоль) комплекса неодима 1, растворенного в 4,0 г циклогексана.

Через три часа и две минуты реакцию полимеризации завершали, как указано выше (см. 2.1). В данный момент времени степень превращения мономеров в полибутадиен составляла 27,3%. В результате процесса отгонки извлекали 14,8 г полибутадиена. Согласно определению ИКС и ^{13}C -ЯМР полимер содержал 85,4% цис-1,4-; 13,4% транс-1,4-; 1,0% 1,2-полибутадиена и 0,2% стирола. Молекулярная масса полимера составляла до 362000 г/моль и полидисперсность (молекулярно-массовое распределение) составляла до 5,0. ($M_n=72000$; $M_z=2363000$).

3.3. Активность полимеризации - Сравнение

Опыт	Активность [кг{полимер}/ммоль{Nd}{час}]	Опыт	Активность [кг{полимер}/ммоль{Nd}{час}]
1	17,01***	8	16,95***
2	0,58*	9	9,95**
3	3,08*	10	2,03*
4	0,52*	11	2,60*
5	3,47**	18	1,24*
6	0,82*		
7	2,07**		
*... измерено через 15 минут; **... измерено через 10 минут; ***... измерено через 8 минут			

Опыт	Активность [г{полимер}/ммоль{Nd}{час}]	Опыт	Активность [г{полимер}/ммоль{Nd}{час}]
12	71,6*	15	14,2**
13	116,4*	16	400,1*
14	23,3*	17	529,1*
*... измерено через 30 минут; **... измерено через 60 минут.			

3.4. Молекулярная масса - Сравнение

Опыт	Mw	Mn	Mz	Опыт	Mw	Mn	Mz
1	974000	338000	1820000	8	не опр.	не опр.	не опр.
2	не опр.	не опр.	не опр.	9	414000	71000	1200000
3	566000	171000	1188000	10	300000	60000	1900000
4	477000	185000	654000	11	394000	98000	1530000
5	726000	233000	1730000	18	362000	72000	2363000
6	728000	96000	2050000				
7	486000	147000	1388000				

Опыт	Mw	Mn	Mz	Опыт	Mw	Mn	Mz
12	512000	108000	1430000	15	не опр.	не опр.	не опр.
13	583500	127000	592000	16	не опр.	не опр.	не опр.
14	не опр.	не опр.	не опр.	17	не опр.	не опр.	не опр.

3.5. Молекулярно-массовое распределение (MWG) & Вязкость по Муни - Сравнение

Опыт	Mw/Mn	Вязкость по Муни	Tg в °C	Опыт	Mw/Mn	Вязкость по Муни	Tg в °C
1	2,8	85,3	-107,2	8	не опр.	155,3	не опр.
2	не опр.	88,1	-107,4	9	5,83	87,3	не опр.
3	3,3	91,0	не опр.	10	5,0	23,6	не опр.
4	2,5	81,3	не опр.	11	4,0	30,5	не опр.
5	3,1	112,7	не опр.	18	5,0	не опр.	не опр.

6	7,6	не опр.	не опр.				
7	3,3	54,2	не опр.				

Опыт	Mw/Mn	Вязкость по Муни	Tg в °C	Опыт	Mw/Mn	Вязкость по Муни	Tg в °C
12	4,74	не опр.	не опр.	15	не опр.	не опр.	не опр.
13	2,23	25,8	не опр.	16	не опр.	33,9	-106,8
14	не опр.	не опр.	не опр.	17	не опр.	38,2	не опр.

3.6. Микроструктура - Сравнение фракций полибутадиена

Опыт	Цис-1,4-РВ	Транс-1,4-РВ	1,2-РВ	Опыт	Цис-1,4-РВ	Транс-1,4-РВ	1,2-РВ
1	97,3	2,0	0,7	8	80,1	18,8	1,1
2	96,5	2,0	1,5	9	83,5	15,2	1,3
3	97,9	1,4	0,7	10	66,6	31,8	1,5
4	93,0	6,1	0,9	11	86,2	12,6	1,2
5	92,4	6,9	0,8	18	85,4*	13,4*	1,0*
6	95,4	3,7	0,9				
7	91,5	7,8	0,8				

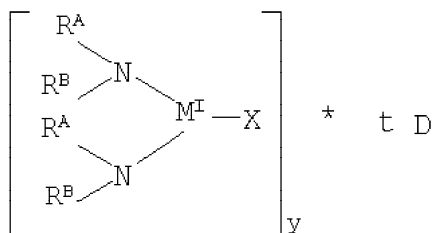
* содержание стирола составляло до 0,2%

Опыт	Цис-1,4-РВ	Транс-1,4-РВ	1,2-РВ	Опыт	Цис-1,4-РВ	Транс-1,4-РВ	1,2-РВ
12	94,0	3,0	3,0	15	не опр.	не опр.	не опр.
13	93,5	5,5	1,0	16	69,5	12,5	8,5
14	не опр.	не опр.	не опр.	17	93,7	4,7	1,7

