

Настоящее изобретение относится к определенным бисциклопентадиениловым комплексам переходных металлов группы 4, содержащим диеновые лиганды, и к катализаторам полимеризации, получаемым из таковых. В одном из вариантов настоящее изобретение относится к комплексам бисциклопентадиенила и замещенного бис (циклопентадиенил)титана, -циркония или -гафния, которые содержат диеновые лиганды, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +2 или +4, и могут быть активированы для образования катализаторов полимеризации олефинов, и к методам получения таких комплексов и катализаторов.

Получение и исследование некоторых диеновых комплексов бисциклопентадиенилциркония и -гафния /Cr₂/ описаны в следующих работах: Ясуды и др. (Yasuda, et al., *Organometallics*, 1982, 1, 388); Ясуды и др. (Yasuda, et al., *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18, 120); Эркера и др. (Erker, et al., *Adv. Organomet. Chem.*, 1985, 24, 1); Эркера и др. (Erker, et al., *Chem. Res.*, 1994, 127, 805); и патентном документе США №5198401. В последнем источнике описывается использование диенового комплекса бисциклопентадиенилциркония (Cr₂Zr), в котором цирконий находится в формальном состоянии окисления +4, в качестве катализатора полимеризации олефинов в сочетании с аммонийборатными сокатализаторами.

В данной области техники известны бисциклопентадиениловые комплексы переходных металлов группы 4, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +4, и катализаторы полимеризации олефинов, получаемые из таких комплексов в результате сочетания с активатором, например, алюмоксаном или боратом аммония. Так, в патенте США №3242099 описывается образование катализаторов полимеризации олефинов в результате сочетания бисциклопентадиенилдигалидов металлов с алюмоксаном. В патенте США №5198401 раскрываются бисциклопентадиениловые комплексы четырехвалентных переходных металлов группы 4 и катализаторы полимеризации олефинов, получаемые в результате преобразования таких комплексов в катионную форму в сочетании с некоординирующим анионом. Особенно предпочтительные катализаторы образуются в результате сочетания аммонийборатных солей с комплексами бисциклопентадиенилтитана, -циркония или -гафния. Среди многих раскрытых подходящих комплексов находятся комплексы бис(циклопентадиенил)циркония, содержащие диеновый лиганд, присоединенный к переходному металлу посредством δ-связей, причем этот переходный металл находится в своем максимальном формальном состоянии окисления (+4).

Настоящее изобретение предусматривает новые катализаторы полимеризации олефинов, которые могут быть использованы в широком диапазоне физических условий и для широкого диапазона олефиновых мономеров и комбинаций таких мономеров, обеспечивая таким образом выдающуюся возможность заказного изготовления полиолефинов со специфически требуемыми свойствами.

Настоящее изобретение относится к комплексным соединениям металлов, содержащим две циклопентадиениловые группы или замещенные циклопентадиениловые группы, причем указанные комплексы соответствуют следующей формуле:

CrC^rpMD),

где M - титан, цирконий или гафний в формальном состоянии окисления +2 или +4;

Cr и C^r - в каждом случае замещенные или незамещенные циклопентадиениловые группы, связанные с металлом сопряжением типа η⁵, причем указанные замещенные циклопентадиениловые группы замещаются одним-пятью заместителями, выбираемыми независимо из группы, состоящей, из гидрокарида, силила, гермила, галоида, цианида, гидрокарилоксида и их смесей, указанные заместители содержат до 20 неводородных атомов или необязательно два таких заместителя (за исключением цианида или галоида) совместно обуславливают придание группе Cr или C^r конденсированной циклической структуры или же один заместитель в группах Cr и C^r образует сопрягающую составляющую, связывающую группы Cr и C^r;

D - стабильный диен с сопряженными двойными связями, необязательно замещаемый одной или несколькими гидрокариловыми группами, силиловыми группами, гидрокарибисилиловыми группами, силлилгидрокариловыми группами или их смесями, причем указанный диен содержит 4-40 неводородных атомов и образует δ-комплекс с металлом, если металл находится в формальном состоянии окисления +2, или δ-комплекс с металлом, если металл находится в формальном состоянии окисления +4. В диеновых комплексах, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +2, диен ассоциируется с металлом в виде π-комплекса, в котором диен обычно принимает s-транс-конфигурацию или s-цис-конфигурацию, в которой длина связей между металлом и четырьмя углеродными атомами диена с сопряженными двойными связями является приблизительно одинаковой (величина Δd, определяемая ниже, не меньше -0,15Å) в то время как в комплексах, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +4, диен ассоциируется с переходным металлом в виде δ-комплекса, в котором диен обычно принимает s-цис-конфигурацию, в которой длина связей между металлом и четырьмя углеродными атомами диена с сопряженными двойными связями является в значительной степени различной (Δd < -0,15Å). Образование комплекса с металлом в формальном состоянии окисления +2 или +4 зависит от выбора диена, конкретного комплексного соединения металла и условий реакции, используемых при получении комплекса. Комплексы, в которых диен имеет связи π-типа, а металл находится в формальном состоянии окисления +2, являются предпочтительными комплексами согласно настоящему изобретению.

Настоящее изобретение относится также к новым способам получения комплексов CrC^rpMD, включающим реагирование бисциклопентадиениловых комплексов дигидрокариболов, дигидрокарилоксилов, дигалидов или диамидов металлов группы 4, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +4 или +3, с диеном D и восстановителем. Использование восстановителя является необязательным, если исходить из бисциклопентадиенилдигидрокариболовых комплексов.

В более конкретном изложении диеновые комплексы металлов согласно настоящему изобретению могут образовываться в результате реагирования в любом порядке следующих компонентов:

1) комплекса, имеющего формулу

CrC^rpM^{*}X или CrC^rM^{*}X₂,

где Cr и C^r соответствуют приведенному выше определению;

M* - титан, цирконий или гафний в формальном состоянии окисления +3;

M** - титан, цирконий или гафний в формальном состоянии окисления +4; и

X - гидрокарбиловая группа с 1-6 углеродными атомами, галидная группа, гидрокарблуксильная группа с 1-6 углеродными атомами или дигидрокарбиламидная группа с 1-6 углеродными атомами в каждом гидрокарбиламиде;

2) диена, соответствующего формуле диена D; и

3) восстановителя, необязательного, если X - гидрокарбил с 1-6 углеродными атомами, и обязательного в противном случае.

Уникальным является то, что данный процесс при использовании с диастереомерными смесями рацемических и мезо-изомеров металлоценов может приводить к образованию только рацемического диенового комплексного соединения металла.

Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением предусматриваются катализаторы полимеризации мономеров, полимеризующихся присоединением, представляющие собой комбинацию одного или нескольких приведенных выше комплексных соединений металлов и одного или нескольких активирующих сокатализаторов. Комплексные соединения металлов, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +2, являются предпочтительными для образования, новых катализаторов согласно данному изобретению.

В конце концов, в соответствии с настоящим изобретением предусматривается процесс полимеризации, включающий взаимодействие одного или нескольких мономеров, полимеризующихся присоединением, и, в частности, одного или нескольких α -олефинов с катализатором, содержащим одно или несколько приведенных выше комплексных соединений металлов и один или несколько активирующих сокатализаторов.

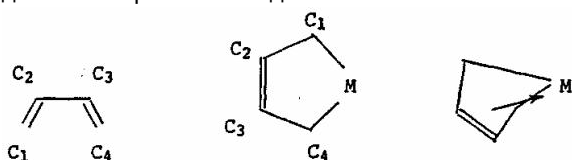
Вообще говоря, настоящие диенсодержащие комплексы являются более растворимыми в углеводородных растворителях по сравнению с соответствующими дигалидными комплексами и более стойкими к восстановительному элиминированию и другим побочным реакциям по сравнению с соответствующими дигидрокарбиловыми комплексами. Каталитические системы, включающие такие диенсодержащие комплексы, соответствующим образом лучше приспособляются к промышленному использованию, чем такие альтернативные системы.

Все ссылки на периодическую таблицу элементов в данном случае следует относить к периодической таблице элементов, опубликованной и подлежащей издательскому праву фирмы "Си-Ар-Си Пресс, инк." (CRC Press, Inc., 1989). К тому же, любая ссылка на группу или группы должна относиться к группе или группам, представленным в этой периодической таблице элементов с использованием системы нумерации групп Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC).

Пригодными диенами D являются диены, которые не разлагаются в условиях реакций, используемых для получения комплексов согласно данному изобретению. В условиях последующей полимеризации или при образовании каталитических производных настоящих комплексов диеновая группа D может подвергаться химической реакции или заменяться другим лигандом.

Комплексы согласно настоящему изобретению, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +2, содержат нейтральный диеновый лиганд, который координируется в результате π -комплексобразования посредством диеновых двойных связей, а не посредством метallocиклической резонансной формы, содержащей δ -связи. Характер связи диена с металлом легко определяется с помощью рентгеновской кристаллографии или исследования спектра ядерного магнитного резонанса в соответствии с методиками Ясуды (Yasuda, et al., Organometallics, 1982, 1, 388; Acc. Chem. Res., 1985, 18, 120) и Эркера (Erker, et al., Adv. Organomet. Chem., 1985, 24, 1), а также с литературными источниками, цитированными в приведенных выше работах. Под термином " π -комплекс" подразумевается, что как отдача, так и восстановление электронной плотности лигандом осуществляются с использованием π -орбиталей лиганда, то есть диен является π -связанным (π -связанный диен).

В объем настоящего изобретения входят также комплексы, содержащие диеновый лиганд, который координируется формально в качестве метallocикла, содержащего δ -связи (δ -связанный диен), причем металл находится в формальном состоянии окисления +4. Такие комплексы π -связанного диена с металлом группы 4 имеют структуру, которая формально является метallocиклопентеном, в котором соединение между металлом и диеном (представленным ниже в виде структуры I) может быть описано в виде двухвалентного 2-бутен-1,4-диила, δ -связанного с четырехвалентным металлом и необязательно содержащего одинарную π -связь, включающую π -электроны между внутренними углеродными атомами диена с сопряженными двойными связями. Такие структуры представлены ниже в виде структур II и III.



I

II

III

Названием таких комплексов δ -связанных диенов может быть метallocиклопентен (при отнесении к соединениям в виде 2-бутен-1,4-диловых соединений) или в общем в соответствии с исходным диеном, например, бутадиеном. Специалисты в данной области техники признают взаимозаменяемость этих названий. Например, прототип бициклопентадиенилового комплекса циркония, содержащий δ -связанную 2,3-диметил-1,3-бутадиеновую группу, был бы назван то ли бисциклопентадиенил-2-бутен-2,3-диметил-1,4-диилцирконием, то ли бициклопентадиенил-2,3-диметил-1,3-бутадиенцирконием.

Подходящий способ определения наличия π - или δ -комплекса в комплексных соединениях металлов, содержащих диены с сопряженными двойными связями, заключается в измерении межатомных расстояний металл-углерод для четырех углеродных атомов диена с сопряженными двойными связями с

использованием общеизвестных методик рентгеноструктурного анализа. Могут быть выполнены измерения межатомных, расстояний между металлом и атомами C1, C2, C3 и C4 (M-C1, M-C2, M-C3, M-C4 соответственно, где C1 и C4 - концевые атомы углерода группы диена с сопряженными двойными связями, содержащей четыре углеродных атома, а C2 и C3 - внутренние атомы углерода группы диена с сопряженными двойными связями, содержащей четыре углеродных атома). Если разность между длинами этих связей Δd , определяемая с использованием формулы

$$\Delta d = \left\{ \frac{(M-C1) + (M-C2)}{2} \right\} - \left\{ \frac{(M-C2) + (M-C3)}{2} \right\}$$

превышает или равна $-0,15\text{\AA}$, этот диен рассматривается в качестве образующего π -комплекс с металлом, а металл формально находится в состоянии окисления +2. Если $\Delta d < -0,15\text{\AA}$, диен рассматривается в качестве образующего δ -комплекс с металлом, а металл формально находится в состоянии окисления +4.

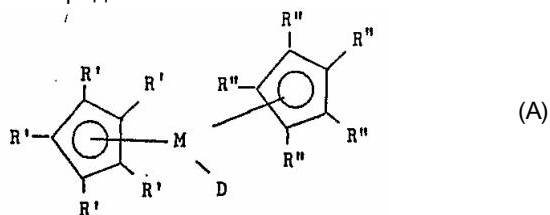
Примеры использования указанного выше способа для определения π -комплексов в соединениях-прототипах приводятся в работах Эркера и др. (Erker, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1984, 23, 455-456) и Ямамото и др. (Yamawoto, et. al., Organometallics, 1989, 8, 105-119). В первой из указанных выше работ кристаллографически исследовали $(\eta^3\text{-аллил})(\eta^4\text{-бутадиен})(\eta^5\text{-циклопентадиенил})$ цирконий. Расстояния M-C1 и M-C4 составили в обоих случаях $2,360 \pm 0,005\text{\AA}$. Расстояния M-O2 и M-C3 составили в обоих случаях $2,463 \pm 0,005\text{\AA}$, в результате чего величина Δd составила $-0,103\text{\AA}$. В последней из указанных выше работ было показано, что $(\eta^5\text{-пентаметилциклопентадиенил})(\eta^4\text{-1,4-дифенил-1,3-бутадиен})$ титанхлорид имеет расстояния M-C1 и M-C4, составляющие $2,233 \pm 0,006\text{\AA}$. Расстояния M-C2 и M-C3 составили в обоих случаях $2,293 \pm 0,005\text{\AA}$, в результате чего величина Δd составила $-0,060\text{\AA}$. Следовательно, два этих комплекса содержат π -связанные диеновые лиганды и металл в каждом из них находится в формальном состоянии окисления +2. Эркер (Erker et al., Adv. Organomet. Chem., 1985, 24, 1) раскрыл также бис(циклопентадиенил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиен). В этом комплексе расстояния M-C1 и M-C4 составили $2,300\text{\AA}$. Расстояния M-C2 и M-C3 составили в обоих случаях $2,597\text{\AA}$, в результате чего величина Δd составила $-0,297\text{\AA}$. Следовательно, этот комплекс содержит (δ -связанный диен и цирконий находится в формальном состоянии окисления +4. При использовании таких методик рентгеноструктурного анализа обеспечивается по меньшей мере "хорошее" и предпочтительно "превосходное" качество определения, как определено Дж. Стаутом и др. в труде "Рентгеноструктурное исследование. Практическое руководство" (G. Stout et al., X-ray Structure Determination. A Practical Guide, MacMillan Co., pp. 430-431 (1968).

Альтернативно, комплексы согласно настоящему изобретению, в которых X - диен с сопряженными двойными связями в форме π -комплекса и M - металл в формальном состоянии окисления +2, идентифицируют, используя методики спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Исследования Эркера (Erker, et al., Adv. Organomet. Chem., 1985, 24, 1; Chem. Ber., 1994, 127, 805; Angew. Chem, Int. Ed. Eng., 1984, 23, 455-456), К. Крюгера (Krüger, et al., Organometallics, 4, 215-223 (1985) и Ясуды (Yasuda, et al., Organometallics, 1982, 1, 388) раскрывают использование этих хорошо известных методик для различения π -связанных комплексов и металлоциклической координации или δ -связанных диеновых комплексов. Исследования согласно приведенным выше источникам, относящиеся к π -связанным и δ -связанным диеновым комплексам, вводятся в данном случае в качестве ссылки.

Следует понимать, что настоящие комплексы можно получать и использовать в виде смеси π -комплексированных и δ -комплексированных диеновых соединений, в которых металлы-центры находятся в формальном состоянии окисления +2 или +4. В предпочтительном варианте комплекс в формальном состоянии окисления +2 содержится в молярном количестве в пределах 0,1-100,0%, в более предпочтительном варианте - в молярном количестве в пределах 10-100% и в наиболее предпочтительном варианте - в молярном количестве в пределах 60-100%. В данной области техники известны методики выделения из указанных выше смесей и очистки комплекса в формальном состоянии окисления +2, которые раскрываются, например, в упоминавшихся выше работах Ясуды (Yasuda, et al., Organometallics, 1982, 1, 388) и Эркера (Erker, et al., Adv. Organomet. Chem, 1985, 24, 1; Chem. Ber., 1994, 127, 805; Angew. Chem. Int. Ed. Snq., 1984, 23, 455-456) и могут быть использованы, если это желательно, для получения и выделения этих комплексов с повышенной чистотой.

Комплексными соединениями металлов, используемыми для получения диеновых комплексов согласно настоящему изобретению, являются бис(циклопентадиенил)дигалиды, -дигидрокарбилы, -диамиды и -диалкоксиды, которые прежде применялись при получении металлоценовых комплексов или легко создаются с использованием хорошо известных методик синтеза. Обширный перечень бисциклопентадиениловых комплексов раскрывается в патентном документе США А №5198401.

Предпочтительные комплексы согласно настоящему изобретению соответствуют формуле



где M - титан, цирконий или гафний, предпочтительно цирконий или гафний, в формальном состоянии окисления +2 или +4;

R' и R'' - радикалы, независимо выбираемые в каждом случае из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, цианида, галида и их комбинаций, причем указанные радикалы R' и R'' содержат в каждом случае до 20 неводородных атомов или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галидом или цианидом) образуют совместно двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиловый, силадиловый или гермадиловый радикал)

или один радикал R' и один радикал R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галидом или цианидом) объединяются друг с другом с образованием двухвалентного радикала (то есть гидрокарбадилового, гермадилового или силадилового радикала), связывающего две замещенные цикlopентадиениловые группы; и

D - диен с сопряженными двойными связями, содержащий 4-30 неводородных атомов и образующий π -комплекс с металлом, если металл находится в формальном состоянии окисления +2, и δ -комплекс с металлом, если металл находится в формальном состоянии окисления +4.

В предпочтительном варианте радикалы R' и R'' выбирается независимо в каждом случае из группы, состоящей из водорода, метила, этила и всех изомеров пропила, бутила, пентила и гексила, а также из цикlopентила, циклогексила, норборнила, бензила, и триметилсилила, или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' в каждом цикlopентадиениловом кольце (за исключением водорода) связываются друг с другом, образуя в результате этого систему конденсированных ядер, например, индениловую, 2-метил-4-фенилиндениловую, 2-метил-4-нафтилиндениловую, тетрагидроиндениловую, флуорениловую, тетрагидрофлуорениловую или октагидрофлуорениловую группу, или один радикал R' и один радикал R'' связываются друг с другом, образуя 1,2-этандиловую, 2,2-пропандиловую или диметилсиландиловую связывающую группу.

Примеры подходящих составляющих D включают следующее:

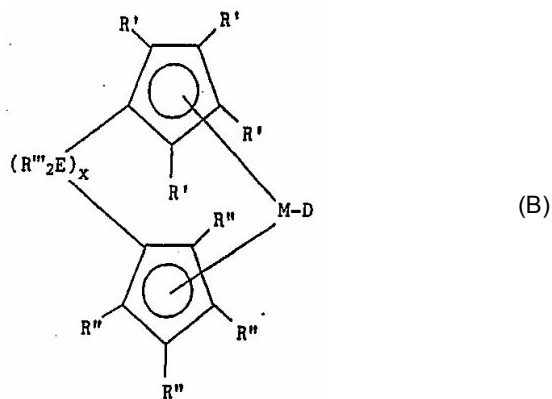
η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен; η^4 -1,3-пентадиен; η^4 -1-фенил-1, 3-пентадиен; η^4 -1,4-дибензил-1,3-бутадиен; η^4 -2,4-гексадиен; η^4 -3-метил-1,3-пентадиен; η^4 -1,4-дитолил-1,3-бутадиен; η^4 -1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиен; 2,3-диметилбутадиен, изопрен. Исходя из вышеизложенного, 1,4-дифенил-1,3-бутадиен, 1-фенил-1,3-пентадиен и 2,4-гексадиен, то есть 1,3-диены, ди-замещенные по концевым атомам гидрокарбиллом с 1-10 углеродными атомами, образуют, как правило, π -комплексы, в то время как 1,3-диены, замещенные только по внутренним атомам гидрокарбиллом с 1-10 углеродными атомами, например, изопрен или 2,3-диметилбутадиен, образуют, как правило, δ -комплексы. Предпочтительными диенами являются 1,3-бутадиены, замещенные по концевым атомам гидрокарбиллом с 1-10 углеродными атомами, 2,4-гексадиены, 1-фенил-1,3-пентадиен, 1,4-дифенилбутадиен или 1,4-дитолилбутадиен.

Примеры указанных выше комплексных соединений металлов, в которых металлом является титан, цирконий или гафний и в предпочтительном варианте цирконий или гафний, включают следующее: бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконий-S-транс(η^4 -1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен), бис(циклопентадиенил)цирконий-S-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиен), (бис- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дитолил-1,3-бутадиен, бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(η^5 -циклопентадиенил)-цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(η^5 -циклопентадиенил)-цирконий- η^4 -1-фенил-1,3-пентадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,3-бутадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(этилтетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(этилтетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -дифенил-1,3-бутадиен, бис(этилтетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(этилтетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, (пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)(η^5 -циклопентадиенил)-цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, (пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)(η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(трет-бутил- η^5 -циклопентадиенил)-1,2-цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(трет-бутил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(трет-бутилтетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, η^5 -циклопентадиенил(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)-цирконий- η^4 -1-фенил-1,3-пентадиен, бис(тетраметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(метил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(триметилсилил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(триметилсилил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, (η^5 -циклопентадиенил)(триметилсилил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, (η^5 -циклопентадиенил)(триметилсилил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, (триметилсилил- η^5 -циклопентадиенил)(пентаметил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(бензил- η^5 -циклопентадиенил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(η^5 -инденил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(η^5 -инденил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(η^4 -инденил)цирконий- η^4 -2,4-гексадиен, бис(η^5 -инденил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен, бис(η^5 -флуоренил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, (пентаметилциклопентадиенил)(η^5 -флуоренил)цирконий- η^4 -1-фенил-1,3-пентадиен, бис(η^5 -флуоренил)цирконий- η^4 -1,4-дифенил-1,3-бутадиен, бис(η^5 -флуоренил)-цирконий- η^4 -2,4-гексадиен и бис(η^5 -флуоренил)цирконий- η^4 -3-метил-1,3-пентадиен.

Бисциклопентадиениловые соединения согласно формуле /A/ дополнительно включают те соединения, которые содержат мостиковую группу, связывающую цикlopентадиениловые группы. Предпочтительными

являются мостиковые группы, соответствующие формуле ($ER_2^{R''}$), где E - углерод, кремний или германий, R''' - независимо для каждого случая водород или радикал, выбираемый из группы, состоящей из силила, гидрокарбила, гидрокарбилоксила и их комбинаций, или два радикала R''' совместно образуют кольцевую систему, причем указанный радикал R''' содержит до 30 атомов углерода или кремния, и x - целое число в пределах 1-8. В предпочтительном варианте радикалом R''' независимо для каждого случая является метил, бензил, трет-бутил или фенил.

Примерами указанных выше комплексов, содержащих цикlopентадиенил с внутренним мостиком, являются соединения, соответствующие формуле



где M, D, E, R''' и x соответствуют приведенным выше определениям, а радикалы R' и R'' в каждом случае независимо выбираются из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, цианида, галоида и их комбинаций, причем указанные радикалы R' и R'' содержат в каждом случае до 20 неводородных атомов или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) совместно образуют двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиловую, силариловую или гермадиловую группу) или один радикал R' и один радикал R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) объединяются друг с другом с образованием двухвалентного радикала (то есть гидрокарбадилового, гермадилового или силарилового радикала), связывающего две циклопентадиениловые группы.

Такие мостиковые структуры являются особенно подходящими для получения полимеров, имеющих стереорегулярную молекулярную структуру. В таком случае предпочтительным является то, чтобы комплекс был асимметричным или имел хиральную стереожесткую структуру. Примерами первого типа являются соединения, содержащие различные делокализованные π -связанные системы, например, одну циклопентадиениловую группу и одну флуорениловую группу. Подобные системы, базирующиеся на титане (IV) или цирконии (IV), были раскрыты для получения синдиотактических олефиновых полимеров в работе Эвена и др. (Ewen, et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6256 (1988)). Примеры хиральных структур включают бисиндениловые комплексы. Подобные системы, базирующиеся на титане (IV) или цирконии (IV), были раскрыты для получения изотактических олефиновых полимеров в работе Уайлда и др. (Wild, et al., J. Organomet. Chem., 232, 233-247 (1982)).

Примерами мостиковых циклопентадиениловых составляющих комплексов согласно формуле /B/ являются диметилсиландиол-бис(2-метил-4-фенил)-1-инденил)цирконий-S-транс(η^4 -1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен), диметилсиландиол-бис(2-метил-4-(1-нафтил))-1-инденил)цирконий-S-транс(η^4 -1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен), 1,2-этандиол-бис(2-метил-4-(1-фенил)-1-инденил)цирконий-S-транс(η^4 -1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен), 1,2-этандиол-бис(2-метил-4-(1-нафтил)-1-инденил)цирконий-S-транс(η^4 -1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен), [1,2-этандиол-бис(1-инденил)]цирконий-S-транс(η^4 -транс, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен), [1,2-этандиол-бис(1-тетрагидроинденил)]цирконий-S-транс(η^4 -транс, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен), [1,2-этандиол-бис(1-инденил)]гафний-S-транс(η^4 -транс, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен) и [2,2-пропандиол-(9-флуоренил)(циклопентадиенил)]цирконий-(транс, транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен).

В общем, комплексы согласно настоящему изобретению могут быть получены в результате объединения диенового соединения, соответствующего группе D в результирующем комплексе, с комплексным соединением металла, содержащим только гидрокарбиловые отщепляемые группы. Нагревание раствора, например применение кипящего толуола, может ускорить реакцию. В том случае, если комплексное соединение металла содержит гидрокарбилоксильные амидные или галоидные лиганды (а в противном случае содержит требующуюся структуру результирующих комплексов), и необязательно в том случае, если комплексное соединение металла содержит только гидрокарбиловые отщепляемые группы, комплексное соединение металла, диен или указанная выше смесь комплексного соединения металла и диена взаимодействует также с восстановителем. Этот процесс осуществляется предпочтительно в подходящем растворителе, не оказывающем влияния на взаимодействие, при температуре в пределах от -100 до 300°C, в предпочтительном варианте в пределах от -78 до 130°C и в наиболее предпочтительном варианте в пределах от -10 до 120°C. Могут быть использованы комплексные соединения металлов в формальном состоянии окисления +4 или +3.