Формула изобретения

1. Металлокомплексный катализатор для катализирования полимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, который является продуктом реакции

А) комплекса металла, представленного формулой 2:



Формула 2

где

M^I представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим или прометий;

N является азотом;

X в каждом случае независимо представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

D представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксиэтан (DME), триэтанолламин (TEA), тетраметилэтилендиамин (TMEDA), диэтиловый эфир (Et₂O);

y представляет собой число, равное 1;

t представляет собой число, равное 1;

R^A и R^B в каждом случае независимо представляют собой C 1-8 алифатический гидрокарбил;

где два лиганда (R^A)(R^B)N связаны только через M^I; и

В) по меньшей мере, одного активатора, выбранного из:

а) C₁₋₃₀борорганического или алюминийорганического соединений;

б) олигомерных алюмоксанов,

где А) и В) контактируют в реакционной среде при температуре от -78 до 250°C.

2. Катализатор по п.1, где реакционная среда выбрана из, по меньшей мере, одного из:

алифатического углеводорода, ароматического углеводорода и галогенуглеводорода; при температуре от -5 до 160°C.

3. Катализатор по п.1, где M^I является неодимом.

4. Катализатор по п.1, где

5 D представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксиэтан (DME) или диэтиловый эфир (Et_2O);

X представляет собой фтор, хлор, бром или йод;

y представляет собой число, равное 1.

5. Катализатор по п.1, где активатор включает комбинацию

10 а) соединения триалкилалюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, и

б) галогенированного соединения три(гидрокарбил) бора или галогенированного соединения тетракис(гидрокарбил) бора или алюминия, каждое из которых имеет от 1 до 20 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе.

15 6. Катализатор по п.1, где активатор включает комбинацию

а) трис(пентафторфенил)борана, тетракис(пентафторфенил)бората или тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)бората и

б) олигомерного алюмоксана.

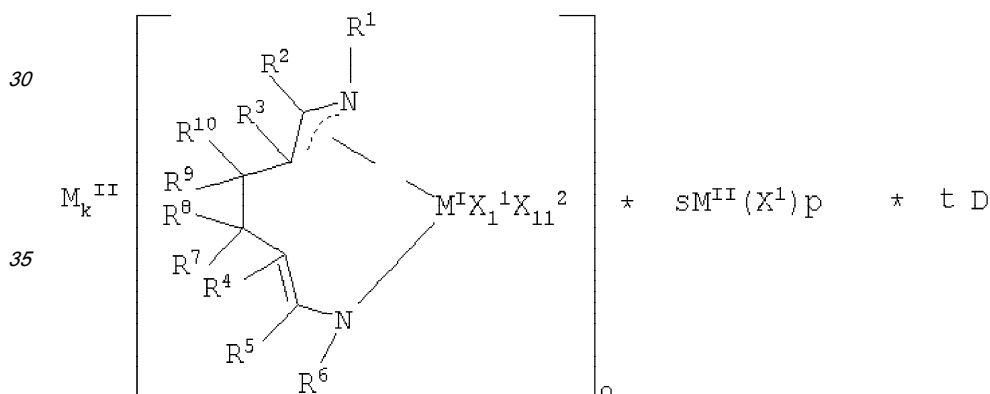
7. Катализатор по п.1, где активатор включает комбинацию

20 а) гидридного соединения триалкилалюминия или диалкилалюминия и

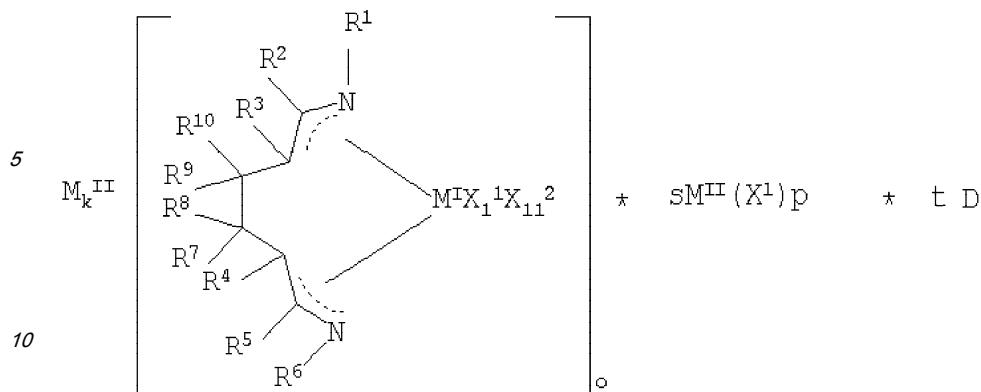
б) трифторида бора, трихлорида бора, трибромид бора, трифторида алюминия, трихлорида алюминия, трибромид алюминия, трифторида скандия или тетрафторида титана.

8. Металлокомплексный катализатор для катализирования полимеризации или сополимеризации этиленненасыщенных аддитивно-полимеризуемых мономеров, который является продуктом реакции

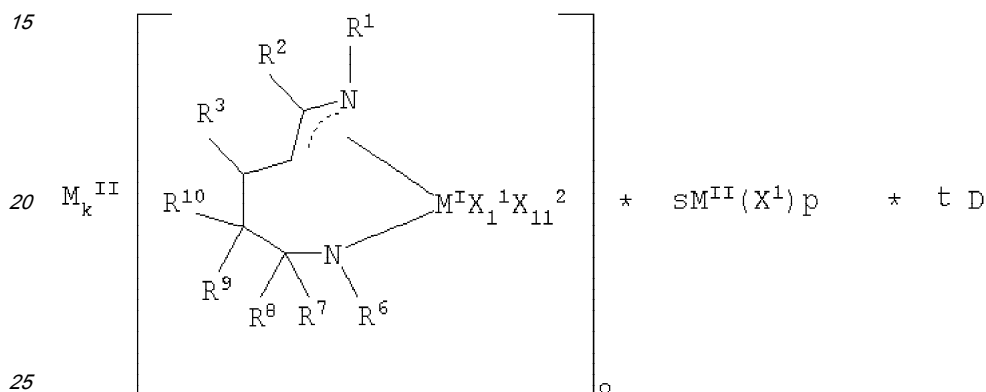
А) по меньшей мере, одного комплекса металла, представленного формулой 3, 4 и 5:



Формула 3



Формула 4



Формула 5

в которых:

30 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ и X^2 в каждом случае независимо представляют собой гидрокарбил, водород или атом галогенида;

M^{I} представляет собой лантан, церий, празеодим, неодим или прометий;

M^{II} представляет собой литий, натрий, калий или магний;

N является азотом;

35 X^1 представляет собой фторид, хлорид, бромид или йодид;

D представляет собой тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-диметоксиэтан (DME) или диэтиловый эфир (Et_2O);

для формулы 3: $t, s, k, l, ii=0$;

для формулы 4: $t=2; s=0, 1, 2; o=1, 2; p=2; k=0; i, ii=1$;

40 для формулы 5: $t=4, s=2, o=2, p=2; k=0; i, ii=1$; и

В) по меньшей мере, одного активатора, выбранного из:

а) C_{1-30} борорганического или алюминийорганического соединений;

б) олигомерного алюмоксанов,

где А) и В) контактируют в реакционной среде при температуре от -78 до 250°C .

45 9. Катализатор по п.8, где реакционная среда выбрана из, по меньшей мере, одного из: алифатического углеводорода, ароматического углеводорода и галогенуглеводорода; при температуре от -5 до 160°C .

10. Катализатор по п.8, где M^{I} представляет собой неодим и M^{II} представляет собой литий, натрий или калий.

50 11. Катализатор по п.10, дополнительно содержащий носитель.

12. Катализатор по п.11, где носитель выбран из, по меньшей мере, одного из материалов: глины, диоксида кремния, слоистых силикатов, оксида алюминия, активированного угля, графита и углеродистой сажи.

13. Катализатор по п.8, где активатор включает комбинацию

а) соединения триалкилалюминия, имеющего от 1 до 4 атомов углерода в каждой алкильной группе, и

б) галогенированного соединения три(гидрокарбил) бора или галогенированного

5 соединения тетракис(гидрокарбил) бора или алюминия, каждое из которых имеет от 1 до 20 атомов углерода в каждой гидрокарбильной группе.

14. Катализатор по п.8, где активатор включает комбинацию

а) трис(пентафторфенил)борана, тетракис(пентафторфенил)бората или тетракис (3,5-
бис(трифторметил)фенил)бората и

10 б) олигомерного алюмоксана.

15. Катализатор по п.8, где активатор включает комбинацию

а) гидридного соединения триалкилалюминия или диалкилалюминия и

б) трифторида бора, трихлорида бора, трибромиды бора, трифторида алюминия,
трихлорида алюминия, трибромиды алюминия, трифторида скандия или тетрафторида

15 титана.

20

25

30

35

40

45

50