Под используемым в данном случае термином "восстановитель" подразумевается металл или соединение, которое в восстановительных условиях может обуславливать восстановление переходного металла из формального состояния окисления +4 или +3 в формальное состояние окисления +2. Для получения диеновых комплексов, в которых металл находится в формальном состоянии окисления +2 или +4 используется одна и та же методика, причем характер формального состояния окисления металла в образующемся комплексе определяется главным образом используемым диеном. Примерами подходящих металлов-восстановителей являются щелочные металлы, щелочно-земельные металлы, алюминий, цинк и сплавы щелочных или щелочно-земельных металлов, например, натриево-ртутная амальгама или натриево-калийевый сплав. Специфическими примерами подходящих соединений-восстановителей являются нафталиленд натрия, калиевый графит, литийалкилы, алюминийтриалкилы и реактивы Гриньяра. Наиболее предпочтительными восстановителями являются щелочные или щелочно-земельные металлы, литийалкил с 1-6 углеродными атомами, алюминийтриалкил с содержанием в алкиле 1-6 углеродных атомов и реагенты Гриньяра, особенно литий, н-бутиллитий и триэтилалюминий. Особенно предпочтительным является использование в качестве восстановителя алкиллития с содержанием в алкиле 1-6 углеродными атомами или триэтилалюминия.

В высшей степени предпочтительными диеновыми соединениями являются 1,3-пентадиен, 1,4-

дифенил-1,3-бутадиен, 1-фенил-1,3-пентадиен, 1,4-дибензил-1,3-бутадиен, 2,4-гексадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 1,4-дитоллил-1,3-бутадиен и 1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиен. Могут быть использованы все геометрические изомеры указанных выше диеновых соединений.

Подходящими реакционными средами для образования комплексов являются алифатические и ароматические углеводороды и галогензамещенные углеводороды, простые эфиры и циклические эфиры. Примеры включают углеводороды с прямыми и разветвленными цепями, например, изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, например, циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси, ароматические и гидрокарбилзамещенные ароматические соединения, например, бензол, толуол, ксилол, диалкиловые эфиры с содержанием в алкиле 1-4 углеродных атомов, диалкилэфирные производные (поли)алкиленгликолей с содержанием в алкиле 1-4 углеродных атомов, и тетрагидрофуран. Подходят также смеси соответствующих растворителей согласно приведенному выше перечню.

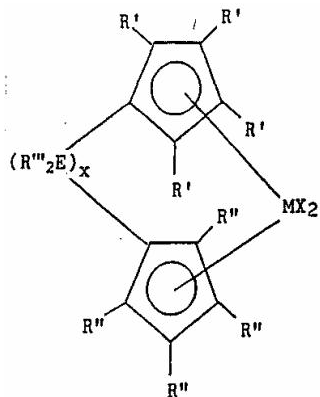
Методика регенерации включает выделение результирующих побочных продуктов и ведущую к потере летучести обработку реакционной среды. При желании может быть использовано экстрагирование вторичным растворителем. Альтернативно, если требующийся продукт представляет собой нерастворимый осадок, возможно использование фильтрации или другой методики выделения.

Кроме того, авторы настоящего изобретения открыли, что анса-рац-бисциклопентадиениловые комплексные соединения металлов группы 4 (где "рац" относится к рацемической смеси энантиомеров) уникально образуют стабильные комплексные соединения с диеном с сопряженными двойными связями, в частности, с транс, транс-дизамещенным по концевым атомам 1,3-бутадиеном. Соответствующие мезо-бисциклопентадиенилдиеновые комплексные соединения металлов группы 4 являются менее стабильными и нерегенерируемыми, если только для этого не применяются специальные методики. Следовательно, данное открытие позволяет специалисту в данной области техники разделять смеси диастереомеров бисциклопентадиениловых комплексных соединений металлов группы 4, содержащих гидрокарбилные, гидрокарбилоксильные, галидные или амидные отщепляемые группы, лишь в результате взаимодействия этой смеси с диеном с сопряженными двойными связями, содержащим 4-40 углеродных атомов, и восстановителем, если это необходимо, и регенерировать результирующее анса-рац-бисциклопентадиенилдиеновое комплексное соединение металла группы 4.

В другом варианте осуществления данного изобретения соответствующий галидсодержащий комплекс может быть регенерирован в высокочистой анса-рац-бисциклопентадиениловой форме в результате взаимодействия анса-рац-бисциклопентадиенилового комплекса с галогенирующим агентом, например, хлористоводородной кислотой или хлоридом бора BCl_3 . Такой процесс является в высшей степени желательным для получения компонентов катализаторов, которые являются предпочтительными для получения изотактических полимеров прохиральных олефинов, например, пропилена.

В более подробном изложении упомянутый выше процесс включает объединение в растворителе в любом порядке

1) смеси рац- и мезо-диастереомеров соединения, имеющего формулу



где M - титан, цирконий или гафний,

X - галоид, гидрокарбил с 1-6 углеродными атомами, гидрокарбилоксил с 1-6 углеродными атомами или дигидрокарбиламид с 1-6 углеродными атомами в каждом случае,

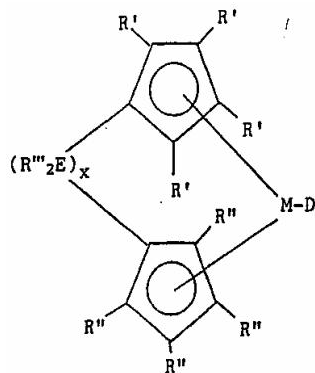
E, R''' и x соответствуют приведенным выше определениям и

R' и R'' - радикалы, выбираемые независимо в каждом случае из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, цианида, галоида и их комбинаций, причем указанные радикалы R' и R'' содержат в каждом случае до 20 неводородных атомов, или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) совместно образуют двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиеновую, силадиеновую или гермадиеновую группу) или один радикал R' и один радикал R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) объединяются друг с другом с образованием двухвалентного радикала /то есть гидрокарбадиеновой, гермадиеновой или силадиеновой группы/, связывающего две циклопентадиениловые группы,

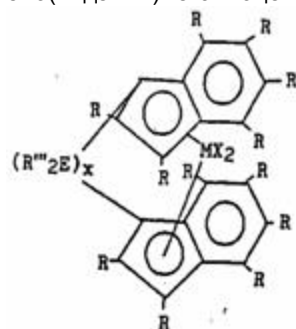
2) диена D с сопряженными двойными связями, содержащего 4-40 углеродных атомов, и

3) восстановителя, необязательного, если X - гидрокарбил с 1-6 углеродными атомами, и обязательного в противном случае,

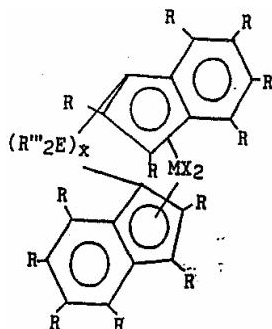
и регенерацию результирующего рац-диастереомера согласно формуле



Предпочтительными исходными комплексами являются диастереомерная смеси био(инденил)металлоценов, соответствующих формуле



или



Мезо-бис(инденил)металлоцен Рац-бис(инденил)металлоцен или их гидрогенизированных производных, причем в приведенных выше формулах

M, X, B, x и R''' соответствуют приведенным выше определениям и

R - радикал, выбираемый независимо в каждом случае из группы, состоящей из: водорода, гидрокарбила, силила, гермила или их комбинаций, причем указанный радикал R содержит в каждом случае до 20 неводородных атомов, или смежные радикалы R в каждой отдельной инденилозой системе совместно образуют двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиилозую, силадиилозую или гермадиловую группу), в результате чего образуется дополнительное конденсированное ядро. Примеры подходящих соединений-предшественников приводятся в работе В. Шпалека и др. (W. Spateck, et al., Organomet., 13, 954-963 (1994)).

Комплексы становятся каталитически активными в результате объединения с одним или несколькими активирующими сокатализаторами, использования активационной методики или сочетания и того, и другого. Активирующие сокатализаторы, подходящее для использования в данном случае, включают полимерные или олигомерные алюмоксаны, в частности, метилалюмоксан, метилалюмоксан, модифицированный триизобутилалюминием, или ди-изобутилалюмоксан, сильные кислоты Льюиса (термин "сильная кислота Льюиса", используемый в данном случае, определяется в качестве тригидрокарбилзамещенных соединений группы 13, предпочтительно три (гидрокарбил)алюминиевых или три(гидрокарбил)борных соединений и их галоидированных производных, содержащих 1-10 углеродных атомов в каждой гидрокарбиловой или галоидированной гидрокарбиловой группе, более предпочтительно перфторированных три(арил)борных соединений и наиболее предпочтительно трис(пентафторфенил)борана), амин, фосфин, алифатический спирт и меркаптановые аддукты галоидированных три(гидрокарбил)борных соединений с содержанием в гидрокарбиле 1-10 углеродных атомов, в частности, такие аддукты перфторированных три(арил)борных соединений, неполимерные, ионные, совместимые, некоординирующие, активирующие соединения (включая использование таких соединений в окислительных условиях), электролиз в массе (объясняемый более подробно ниже) и комбинации указанных выше активирующих сокатализаторов и методик. Упомянутые выше активирующие сокатализаторы и активационные методики изучались предварительно в связи с различными комплексными соединениями металлов в следующих источниках: европейских патентных документах A №277003, 468651 и 520732, патентных документах США A №5153157 и 5064802 и международной публикации № WO 93/03250.

Особенно желательными активирующими сокатализаторами являются комбинации сильных кислот Льюиса, в частности, сочетание триалкилалюминиевого соединения, содержащего 1-4 углеродных атома в каждой алкильной группе, и галоидированного три-(гидрокарбил)борного соединения, содержащего 1-10

углеродных атомов в каждой гидрокарбиловой группе, в частности, трис-(пентафторфенил)борана, кроме того, комбинации смесей сильных кислот Льюиса с полимерным или олигомерным алюмооксидом и комбинации отдельной сильной кислоты Льюиса, в частности, трис(пентафторфенил)борана, с полимерным или олигомерным алюмооксидом.

При использовании таких сокатализаторов в виде сильных кислот Льюиса для полимеризации высших α -олефинов, в частности, пропилена, с целью получения, их гомополимеров было определено в качестве особенно желательного также контактирование смеси катализаторов и сокатализаторов с небольшим количеством этилена или водорода (предпочтительно по меньшей мере один моль этилена или водорода на моль комплексного соединения металла, соответственно от одного до 100000 молей этилена или водорода на моль комплексного соединения металла). Это контактирование может происходить перед, после или одновременно с контактированием с высшим α -олефином. Если указанные выше композиции активированных катализаторов на основе кислот Льюиса не обрабатываются указанным выше образом, то ли являются чрезвычайно продолжительными индукционные периоды, то ли полимеризация вовсе не протекает. Этилен или водород может быть использован в соответственно малом количестве таким образом, чтобы не наблюдалось какое-либо значительное отрицательное влияние на свойства полимера. Например, в соответствии с настоящим изобретением получают полипропилен с физическими свойствами, равными или превосходящими полипропилен, полученный в результате использования других металлоценовых каталитических систем.

Таким образом, данное изобретение предусматривает также активированную систему катализа полимеризации, содержащую в сочетании следующее:

а) комплексное соединение металла, соответствующее формуле $\text{CrC}'\text{rMD}$,

где M, Cr, C'r и D соответствуют приведенным выше определениям;

б) кислоту Льюиса и

в) этилен или водород, причем количество этилена или водорода по меньшей мере равно количеству, необходимому для активирования каталитической системы для полимеризации α -олефина с тремя углеродными атомами или высшего α -олефина, предпочтительно одному молю на моль комплексного соединения металла и более предпочтительно от одного до 100000 молей на моль комплексного соединения металла.

Методика электролиза в массе включает электрохимическое окисление комплексного соединения металла в условиях электролиза в присутствии фоновой электролитической среды, содержащего некоординирующий, инертный анион. В соответствии с этой, методикой растворители, фоновые электролиты и электролитические потенциалы для электролиза используются таким образом, чтобы побочные продукты электролиза, обуславливающие каталитическую инактивность комплексного соединения металла, образовывались несущественно во время реакции. Более конкретно, соответствующими растворителями являются материалы, представляющие собой жидкости в условиях электролиза (как правило, температура находится в пределах 0-100°C), способные растворять фоновый электролит и являющиеся инертными. Инертными являются растворители, которые не восстанавливаются или не окисляются в реакционных условиях, используемых для электролиза. Имея в виду требующуюся реакцию электролиза, как правило, можно выбрать растворитель и фоновый электролит таким образом, чтобы они не подвергались отрицательному влиянию электрического потенциала, используемого для требующегося электролиза. Предпочтительные растворители включают дифторбензол (орто-, мета- или параизомер), диметоксизтан и их смеси.

Электролиз может проводиться в стандартной электролитической ячейке, содержащей анод и катод (называемые также рабочим электродом и противозлектродом соответственно). Подходящими конструкционными материалами для ячейки являются стекло, пластик, керамика и металл со стеклянным покрытием. Электроды изготавливаются из инертных проводящих материалов, под которыми подразумеваются проводящие материалы, которые не подвергаются отрицательному влиянию реакционной смеси или реакционных условий. Предпочтительным инертным проводящим материалом является платина или палладий. Обычно ионопроницаемая мембрана, например, тонкая стеклообразная фритта, разделяет ячейку на отдельные отсеки - отсек рабочего электрода и отсек противозэлектрода. Рабочий электрод погружается в реакционную среду, содержащую активируемое комплексное соединение металла, растворителя, фоновый электролит и какие-либо другие материалы, требующиеся для замедления электролиза или стабилизации результирующего комплекса. Противозлектрод погружается в смесь растворителя и фоновой электролитической среды. Требуемое напряжение может быть определено посредством теоретических расчетов или экспериментально в результате развертывания ячейки с использованием электрода сравнения, например, серебряного электрода, погружаемого в электролит ячейки. Определяется также фоновый ток ячейки, то есть ток, проходящий при отсутствии требующегося электролиза. Электролиз завершается, когда ток падает от требующегося уровня до фоновой величины. Таким образом можно легко детектировать полное преобразование исходного комплексного соединения металла.

Подходящими фоновыми электролитами являются соли, содержащие катион и инертный, совместимый, некоординирующий анион A^- . Предпочтительными фоновыми электролитами являются соли, соответствующие формуле

G^+A^- ,

где G^+ - катион, являющийся неакционноспособным в отношении исходного и результирующего комплекса; и

A^- - некоординирующий, совместимый анион.

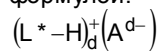
Примеры катионов G^+ включают тетрагидрокарбилзамещенные аммониевые или фосфониевые катионы, содержащие до 40 неводородных атомов. Предпочтительным катионом является тетра-*n*-бутиламмониевый катион.

В процессе активирования комплексов согласно настоящему изобретению в результате электролиза в

массе катион фонового электролита проходит к противозлектроду, а анион A^- мигрирует к рабочему электроду, становясь анионом результирующего окисленного продукта. То ли растворитель, то ли катион фонового электролита восстанавливается у противозлектрода в молярном количестве, равном количеству окисленного комплексного соединения металла, образующегося у рабочего электрода. Предпочтительными фоновыми электролитами являются тетрагидрокарбиламмониевые соли тетракис(перфторарил)боратов с 1-10 углеродными атомами в каждой гидрокарбиловой группе, в частности, тетра-н.бутиламмонийтетракис(пентафторфенил)борат.

Подходящие соединения, используемые в качестве сокатализатора в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения, содержат катион, которым является кислота Бронстеда, способная отдавать протон, и инертный, совместимый, некоординирующий анион A^- . Предпочтительными анионами являются те, которые содержат единичный координационный комплекс, содержащий несущее заряд металлическое или металлоидное ядро, причем такой анион способен уравнивать заряд активных типов катализаторов /металлический катион/, который образуется при объединении двух компонентов. К тому же, указанный анион должен быть достаточно лабильным для смещения олефиновыми, ди-олефиновыми соединениями и соединениями с ненасыщенным ацетиленовыми связями или другими нейтральными основаниями Льюиса, например, простыми эфирами или нитрилами. Подходящие металлы включают без ограничения этим алюминий, золото и платину. Подходящие металлоиды включают без ограничения этим бор, фосфор и кремний. Соединения, содержащие анионы, включающие координационные комплексы, содержащие единичный атом металла или металлоида, являются, конечно, довольно известными, и многие из них, в частности, такие соединения, которые содержат единичный атом бора в анионной части, являются промышленно доступными. Следовательно, указанные соединения с единичным атомом бора являются предпочтительными.

В предпочтительном варианте такие сокатализаторы могут быть представлены следующей общей формулой:



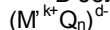
где L^* - нейтральное основание Льюиса;

$(L^* - H)^+$ - кислота Бронстеда;

A^{d-} - некоординирующий, совместимый анион, имеющий заряд d^- ; и

d - целое число в пределах 1-3.

В более предпочтительном варианте анион A^{d-} соответствует формуле



где k - целое число в пределах 1-3;

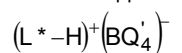
n - целое число в пределах 2-6;

$n-k=d$;

M - элемент, выбираемый из группы 13 периодической таблицы элементов; и

Q - радикал, выбираемый независимо в каждом случае из гидридных, диалкиламидных, галидных, алкоксидных, арилоксидных, гидрокарбиловых и галоидзамещенных гидрокарбиловых радикалов, причем указанный радикал Q содержит до 20 углеродных атомов при условии, что радикал Q является галидным не более, чем в одном случае.

В более предпочтительном варианте осуществления данного изобретения, $d=1$, то есть противоион имеет единичный отрицательный заряд и соответствует формуле аниона A^- . Активирующие сокатализаторы, содержащие бор и являющиеся особенно пригодными для получения катализаторов согласно данному изобретению, могут быть представлены следующей общей формулой:



где L^* соответствует приведенному выше определению;

B - бор в трехвалентном состоянии; и

Q' - фторированный гидрокарбиловый радикал с 1-20 углеродными атомами.

Наиболее предпочтительным радикалом Q' является в каждом случае фторированный ариловый радикал, в частности, пентафторфениловый радикал.

Иллюстративными, но не ограничивающимися этим примерами соединений бора, которые могут быть использованы в качестве активирующего сокатализатора при получении улучшенных катализаторов согласно данному изобретению, являются следующие соединения:

тризамещенные аммониевые соли, например, триметиламмонийтетрафенилборат, триэтиламмонийтетрафенилборат, трипропиламмонийтетрафенилборат, три(н.бутил)аммонийтетрафенилборат, три(трет.бутил)аммонийтетрафенилборат, N,N-диметиланилинийтетрафенилборат, N,N-диэтиланилинийтетрафенилборат, N,N-диметил-(2,4,6-триметиланилиний)тетрафенилборат, N,N-диметил-(2,4,6-тетрафторфенил)борат, триэтиламмонийтетраки(пентафторфенил)борат, трипропиламмонийтетраки(пентафторфенил)борат, три(н.бутил)аммонийтетраки(пентафторфенил)борат, три(втор.бутил)аммонийтетраки(пентафторфенил)борат, N,N-диметиланилинийтетраки(пентафторфенил)борат, N,N-диэтиланилинийтетраки(пентафторфенил)борат, N,N-диметил-(2,4,6-триметиланилиний)тетраки(пентафторфенил)борат, триметиламмонийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, триэтиламмонийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, трипропиламмонийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, три(н.бутил)аммонийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, три(трет.бутил)аммонийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, N,N-диметиланилинийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, N,N-диэтиланилинийтетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат, и N,N-диметил-(2,4,6-триметиланилиний)тетраки(2,3,4,6-тетрафторфенил)борат; диалкиламмониевые соли, например, ди(изопропил)аммонийтетраки(пентафторфенил)борат и дициклогексиламмонийтетраки(пентафторфенил)борат; и тризамещенные фосфониевые соли, например, трифенилфосфонийтетраки(пентафторфенил)борат, три(ортотоллил)фосфонийтетраки(пентафторфенил)борат и три(2,6-

Предпочтительными катионами $(L^+-H)^+$ являются N,N-диметиланилиний и трибутиламмоний.

где Ox^{e+} - катионный окислитель, имеющий заряд $e+$;

е - целое число в пределах 1-3; и

A^d и d соответствуют приведенным выше определениям.

Примеры катионных окислителей включают ферроцений, гидрокарбилзамещенный ферроцений, Ag^+ или Pb^{+2} . Предпочтительными анионами A^- являются те анионы, которые были определены выше в связи с активирующими сокатализаторами, содержащими кислоту Бронстеда, в частности, тетраakis(пентафторфенил)борат.

Еще один подходящий ионообразующий, активирующий сокатализатор представляет собой соединение, которое является солью карбениевого иона и некоординирующего, совместимого аниона, представленной формулой

©⁺A⁻.

где C^+ - карбениевый ион с 1-20 углеродными атомами; и

A^+ соответствует приведенному выше определению.

Предпочтительным карбениевым ионом является тритиловый катион, то есть трифенилкарбений.

Другой подходящий ионообразующий, активирующий сокатализатор представляет собой соединение, которое является солью силилиевого иона и некоординирующего, совместимого аниона, представленной формулой

$$R_3Si(X)_s^+ A^-$$

где R# - гидрокарбил с 1-20 углеродными атомами;

$s=0$ или 1 ;

X# - нейтральное основание Льюиса; и

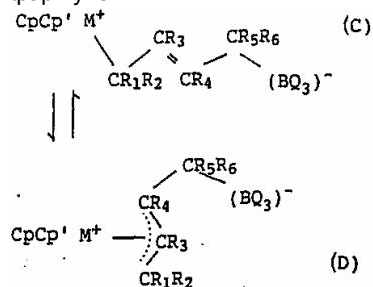
A^+ соответствует приведенному выше определению.

Предпочтительными активирующими сокатализаторами в виде силилиевой соли являются триметилсилилийтетракиспентафторфенилборат, триэтилсилилийтетракиспентафторфенилборат и их аддукты, замещенные простым эфиром. Силилиевые если были раскрыты в общем прежде в журнале J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, а также в работе Лэмберта Дж. Б. и др. (Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443).

Указанные выше активационные методика и ионообразующие сокатализаторы предпочтительно используются также в сочетании с соединением три(гидрокарбил)алюминия, имеющим 1-4 углеродных атома в каждой гидрокарбиловой группе, олигомерным или полимерным алюмооксановым соединением или смесью соединения три(гидрокарбил)алюминия, имеющего 1-4 углеродных атома в каждой гидрокарбиловой группе, и полимерного или олигомерного алюмоксана.

Молярное соотношение используемых катализатора и сокатализатора находится в пределах в предпочтительном варианте от 1:10 000 до 100:1, в более предпочтительном варианте от 1:5000 до 10:1 и в наиболее предпочтительном варианте от 1:1000 до 1:1. В особенно предпочтительном варианте осуществления данного изобретения сокатализатор может быть использован в сочетании с соединением тригидрокарбидалюминия, содержащего 3-30 углеродных атомов, или олигомерным или полимерным алюмоксаном. Возможно использование также смесей активирующих сокатализаторов. Возможно использование этих соединений алюминия, благодаря их замечательной способности удалять из полимеризационной смеси примеси, например, кислород, воду и альдегиды. Предпочтительные соединения алюминия включают соединения триалкилалюминия с 2-6 углеродными атомами, в частности, те из них, в которых алкильными группами являются этил, пропил, изопропил, н.бутил, изобутил, пентил, неопентил или изопентил и метилалюмоксан, модифицированный метилалюмоксан и диизобутилалюмоксан. Молярное соотношение соединения алюминия и комплексного соединения металла находится в пределах в предпочтительном варианте от 1:10 000 до 1000:1, в более предпочтительном варианте от 1:5000 до 100:1 и в наиболее предпочтительном варианте от 1:100 до 100:1.

Комбинация комплексов CrCp^*MD с активирующими сокатализаторами в виде сильных кислот Льюиса в предпочтительном варианте соответствует одной из двух амфионных равновесных структур согласно формуле



где М - титан, цирконий или гафний в формальном состоянии окисления +4;

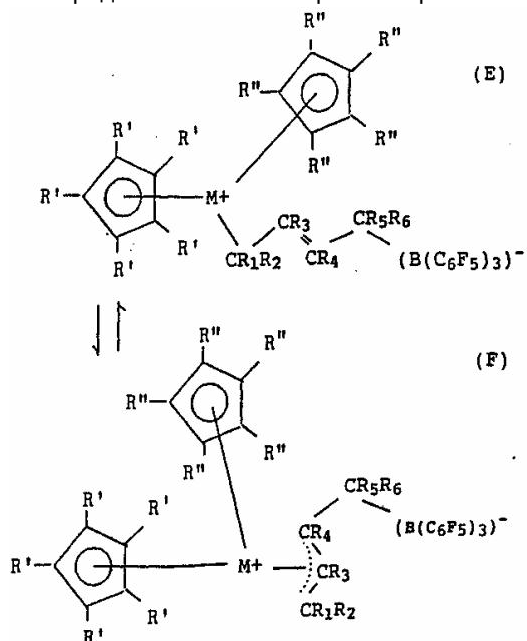
Ср и С'р - в каждом случае замещенная или незамещенная цикlopentadiениловая группа, связанная с металлом по типу η^5 , причем указанная замещенная цикlopentadiениловая группа замещается одним-пятью заместителями, выбираемыми независимо из группы, состоящей из гидрокарбила, силила, гермила, галоида, цианида и их смесей, указанный заместитель содержит до 20 неводородных атомов или необязательно два таких заместителя, отличающихся от цианида или галоида, совместно обуславливают образование группой Ср или С'р конденсированной ядерной структуры или один заместитель в группе Ср и С'р образует связывающую составляющую, соединяющую группы Ср и С'р;

Q - радикал, выбираемый независимо в каждом случае из гидридных, диалкиламидных, галидных, алкоксидных, арилоксидных, гидрокарбиловых и галоидзамещенных гидрокарбиловых радикалов, причем указанный радикал Q содержит до 20 углеродных атомов при условии, что радикал Q является галидным не более, чем в одном случае;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и R₆ - независимо водород, гидрокарбил, силил и их комбинации, причем каждый из указанных радикалов, R₁-R₆ имеет до 20 неводородных атомов; и

B - бор в трехвалентном состоянии.

Предпочтительные амфионные равновесные структуры соответствуют формуле



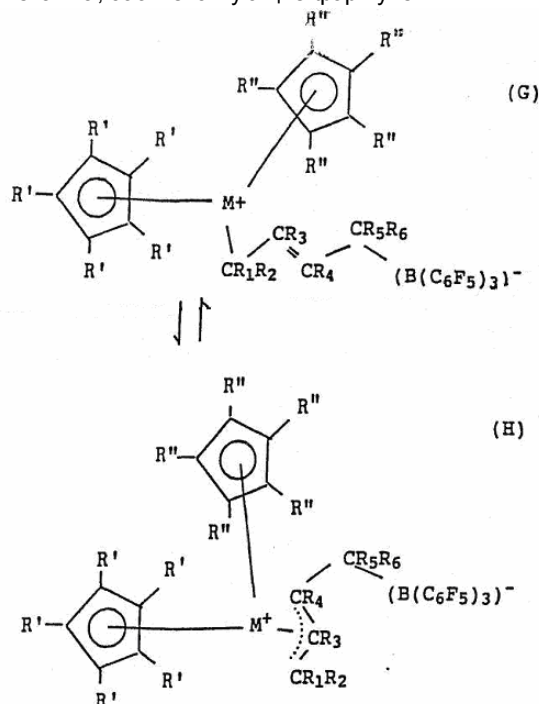
где R₁, R₂, R₅ и R₆ - водород;

R₃ и R₄ - водород, алкил с 1-4 углеродными атомами или фенил;

M - цирконий в формальном состоянии окисления +4; и

R' и R'' - радикалы, выбираемые независимо с каждым случае из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, цианида, галоида и их комбинаций, причем указанные радикалы R' и R'' содержат в каждом случае до 20 неводородных атомов или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) совместно образуют двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиловую, силадиловую или гермадиловую группу, которая образует конденсированную ядерную систему) или один радикал R' и один радикал R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) объединяются друг с другом с образованием двухвалентного радикала (то есть гидрокарбадиловой, гермадиловой или силадиловой группы), связывающего две циклопентадиениловые группы.

Наиболее высокопредпочтительными являются равновесные амфионные координационные комплексы металла, соответствующие формуле



где M - цирконий в формальном состоянии окисления +4;

R₁, R₂, R₅ и R₆ водород;

R₃ и R₄ - водород или метил; и

R' и R'' - радикалы, выбираемые независимо в каждом случае из группы, состоящей из водорода, гидрокарбила, силила, гермила, цианида, галоида и их комбинаций, причем указанные радикалы R' и R'' содержат в каждом случае до 20 неводородных атомов, или смежные радикалы R' и/или смежные радикалы R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) совместно образуют двухвалентное производное (то есть гидрокарбадиловую, силадиловую или гермадиловую группу, образующую конденсированную ядерную систему) или один радикал R' и один радикал R'' (если радикалы R' и R'' не являются водородом, галоидом или цианидом) объединяются друг с другом с образованием двухвалентного радикала (то есть гидрокарбадиловой, гермадиловой или силадиловой группы), связывающего две циклопентадиениловые группы.

Данные катализаторы могут быть использованы для полимеризации мономеров с ненасыщенными этиленовыми и/или ацетиленовыми связями, содержащих 2-20 углеродных атомов, то ли отдельно, то ли в сочетании. Предпочтительные мономеры включают α -олефины с 2-10 углеродными атомами, в частности, этилен, пропилен, изобутилен, 1-бутен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен, 1-октен и их смеси. Другие предпочтительные мономеры включают винилциклогексен, винилциклогексан, стирол, алкилзамещенный стирол с 1-4 углеродными атомами в алкиле, тетрафторэтилен, винилбензоциклобутан, пиперилен и 1,4-гексадиен.

При использовании существующих мостиковых циклопентадиениловых катализаторов полимеризации для полимеризации прохиральных олефинов получают синдиотактические или изотактические полимеры. Используемый в данном случае термин "синдиотактический" относится к полимерам, имеющим стереорегулярную структуру, синдиотактическая составляющая которой превышает 50%, а в предпочтительном варианте 75% рацемической триады, согласно определению, выполненному с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹³C. Наоборот, термин "изотактический" относится к полимерам, имеющим стереорегулярную структуру, изотактическая составляющая которой превышает 50%, а в предпочтительном варианте 75% мезотриады согласно определению, выполненному с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹³C. Такие полимеры могут быть успешно использованы при изготовлении изделий и предметов с чрезвычайно высоким сопротивлением деформированию, благодаря эффектам температуры при осуществлении прямого прессования, литьевого прессования или другой подходящей методики.

Сополимеры этилена и 1-олефина согласно настоящему изобретению являются характеристическими для типа этиленовых полимеров, которые могут быть получены с использованием металлоценовых катализаторов. Полиолефины, которые могут быть получены с использованием катализаторов согласно настоящему изобретению, охватывают диапазон от эластомерных до пластомерных, то есть по существу неэластомерных продуктов в зависимости от используемых мономеров, количеств мономеров и условий полимеризации. Используемый в данном случае термин "эластомерный" предназначается для обозначения полимеров со значениями модуля упругости при растяжении, измеряемыми в соответствии со стандартом ASTM D-638, менее 15000Н/см², в предпочтительном варианте менее 5000Н/см² и в наиболее предпочтительном варианте менее 500Н/см². Эти продукты находят применение во всех областях, созданных прежде для таких полиолефинов, и могут перерабатываться в такие продукты конечного применения способами, разработанными до сих пор для полиолефинов, включая, например, прессование, литье, экструзию и прядение. Полиолефины, получаемые с использованием катализаторов согласно настоящему изобретению, пригодны для применения в таких областях конечного использования в виде пленок для упаковки, включая усадочное обвертывание, пены, покрытие, изоляционные устройства, в том числе для провода и кабеля, и бытовые изделия. Полиолефины, получаемые с использованием катализаторов согласно настоящему изобретению, могут быть продемонстрированы в качестве имеющих исключительные свойства в этих областях применения по сравнению с материалами, которые использовались до сих пор в этих областях применения, с помощью испытаний, которые были разработаны для определения рабочей характеристики при предполагаемом конечном применении, или испытаний, которые прежде не использовались для определения рабочей характеристики в таких областях конечного применения.

В общем, полимеризация может осуществляться в условиях, известных в данной области техники для реакций полимеризации по типу Циглера-Натты или Каминского-Зинна, то есть при температурах в пределах 0-250°C и давлениях в пределах от атмосферного давления до 3000ат. Возможно использование при желании суспензии, раствора, пульпы, газовой фазы или высокого давления при обработке в периодическом или непрерывном режиме или в других условиях процесса, включая рециркуляцию конденсированных мономеров или растворителя. Примеры таких процессов известны в данной области техники, например, из международной публикации № WO 88/02009-A1 или патентного документа США №5084534, где раскрываются условия, которые могут быть использованы в случае применения катализаторов полимеризации согласно настоящему изобретению. Возможно использование подложки, в частности, двуокиси кремния, окиси алюминия или полимера (частности, политетрафторэтилена или полиолефина), причем использование ее является желательным в случае применения катализаторов в процессе газофазной полимеризации. Такие катализаторы на подложке, как правило, не подвергаются отрицательному влиянию в присутствии жидких алифатических или ароматических углеводородов, которые могут присутствовать, например, при использовании конденсационных методик в процессе газофазной полимеризации. Методы получения катализаторов на подложке раскрываются в многочисленных источниках, примерами которых являются патентные документы США А №4808561, 4912075, 5008228, 4914253 и 5086025, и подходят для получения катализаторов на подложке согласно настоящему изобретению.

В большинстве реакций полимеризации молярное соотношение катализатора и используемых полимеризующихся соединений находится в пределах от 10⁻¹²:1 до 10⁻¹:1, в более предпочтительном варианте в пределах от 10⁻¹²:1 до 10⁻⁵:1.

Подходящими растворителями для раствора, суспензии, пульпы или процессов полимеризации под высоким давлением являются некоординирующие, инертные жидкости. Примеры включают углеводороды

с прямыми и разветвленными цепями, например, изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и их смеси, циклические и алициклические углеводороды, например, циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и их смеси, перфторированные углеводороды, например, перфторированные алканы с 4-10 углеродными атомами, и ароматические и алкилзамещенные ароматические соединения, например, бензол, толуол и ксилол. Подходящие растворители включают также жидкие олефины, которые могут действовать в качестве мономеров или сомономеров, включая этилен, пропилен, бутадиен, цикlopентен, 1-гексен, 3-метил-1-пентен, 4-метил-1-пентен, 1,4-гексадиен, 1-октен, 1-децен, стирол, дивинилбензол, аллилбензол и винилтолуол (включая все изомеры отдельно или в смеси). Пригодны также смеси указанных выше соединений.

Эти катализаторы могут быть использованы также в сочетании по меньшей мере с одним дополнительным гомогенным или гетерогенным катализатором полимеризации в отдельных реакторах, связанных последовательно или параллельно, для получения полимерных смесей с желаемыми свойствами. Примеры таких процессов раскрываются в международных публикациях № WO 94/00500 и WO 94/17112.

После-описания данного изобретения ниже приводятся примеры в качестве его дополнительной иллюстрации, причем их из следует рассматривать в качестве ограничивающих. Если не указывается что-либо иное, все части и проценты выражаются на массовой базе.

Пример 1. Получение бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой 586мг (2,01ммоль) $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ и 413мг (2ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена объединяют в 90мл смешанных алканов (препарат Isopar E, предоставляемый фирмой "Екссон Кемикелз инк." (Exxon Chemicals Inc.). К перемешиваемой пульпе добавляют 1,6мл 2,5М раствора *n*-бутиллития. Смесь сразу же становится темно-красной. После перемешивания при температуре 25°C в течение 2ч смесь нагревают с обратным холодильником в течение 3ч. Теплый раствор фильтруют. Красный твердый остаток экстрагируют теплым толуолом в общем объеме 90мл. Экстракты фильтруют и объединяют с фильтратом гексанов. Общий объем раствора концентрируют до объема 40мл при пониженном давлении. При этом образуется красный осадок. Смесь нагревают до повторного растворения твердого вещества и раствор помещают в морозильную камеру (-25°C). Затем на стеклянной фритте собирают темно-красные кристаллы. В результате высушивания при пониженном давлении получают 210мг (25%-ый выход) $(C_5H_5)_2Zr(\eta^4$ -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена), что подтверждается анализом методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H . Продукт содержит 95% *s*-транс-конфигурации и 5% *s*-цис-конфигурации.

Пример 2. Получение бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконий-*s*-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой в 90мл смешанных алканов объединяют 586мг (2,01ммоль) $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ и 2,5мл (22ммоль) 2,3-диметил-1,3-бутадиена. К перемешиваемой пульпе добавляют 1,6мл 2,5М раствора *n*-бутиллития. Цвет медленно переходит в красный. После перемешивания в течение 1ч при температуре 25°C смесь нагревают с обратным холодильником в течение 1/2ч. Затем теплый раствор фильтруют, используя в качестве вспомогательного фильтрационного вещества диатомовую землю марки Celste, предоставляемую фирмой "Фишер Сайентифик инк." (Fisher Scientific Inc.). Фильтрат концентрируют до 50мл и темно-красный фильтрат помещают в морозильную камеру (-25°C). Темные кристаллы собирают в результате фильтрации и высушивают при пониженном давлении, получая 234мг (39%-ый выход) $(C_5H_5)_2Zr(2,3$ -диметил-1,3-бутадиена), что подтверждается анализом методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H . Продукт содержит диен в 5-цис-конфигурации.

Пример 3. Сочетание кислоты Льюиса с бис(циклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиеном). В перчаточном боксе с инертной средой в 75мл бензола-*d*6 объединяют с образованием однородного раствора 8,4мг (0,02ммоль) $(C_5H_5)_2Zr$ -*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) согласно примеру 1 и 10мг (0,02ммоль) $B(C_6F_5)_3$. Анализ методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H показывает полное потребление реагентов.

Пример 4. Сочетание кислоты Льюиса с бис(циклопентадиенил)цирконий-*s*-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиеном). В перчаточном боксе с инертной средой в 75мл бензола-*d*6 объединяют с образованием однородного раствора 5,9мг (0,0195ммоль) $(C_5H_5)_2Zr(2,3$ -диметил-1,3-бутадиена) и 10мг (0,0195ммоль) $B(C_6F_5)_3$. Анализ методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H показал, что эта смесь была полностью преобразована в амфионное соединение $(C_5H_5)_2Zr^+(C_2CMe=CMeCH_2B(C_6F_5)_3)$ или эквивалентный ему η^3 -изомер. $\Delta(C_6D_6)$, 5,31 (s, 5H), 4,91 (s, 5H), 2,37 (d, 10,5Гц, 1H), 1,09 (s, 3H), 0,93 (d, 10,5Гц), -0,3 (широкая полоса) -0,7ч. на миллион (широкая полоса).

Пример 5. Полимеризация с использованием сочетания $(C_5H_5)_2Zr$ -*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$. В двухлитровый реактор загружают 746г смешанных алканов и 120г 1-октенового сомономера. Водород добавляют в качестве регулятора молекулярной массы из добавляющего бачка емкостью 75мл в результате расширения при перепаде избыточного давления в пределах от 2,1МПа (300фунтов/кв.дюйм) до 1,9МПа (275фунтов/кв.дюйм). Реактор нагревают до температуры полимеризации 140°C и насыщают этиленом под избыточным давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм). В бачок добавления катализатора помещают в качестве катализатора сочетание согласно примеру 3 (0,005М раствор в толуоле). Полимеризацию инициируют в результате инжектирования этого раствора в содержимое реактора. Условия полимеризации выдерживают в течение 10мин при подаче этилена по мере потребности под давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм). Раствор полимера удаляют из реактора и объединяют со 100мг антиокислителя на основе блокированного фенола (препарат Irganox 1010, предоставляемый фирмой "Циба Геити корп." (Ciba Geity Corp.). Летучие компоненты удаляют из полимера в вакуумной печи при температуре 120°C в течение около 20ч. Выход полимера составляет 16,8г.

Пример 6. Получение сополимера этилена и пропилена с использованием [бис(циклопентадиенил)цирконий-(2,3-диметил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$]. В двухлитровый реактор загружают 656г смешанных алканов и 207г пропиленового сомономера. Водород добавляли из добавляющего бачка емкостью 75мл в результате расширения при перепаде избыточного давления в пределах от 2,1МПа (300фунтов/кв.дюйм) до 1,9МПа (274фунта/кв.дюйм). Реактор нагревают до

температуры полимеризации 140°C и насыщают этиленом под избыточным давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм). В бачок добавления катализатора помещают 10мкмоль [бис(циклопентадиенил)цирконий-(2,3-диметил-1,3-бутадиена)] и 10мкмоль $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ в толуоле. Полимеризацию инициируют в результате инжектирования этого раствора в содержимое реактора. Условия полимеризации выдерживают в течение 20мин при подаче этилена по мере потребности под давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм). Реакционную смесь удаляли из реактора, а летучие компоненты удаляли в вакуумной печи при температуре 120°C в течение около 20ч. Было получено 21г сополимера этилена и пропилена.

Пример 7. Сочетание $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-s-транс}(\eta^4\text{-1,4-транс-транс-дифенил-1,3-бутадиена})$ с диметиланилиний-тетраakis(пентафторфенил)боратом. В перчаточном боксе с инертной средой в 20мл толуола растворяют 0,043г (0,01ммоль) бис-циклопентадиенилцирконий-s-транс($\eta^4\text{-1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиена}$) после чего добавляют 0,078г (0,099ммоль) диметиланилиний-тетраakis(пентафторфенил)бората, используя 10мл толуола для вымывания твердых веществ в реакционную колбу. Через 1ч растворитель удаляют под пониженным давлением. Продукт промывают пентаном (3x10мл с высушиванием после заключительной промывки). Продукт выделяют в виде масла.

Пример 8. Электролитическое получение $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-s-транс}(\eta^4\text{-1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен})]$ -тетраakis(пентафторфенил)бората]. В перчаточный бокс, наполненный аргоном в качестве инертной среды, помещают стандартную водородную ячейку для электролиза, содержащую два электродных отсека, разделенных тонкой стеклообразной фриттой, рабочий электрод и противoeлектрод из платиновой сетки и серебряный электрод сравнения. Каждую половину ячейки наполняют 1,2-ди-фторбензоловым растворителем (5мл в рабочий отсек, 4мл в отсек противoeлектрода) и тетра-н.бутиламмоний-тетраakis(пентафторфенил)боратным фоновым электролитом (8ммоль). В рабочий отсек помещают комплекс бис(циклопентадиенил)Zr-s-транс($\eta^4\text{-1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиен}$) (0,017г). Для определения напряжения, используемого в процессе электролиза, используют развертку потенциала рабочего электрода. Раствор перемешивают, а потенциал повышают до первой волны окисления комплекса и регулируют для получения тока 1,5мА. Подачу потенциала прекращают при падении тока до 30% его первоначального значения после прохождения в общем количестве 3,3Кл. Это представляет преобразование на 72%. Затем с помощью пипетки отбирают раствор из рабочего отсека в круглодонную колбу и удаляют растворитель под вакуумом. Результирующий твердый продукт экстрагируют толуолом (2мл) и непосредственно подвергают реакции полимеризации в соответствии с примером 9.

Пример 9. Полимеризация с использованием катализатора согласно примеру 8. В двухлитровый, реактор смешения загружают требующееся количество смешанных алканов в качестве растворителя и 15г 1-октенowego сомономера. Водород добавляют в качестве регулятора молекулярной массы в результате расширения при перепаде давления 200кПа (25фунтов/кв.дюйм) из добавляющего бачка емкостью приблизительно 75ми, находящегося под давлением 3,1МПа (300фунтов/кв.дюйм). Реактор нагревают до температуры полимеризации и насыщают этиленом под давлением 3,4 МПа (500 фунтов/кв.дюйм). В бачок добавления катализатора помещают 5мкмоль катализатора согласно примеру 8, растворенного в толуоле, и инжектируют в реактор. Дают полимеризации протекать в течение требующегося времени с подачей этилена по мере необходимости под давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм). Через 15мин раствор удаляют из реактора и резко охлаждают изопропанолом. К раствору полимера добавляют антиокислитель на основе блокированного фенола. Результирующий твердый полимер этилена и 1-октена высушивают в вакуумной печи при температуре 120°C в течение около 20ч.

Пример 10. Полимеризация с использованием $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr-s-транс}(\eta^4\text{-1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиена})$ с алюмоксаном. В пятилитровый автоклавный реактор смешения загружают с помощью массового расходомера 1850г безводного гексана. Затем в реактор с помощью напорного цилиндра из нержавеющей стали добавляют, прежде чем нагреть его до температуры 80°C, раствор, содержащий 100мкмоль модифицированного триизопропилалюминием метилалюмаксана (препарат MMAO, предоставляемый фирмой "Экзо корпорейшен" (Akzo Corporation) в 10мл гексана. В этот момент времени избыточное давление в реакторе повышается до 70кПа (10фунтов/кв.дюйм) в результате добавления водорода, после чего вводится этилен в количестве, достаточном для доведения общего избыточного давления до 1,21МПа (175фунтов/кв.дюйм). Этилен подается в реактор непрерывно с помощью встроенного в линию регулятора подачи в соответствии с потребностью. В гексане суспендируют 12,5мкмоль диенового комплекса согласно примеру 1 и затем добавляют пульпу в реактор для инициирования полимеризации. Через 30мин подачу этилена прекращают, а реактор вентилируют и охлаждают. Результирующий полиэтилен фильтруют и высушивают в вакуумной печи при температуре 80°C в течение ночи.

Пример 11. Получение рац-[1,2-этандиилбис(1-инденил)]-цирконий-s-транс($\eta^4\text{-1,4-транс, транс-дифенил-1,3-бутадиена}$). В перчаточном боксе с инертной средой объединяли приблизительно в 90мл смешанных алканов 837мг (2ммоль) рац-[1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконийдихлорида и 413мг (2ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 1,6мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (4ммоль). Эта смесь сразу же становилась темно-красной. После перемешивания при температуре окружающей среды в течение 1/2ч смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 1/2ч. Раствор охлаждали и фильтровали через вспомогательное фильтрационное вещество марки Celite. Твердый остаток экстрагировали, используя в общем 100мл толуола. Экстракты фильтровали, а фильтраты объединяли. Фильтрат концентрировали до 20мл под пониженным давлением, а концентрат охлаждали до температуры 30°C. Красное твердое вещество собирали на стеклообразной фритте. Летучие компоненты удаляли из твердого вещества под пониженным давлением с получением 767мг красного кристаллического твердого вещества. Идентичность и чистоту соединения подтверждали с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^1H . $\Delta(\text{C}_6\text{D}_6)$, 7,55 (d, 8,8Гц, 2H), 7,2 (m), 7,3-6,8 (m, 4H), 6,76 (m, 2H), 6,60 (d, 8,5Гц, 2H), 5,23 (d, 3,3Гц, 2H), 3,35 (m, 2H), 3,01 (m, 4H) и 1,83ч. на миллион (m, 2H).

Пример 12. Сочетание кислоты Льюиса с рац-[1,2-этандиил-бис(1-инденил)]цирконий-s-транс($\eta^4\text{-1,4-}$

транс,транс-дифенил-1,3-бутадиеном). В перчаточном боксе с инертной средой 9мг /приблизительно 0,2ммоль/ рац-[бис-1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконий-с-транс(η^4 -1,4-транс.транс-дифенил-1,3-бутадиена) и 10мг (0,02ммоль) $B(C_6F_5)_3$ объединяют с 0,75мл бензола-d6 с получением однородного раствора, как устанавливается посредством анализа методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H . Растворенный продукт реакции пригоден для использования в качестве катализатора, полимеризации этилена в соответствии с методикой согласно примеру 10.

Пример 13. Получение бис(н.бутилциклопентадиенил)цирконий-с-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой в 90мл гексана объединяют 2,01ммоль (н.бутил- C_5H_4) $_2ZrCl_2$ и 22ммоль 2,3-диметил-1,3-бутадиена. К перемешиваемой пульпе добавляют 1,6мл 2,5М раствора н.бутиллития. Цвет медленно переходит в красный. После перемешивания в течение 1ч при комнатной температуре смесь нагревают с обратным холодильником в течение 1/2ч. Затем теплый раствор фильтруют, используя в качестве фильтрационного вещества диатомовую землю. Фильтрат концентрируют до 50мл и темно-красный результирующий фильтрат помещают в морозильную камеру (-25°C). Темные кристаллы собирают в результате фильтрации и высушивают при пониженном давлении, получая (н.бутил- C_5H_4) $_2Zr$ -с-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиен), что подтверждается посредством анализа методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H .

Пример 14. Сочетание кислоты Льюиса с бис(н.бутилциклопентадиенил)цирконий-с-цис(2,3-диметил-1,3-бутадиеном). В перчаточном боксе с инертной средой в 0,75мл бензола-d6 объединяют 0,0195ммоль (н.бутил- C_5H_4) $_2Zr(2,3$ -диметил-1,3-бутадиена) и 0,0195ммоль $B(C_6F_5)_3$ с получением однородного раствора. Преобразование в (н.бутил- C_5H_4) $_2Zr^+(CH_2CMe=CMeCH_2-B(C_6F_5)_3$ или эквивалентный η^3 -изомер устанавливается посредством анализа методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H . Результирующий продукт пригоден для использования в качестве катализатора для полимеризации этилена, как описано в примере 10.

Пример 15. Получение рац-[1,2-этандиилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконий-(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой приблизительно в 50мл толуола объединяли 106,6мг (0,17ммоль) рац-[1,2-этандиилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконийдихлорида и 35,1мг (0,17ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 0,14мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (0,35ммоль). После перемешивания при температуре около 25°C в течение 2ч смесь изменяла цвет из желтого в оранжевый. Смесь нагревали в толуоле (около 80°C) в течение 3ч, причем в течение этого времени она становилась темно-красной. Раствор охлаждали и фильтровали через фильтрационное средство марки Celite. Летучие компоненты удаляли из твердого вещества при пониженном давлении с получением красного твердого вещества. Последнее растворяли в 15мл смешанных алканов, которые затем удаляли под пониженным давлением. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H показала требующийся π -диеновый продукт, а также некоторое количества бутилированного материала. Твердый остаток растворяли в толуоле и нагревали с обратным холодильником в течение 5ч. Затем под пониженным давлением удаляли летучие компоненты, а остаток растворяли в небольшом количестве смешанных алканов (около 10мл) и результирующий раствор охлаждали до температуры -30°C. Твердое вещество выделяли в результате декантации раствора из твердого вещества и удаления остающихся летучих компонентов из твердого вещества под пониженным давлением. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H показала требующееся соединение рац-[1,2-этандиилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконий-(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиен) в качестве основного компонента, содержащего лиганд инденилового типа.

Пример 16. Получение тройных сополимеров этилена, пропилена и диена. В двухлитровый реактор периодического действия загружают 500мл смешанных алканов, 75мл 5-этилиден-1-норборнена и 500мл сжиженного пропилена. Реактор нагревают до температуры 60°C и насыщают этиленом под избыточным давлением 3,4МПа (500 фунтов/кв.дюйм). В сушильном шкафу с инертной средой объединяют 10ммоль 0,005М раствора рац-[1,2-этандиилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконий-(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) в толуоле и 10ммоль 0,005М раствора $B(C_6F_5)_3$ в толуоле и смесь вводят в реактор для инициирования полимеризации. Через 15мин реактор вентилируют и сливают раствор из реактора. Раствор полимера объединяют со 100мг антиокислителя, а летучие компоненты удаляют под пониженным давлением для выделения каучукоподобного тройного сополимера этилена, пропилена и этилиденнорборнена.

Пример 17. Получение сополимера этилена, пропилена и 7-метил-1,6-октадиена. По существу следуют методике согласно примеру 16, за исключением того, что вместо этилиденнорборнена используют 75мл 7-метил-1,6-октадиена. После удаления растворителя получают каучукоподобный тройной сополимер этилена, пропилена и 7-метил-1,6-октадиена.

Пример 18. Получение сополимера этилена, пропилена и пиперилена. По существу следует методике согласно примеру 16, за исключением того, что вместо этилиденнорборнена используют 75мл пиперилена (1,3-пентадиена). После удаления растворителя получают каучукоподобный тройной сополимер этилена, пропилена и пиперилена.

Пример 19. Получение изотактического полипропилена. В двухлитровый реактор загружают 500мл смешанных алканов и 500мл сжиженного пропилена. В реактор добавляют этилен (10ммоль). Реактор нагревают до температуры 60°C и медленно добавляют для контроля экзотермической полимеризации 10ммоль сочетания рац-1,2-[бис-(1-инденил)этандиил]цирконий-с-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) с $B(C_6F_5)_3$ согласно примеру 12 (0,005М раствор в толуоле). По истечении 15мин полимеризации при температуре 60°C реактор вентилируют и содержимое реактора удаляют. Растворитель удаляют под вакуумом и выделяют кристаллический, твердый изотактический полипропилен.

Пример 20. Получение 2,2-пропандиил(циклопентадиенил-9-флуоренил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой объединяют в 500мл толуола 5г 2,2-пропандиол(циклопентадиенил-9-флуоренил)цирконийдихлорида (11,56ммоль) и 0,95г (2,3-диметил-1,3-бутадиена) (11,56ммоль) (предоставляется фирмой "Боулдер Сайентифик инк." (Boulder Scientific Inc.). Эту смесь перемешивают и добавляют 9,3мл 2,5М раствора н.бутиллития. После перемешивания в течение 2ч

при комнатной температуре смесь фильтруют посредством фриттованной воронки. Во фриттованную воронку добавляют толуол и экстрагируют твердые вещества. Общий объем фильтрата концентрируют под пониженным давлением для получения продукта в неочищенном виде. Неочищенный продукт может быть очищен в результате перекристаллизации для получения продукта более высокой чистоты.

Пример 21. Получение синдиотактического полипропилена. В двухлитровый реактор загружают 500мл смешанных алканов и 500мл сжиженного пропилена. В реактор добавляют небольшое количество этилена (0,001мас.% от количества пропилена). Реактор нагревают до температуры 60°C. В сушильном шкафу с инертной средой объединяют 10мкмоль 2,2-пропан-диил(циклопентадиенил-9-флуоренил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиена) (0,005М раствор в толуоле) с 10мкмоль $B(C_6F_5)_3$ (0,005М раствор в толуоле). Эту смесь медленно добавляют в реактор для контроля экзотермической полимеризации. По истечении 15мин полимеризации при температуре 60°C реактор вентилируют и удаляют содержимое реактора. Растворитель удаляют под вакуумом и выделяют кристаллический, твердый синдиотактический полипропилен.

Пример 22. Получение синдиотактического полипропилена. По существу следуют методике согласно примеру 21, за исключением того, что в реактор не добавляют этилен и каталитическая смесь представляет собой сочетание 10мкмоль 2,2-пропан-диил(циклопентадиенил-9-флуоренил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиена) (0,005М раствор в толуоле) с 10мкмоль метилалюмоксана (MAO) (1М раствор в толуоле). Эту смесь медленно добавляют в реактор для контроля экзотермической полимеризации. По истечении 15мин полимеризации при температуре 60°C реактор вентилируют и содержимое реактора удаляют. Растворитель удаляют при пониженном давлении и выделяют кристаллический, твердый синдиотактический полипропилен.

Пример 23. Приготовление катализаторов на подложке.

А. Приготовление подложки. Высушенный кремнезем (2,5г, Davison 948, сушка при температуре 800°C) суспандируют с 10мл 1М раствора метилалюмоксана (MAO, 1М раствор в толуоле) и смесь перемешивают в течение 30мин. Пульпу фильтруют и промывают пятикратно порциями пентана по 10мл. Промытую пульпу высушивают под вакуумом.

Б. Приготовление катализатора на подложке. Бис(н.бутил-циклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиен) получают аналогично бис(циклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиену) (пример 1). В колбу емкостью 100мл загружают 0,5г бис(н.бутилциклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) (1,17ммоль). Добавляют раствор MAO (50мл 1М раствора в толуоле). Раствор перемешивают в течение 5мин, после чего добавляют 2,5г обработанного кремнезема, приготовленного согласно приведенному выше п. А. Смесь перемешивают в течение 5мин и катализатор на подложке получают в результате удаления, толуола под вакуумом.

Пример 24. Полимеризация под высоким давлением. Используется стальной автоклав емкостью 1000мл с мешалкой, оснащенный для выполнения полимеризаций Циглера под давлением до 250МПа и при температуре до 300°C. Реакционная система оснащается термопарой и датчиком давления для непрерывного измерения температуры и давления, а также устройством для подачи очищенного этилена, азота, водорода и 1-бутена. Реактор оснащается также устройством для непрерывного ввода измеряемого количества раствора катализатора и оборудованием для быстрой вентилиации и резкого охлаждения реактора и для сбора полимерного продукта. Катализатор получают в сушильном шкафу с инертной средой, объединяя 564мг бис(н.бутилциклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) с 1л 0,8М раствора MAO в 10л толуола. Этот раствор катализатора непрерывно подают в реактор по скорости, необходимой для поддержания в реакторе температуры 180°C. В процессе выполнения опыта этилен и 1-гексен подают в реактор под общим давлением 100МПа при массовом расходе 50кг/ч. Содержимое реактора перемешивают с частотой 1000мин. Получают твердый сополимер этилена и 1-гексена.

Пример 25. Полимеризация под высоким давлением. Повторяют методику согласно примеру 24, за исключением того, что MAO не используется, а катализатор получают в результате одновременного добавления к потоку подаваемого 1-гексена непосредственно перед реактором эквимоллярных количеств 0,005М растворов бис(н.бутилциклопентадиенил)цирконий-*s*-транс(η^4 -1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена/и $B(C_6F_5)_3$). Получают твердый сополимер этилена и 1-гексена.

Пример 26. Получение рац-[1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконий-*s*-транс(η^4 -транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) из смеси рац- и мезо[1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконийдихлоридов. В перчаточном боксе с инертной средой приблизительно в 70мл смешанных алканов объединяли 418,5мг (1ммоль) (1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконийдихлорида (95% рац-конфигурации и 5% мезо-конфигурации согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H) и 207мг (1ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 0,8мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (2ммоль). Эта смесь сразу же становилась темно-красной. После перемешивания при температуре около 25°C в течение 1/2ч смесь нагревали с обратным холодильником в течение 3ч. Раствор охлаждали и фильтровали через фильтрационное средство марки Celite, а фильтрат смешанных алканов отстаивали. Твердый остаток дважды экстрагировали толуолом в количестве 30мл, экстракты фильтровали и фильтраты объединяли. Фильтрат концентрировали до 15мл под пониженным давлением и концентрат охлаждали до температуры -30°C. Красное твердое вещество собирали на стеклообразной фритте. Летучие компоненты удаляли из твердого вещества под пониженным давлением, получая 200мг красного кристаллического твердого вещества. Идентичность и чистоту этого соединения подтверждали, используя спектроскопию ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H , причем было установлено, что оно не содержит мезоизомера. Фильтрат толуола объединяли с фильтратом смешанных алканов и удаляли летучие компоненты под пониженным давлением. Твердое вещество кратковременно промывали пентаном при температуре -30°C. В результате высушивания под пониженным давлением был получен красный порошок. Анализ методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер 1H показал, что продукт представлял собой рац-[1,2-этандиилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-

дифенил-1,3-бутадиен), загрязненный некоторым количеством свободного диена, но без мезопродукта.

Пример 27. Получение рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]цирконийдихлорида из рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и HCl. Приготавливали концентрированный раствор в C₆D₆ рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и получали спектр ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H. К этому темно-красному раствору добавляли 0,1мл 12М водного раствора HCl. Смесь быстро становилась ярко-желтой и на стенках пробирки образовывались желтые микрокристаллы. Анализ методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H показал, что образец представлял собой рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]цирконийдихлорид без мезоизомера. Растворитель декантировали из желтых кристаллов, которые затем промывали с использованием 0,75мл CDCl₃, который затем также декантировали из остального твердого вещества. К твердому веществу добавляли C₆D₆ и получали спектр ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H. Этот спектр показал, что данный материал представляет собой рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]цирконийдихлорид при отсутствии большинства органических фрагментов.

Пример 28. Получение рац-[1,2-этандилбис(1-тетрагидроинденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой примерно в 35мл смешанных алканов объединяли 213мг (0,5ммоль) рац-[1,2-этандилбис(1-тетрагидроинденил)]цирконийдихлорида и 103мг (0,5ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 0,4мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (1ммоль). Эта смесь постепенно становилась темно-красной. После перемешивания при температуре около 25°C в течение 1/2ч смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1/2ч. Раствор охлаждали и фильтровали через фильтрационное средство марки Celite. Остаток трижды промывали с использованием в каждом случае 10мл смешанных алканов. Твердый остаток экстрагировали толуолом (пятикратно с использованием в каждом случае 12мл), экстракты фильтровали и фильтраты объединяли. Летучие компоненты удаляли из фильтрата под пониженным давлением, получая 98мг красного кристаллического твердого вещества. Идентичность и чистоту соединения подтверждали, используя спектроскопию ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H. Δ(C₆D₆), 7,50 (d, 7,7Гц, 4H), 7,29 (m, 4H), 7,02 (t, 7,4Гц, 1H), 4,70 (d, 3Гц, 2H), 4,26 (d, 3Гц, 2H), 3,57 (m, 2H), 3,15 (m, 2H), 2,8 (m, 2H), 2,5 (m), 2,0 (m), 1,8 (m) и 1,4ч. на миллион (m).

Пример 29. Получение рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]гафний(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой примерно в 70мл смешанных алканов объединяли 505,7мг (1ммоль) рац-[1,2-этандилбис(1-инденил)]гафнийдихлорида и 206,3мг (1ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 0,8мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (2ммоль). Эта смесь постепенно становилась темно-оранжевой. После перемешивания при температуре около 25°C в течение 5ч смесь фильтровали через фильтрационное средство марки Celite и фильтрат концентрировали при пониженном давлении в оранжевый порошок. Анализ методом ядерного магнитного резонанса в C₆D₆ и использованием ядер ¹H показал, что это твердое вещество представляет собой смесь дибутилгафниевого комплекса и свободного диена. Твердое вещество растворяли в 50мл толуола и нагревали с обратным холодильником в течение 2ч, причем в течение этого времени раствор становился темно-красным. Летучие компоненты удаляли под пониженным давлением. Твердый остаток промывали смешанными алканами. Твердое вещество высушивали под пониженным давлением, получая 217мг красного порошка. Этот продукт идентифицировали, используя спектроскопию ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H, причем Δ(C₆D₆), 7,50 (d, 9,6Гц, 2H), 7,28 (m), 7,19, 6,98 (m), 6,74 (m), 6,60 (d, 8,5Гц), 5,17 (d, 3Гц, 2H), 4,68 (d, 3Гц, 2H), 3,36 (m, 2H), 2,96 (m) и 1,70ч. на миллион (m, 2H).

Пример 30. Получение [2,2-пропандиил(1-флуоренил)(циклопентадиенил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена). В перчаточном боксе с инертной средой примерно в 60мл толуола объединяли 433мг (1ммоль) [2,2-пропандиил(1-флуоренил)(циклопентадиенил)]цирконийдихлорида (предварительно перекристаллизованного из кипящего толуола) и 206мг (1ммоль) транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена. К этой смеси добавляли 0,8мл 2,5М раствора бутиллития в смешанных алканах (2ммоль). Эта смесь сразу же становилась темно-красной. После перемешивания при температуре окружающей среды в течение 1/2ч смесь фильтровали через фильтрационное средство марки Celite. Фильтрат концентрировали до 15мл при пониженном давлении и охлаждали до температуры -30°C. Кристаллическое темно-пурпуровое твердое вещество собирали на стеклообразной фритте и однократно промывали холодными смешанными алканами, получая 226мг твердого вещества. Идентичность и чистоту соединения подтверждали, используя спектроскопию ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ¹H. Δ(C₆D₆), 7,4 (d), 7,25 (m), 7,0 (m), 6,85 (m), 6,6 (d), 6,55 (m), 5,6 (s), 5,1 (s), 4,3 (m), 1,6 (s) и 1,2ч. на миллион (m).

Примеры 31-44 методик полимеризации в растворе в реакторе периодического действия. Все растворители и жидкие мономеры барботируются азотом и вместе с любыми используемыми газами пропускаются перед применением через активированный оксид алюминия. В двухлитровый реактор загружают в качестве растворителя смешанные алканы и необязательно в качестве сомономера 1-октен или стирол. Пропиленовый мономер в случае его использования измеряют с помощью газового расходомера марки MicroMotion, который определяет общую подачу мономера. Водород в случае необходимости добавляется из добавляющего бачка емкостью 75мл в результате расширения под действием перепада избыточного давления в пределах от 2070кПа (300фунтов/кв.дюйм) до более низкого давления, обычно 1890кПа (275фунтов/кв.дюйм). Затем, используя расходомер, добавляют загружаемые количества этилена. Если этиленовый мономер используется по мере потребности, содержание реактора сначала нагревают до температуры полимеризации с точностью в пределах 5°C и насыщают этиленом обычно при избыточном давлении 3450кПа (500фунтов/кв.дюйм). Катализатор и сокатализатор объединяют в толуоле и помещают в бачок добавления катализатора. Когда содержимое реактора находится при требуемой температуре опыта, инициируют полимеризацию в результате инъектирования раствора катализатора в содержимое реактора. Температуру полимеризации поддерживают в результате внешнего резистивного нагревания и внутреннего охлаждения в течение требуемого времени опыта. Если этилен подается по мере потребности, избыточное давление

поддерживают на уровне 3450кПа (500фунтов/кв.дюйм). В случае необходимости дополнительный раствор катализатора и сокатализатора добавляют к содержимому реактора описанным выше образом. По истечении требуемого времени опыта содержимое реактора удаляют и объединяют с раствором антиокислителя на основе блокированного фенола. Полимер выделяют в результате удаления летучих компонентов из реакционной смеси в вакуумной печи при температуре в пределах 120-130°C в течение около 20ч.

Пример 31. Получение изотактического полипропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$. Следовали общей методике, используя 719г смешанных алканов, водород при перепаде давления 170кПа (26фунтов/кв.дюйм) и 200г пропиленового мономера при температуре 70°C и продолжительности полимеризации 60мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 2мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 2мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Выход изотактического полипропилена составил 181,5г (74% m-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Пример 32. Получение изотактического полипропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$ с этиленом. По существу повторяли условия полимеризации согласно примеру 31, за исключением того, что вместо водорода вначале добавили к содержимому реактора небольшое количество этилена. В качестве ингредиентов применяли 723г растворителя, 3г этилена и 200г пропиленового мономера при температуре полимеризации 70°C и продолжительности опыта 30мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 2 мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 2мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Было получено 94,2г изотактического сополимера полипропилена и этилена (73% m-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Пример 33. Получение изотактического полипропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и N,N -диметиланилинийтетракис(пентафторфенил)бората $[Me_2NPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. Следовали общей методике, используя 715г смешанных алканов, водород при перепаде давления 170кПа (25 фунтов/кв.дюйм) и 200г пропиленового мономера при температуре полимеризации 70°C и продолжительности полимеризации 67мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 4мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 4мкмоль $[Me_2NPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. Было получено 164,8г кристаллического полипропилена.

Пример 34. Получение сополимера этилена и пропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-тетрагидроинденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$. Следовали общей методике, используя 840г смешанных алканов, водород при перепаде давления 220кПа (32фунта/кв.дюйм), 75г пропиленового мономера и этилен по мере потребности под избыточным давлением 3450кПа (500фунтов/кв.дюйм) при температуре 130°C и продолжительности опыта 15мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 3мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-тетрагидроинденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 3мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Было получено 19,6г сополимера этилена и пропилена.

Пример 35. Получение изотактического полипропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$ с водородом. Следовали общей методике /за исключением указываемого ниже/, используя 723г растворителя, водород при перепаде давления 690кПа (100фунтов/кв.дюйм) и 201г пропиленового мономера при температуре 70°C и продолжительности полимеризации 30мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 2мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-(2-метил-4-фенил)инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 2мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Нижний клапан реактора был закрыт, и содержимое реактора нельзя было удалить из последнего непосредственно после полимеризации. Реактор был провентилирован. Затем в реакторе было создано давление газообразным азотом до 2,8МПа (400фунтов/кв.дюйм), и он был провентилирован. Это повторяли еще дважды для удаления непрореагировавшего пропиленового мономера. Затем содержимое реактора быстро нагревали до температуры 160°C и удаляли в виде раствора. Было получено 107,2г изотактического полипропилена (57% m-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Пример 36. Получение сополимера этилена и пропилена с использованием [2,2-пропандиил(9-флуоренил)циклопентадиенил]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$. Следовали общей методике, используя 719г смешанных алканов, водород при перепаде давления 170кПа (25фунтов/кв.дюйм), 200г пропиленового мономера и 26г этиленового мономера при температуре 70°C и продолжительности полимеризации 30мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 10мкмоль [2,2-пропандиил(1-флуоренил)циклопентадиенил]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 10мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Было получено 69,4г аморфного сополимера этилена и пропилена.

Пример 37. Получение синдиотактического полипропилена с использованием [2,2-пропандиил(1-флуоренил)циклопентадиенил]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и метилалюмоксана /MAO/. Следовали общей методике, используя 719г смешанных алканов, водород при перепаде давления 170кПа (25фунтов/кв.дюйм), 200г пропиленового мономера и 26г этиленового мономера при температуре 70°C и продолжительности опыта 30мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 10мкмоль [2,2-пропандиил(1-флуоренил)циклопентадиенил]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 10мкмоль 10%-ного MAO. Было получено 35г синдиотактического полипропилена (74,7% г-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Пример 38. Получение изотактического полипропилена с использованием рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]гафний(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и $B(C_6F_5)_3$. Следовали общей методике, используя 715г, смешанных алканов, водород при перепаде давления 170кПа (25фунтов/кв.дюйм) и 200г пропиленового мономера при температуре 70°C и продолжительности полимеризации 60мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 5мкмоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]гафний(транс,транс-1,4-дифенил-1,3-бутадиена) и 5мкмоль $B(C_6F_5)_3$. Было получено 60,7г

изотактического полипропилена (83% m-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Описание газофазного реактора. Газофазные реакции протекали в шестилитровом газофазном реакторе с псевдооживленным слоем, имеющем цилиндрическую зону псевдооживления диаметром 101,6мм (4 дюйма) и длиной 762мм (30 дюймов) и зону снижения скорости диаметром 203,2мм (8 дюймов) и длиной 254мм (10 дюймов), которые соединены переходной секцией с конусообразными стенками. Мономеры, водород и азот вводятся в нижнюю часть реактора, где они проходят через газораспределительную тарелку. Поток газа обычно в два-восемь раз превышает минимальную скорость псевдооживления твердых частиц. Большинство взвешенных твердых веществ выделяется в зоне снижения скорости. Газы-реагенты выводятся из верхней части зоны псевдооживления и пропускаются через пылевой фильтр для удаления любых частиц. Затем газы пропускаются через газовый вспомогательный насос. Конденсация летучих компонентов не используется. В процессе реакции полимер накапливается в реакторе. Полимер выводят из реактора в регенерационный резервуар, открыв клапан, расположенный в нижней части зоны псевдооживления. Резервуар регенерации полимера находится, под меньшим давлением, чем реактор.

Пример 39. Получение сополимера этилена и 1-бутена в условиях газофазной полимеризации. Катализатор приготавливали в результате пропитывания раствором в толуоле 2ммоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенил-бутадиена) и 6ммоль $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 0,1г кремнезема Davison 948 (предоставляемого фирмой "Дейвисон Кемикел компани" (Davison Chemical Company), обработанного с использованием 1г триэтилалюминия на 1г кремнезема. В реактор загружали этилен под давлением 1650кПа (240фунтов/кв.дюйм), 1-бутен под давлением 37кПа (5,4фунта/кв.дюйм), водород под давлением 9кПа (1,3фунта/кв.дюйм) и азот под давлением 370кПа (53фунта/кв.дюйм). Температуру реактора устанавливали на уровне 72°C и инжестировали катализатор. При инжестировании катализатора было зарегистрировано повышение температуры на 6°C. Температуру приводили к уровню 74°C в течение 3мин, и в процессе проведения опыта температура оставалась на постоянном уровне 74°C. Через 39мин работы реактора было регенерировано 14,3г свободнотекущего полимерного порошка.

Пример 40. Получение сополимера этилена и пропилена с сегментами изотактического пропилена. Катализатор приготавливали в результате пропитывания раствором в толуоле 2ммоль рац-[1,2-этандинилбис(1-инденил)]цирконий(транс,транс-1,4-дифенилбутадиена) и 6ммоль $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 0,1г кремнезема Davison 948 (предоставляемого фирмой "Дейвисон Кемикел компани"), обработанного с использованием 1г триэтилалюминия на 1г кремнезема. В реактор загружали пропилен под давлением 650кПа (95фунтов/кв.дюйм), этилен под давлением около 20кПа (3фунта/кв.дюйм), водород под давлением 10кПа (1,5фунта/кв.дюйм) и азот под давлением 290кПа (42фунта/кв.дюйм). Температуру реактора устанавливали на уровне 70°C и инжестировали катализатор. Во время полимеризации температура оставалась на постоянном уровне 70°C. Через 60мин было регенерировано 4,6г свободнотекущего порошка сополимера изотактического пропилена и этилена (71% m-пентады согласно анализу методом ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^{13}C).

Пример 41. Получение рац-[1,2-этандинил(бис-(1-инденил)]цирконий(η^4 -1-фенил-1,3-пентадиена) В перчаточном боксе с инертной средой 0,896г (2,24ммоль) рац-1,2-этандинил[бис-(1-инденил)]цирконийдихлорида (в 50мл толуола) объединяли 0,309г 1-фенил-1,3-пентадиена (2,14ммоль), после чего добавляли 1,8мл н.бутиллития (4,5ммоль, в гексане). Цвет реакционной смеси быстро становился красным. Реакционную смесь перемешивали при температуре около 25°C в течение 30мин, после чего нагревали с обратным холодильником в течение 2ч. и затем продолжали перемешивание при температуре около 25°C в течение 18ч. Продукт собирали в результате фильтрации, концентрирования фильтрата приблизительно до 30мл и охлаждения фильтрата до температуры приблизительно -34°C в течение около 18ч. После декантирования маточного раствора и высушивания продукта при пониженном давлении было выделено в виде темно-красных микрокристаллов 0,225г (21,4%) перекристаллизованного продукта. Этот продукт был идентифицирован с помощью спектра ядерного магнитного резонанса с использованием ядер ^1H в качестве рац-1,2-этандинил[бис-(1-инденил)]цирконий-(η^4 -1-фенил-1,3-пентадиена).

Пример 42. Полимеризация изотактического полипропилена в реакторе периодического действия с использованием рац-[бис-1,1'-(η^5 -инденил)-1,2-этандинил]цирконий(η^4 -1-фенил-1,3-пентадиена) и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с водородом. Следовали общей методике полимеризации, используя 734г растворителя, водород при перепаде давления 180кПа (26фунтов/кв.дюйм) и 200г пропиленового мономера при температуре реакции 70°C и продолжительности опыта 30мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 4ммоль рац-[бис-1,1'-(η^5 -инденил)-1,2-этандинил]цирконий(η^4 -1-фенил-1,3-пентадиена) и 4ммоль $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Было получено 82г кристаллического полипропилена.

Пример 43. Полимеризация этилена и стирола в реакторе периодического действия с использованием рац-[1,2-этандинил-бис-(1-инденил)]цирконий(η^4 -s-транс-1,4-транс,транс-дифенил 1,3-бутадиена) и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с водородом. Следовали общей методике полимеризации, используя 365г растворителя, водород при перепаде давления 350кПа (51фунт/кв.дюйм), 458г стиролового мономера при температуре 70°C, подаче этилена под избыточным давлением 1,4МПа (200фунтов/кв.дюйм) по мере необходимости и продолжительности опыта 15мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 4ммоль рац-1,2-этандинил[бис-(1-инденил)]цирконий(η^4 -s-транс-1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) и 4ммоль $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Было выделено 19,8г сополимера этилена и стирола.

Пример 44. Полимеризация этилена и 1-октена в реакторе периодического действия с использованием рац-[1,2-этандинил-бис-(2-метил-4-фенил-1-инденил)]цирконий(η^4 -s-транс-1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) и $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ с водородом. Следовали общей методике, используя 741г растворителя, водород при перепаде давления 180кПа (26фунтов/кв.дюйм), 129г 1-октенового мономера при температуре 140°C, подаче этилена под избыточным давлением 3,4МПа (500фунтов/кв.дюйм) по мере необходимости и продолжительности опыта 15мин. Катализатор приготавливали в результате объединения в толуоле 1ммоль рац-[1,2-этандинилбис-(2-метил-4-фенил-1-инденил)]цирконий(η^4 -s-транс-1,4-транс,транс-дифенил-1,3-бутадиена) и 1ммоль $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Было выделено 13,1г сополимера этилена и 1-октена.