



(51) МПК
C08F 4/44 (2006.01)
C08F 4/14 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 136/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008151974/04, 26.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.12.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 31.12.2007 US 61/017,855

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2010 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 2005/0131174 A1, 16.06.2005. US
 2005/0038215 A1, 17.02.2005. RU 2304151 C2,
 10.08.2007. WO 2007066651 A1, 14.06.2007

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ЛУО, Стивен (US),
 МакКОЛИ Кевин (US),
 ПОУЛТОН Джейсон Т (US)

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ОБЪЕМЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу полимеризации в объеме для получения полидиенов. Описан способ получения полидиена, который включает стадию (i) объединения (a) сопряженного диенового мономера, (b) органофосфата лантаноида, (c) алкилирующего агента и (d) хлорсодержащего соединения при мольном соотношении алкилирующего агента и органофосфата лантаноида от 2:1 до 500:1, мольном соотношении хлорсодержащего соединения и органофосфата лантаноида от 0,5:1 до 20:1, и количестве органофосфата лантаноида от 0,001 до 10 ммоль на 100 г сопряженного

диенового мономера, где на упомянутой стадии (i) образуется полимеризационная смесь, которая включает менее чем 20 мас.% растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси и (ii) осуществления полимеризации сопряженного диенового мономера с образованием полидиена, имеющего по меньшей мере 98% цис-1,4 звеньев и молекулярно-массовое распределение менее 2,2. Технический результат - получение полидиена, характеризующегося комбинацией высокого уровня содержания цис-1,4-звеньев и узкого молекулярно-массового распределения. 7 з.п. ф-лы, 3 табл., 13 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 4/44 (2006.01)*C08F 4/14* (2006.01)*C08F 36/04* (2006.01)*C08F 136/04* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008151974/04, 26.12.2008**(24) Effective date for property rights:
26.12.2008

Priority:

(30) Convention priority:
31.12.2007 US 61/017,855(43) Application published: **10.07.2010 Bull. № 19**(45) Date of publication: **20.05.2014 Bull. № 14**

Mail address:

103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

**LUO,Stiven (US),
MakKOLI Kevin (US),
POULTON Dzhejson T (US)**

(73) Proprietor(s):

BRIDZhSTOUN KORPOREJShN (JP)**(54) METHOD OF OBTAINING POLYDIENES BY POLYMERISATION IN VOLUME**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to method of polymerisation in volume for obtaining polydienes. Described is method of obtaining polydiene, which includes stage (i) of combining (a) conjugated diene monomer, (b) lanthanide organophosphate, (c) alkylating agent and (d) chlorine-containing compound with molar ratio of alkylating agent and lanthanide organophosphate from 2:1 to 500:1, molar ratio of chlorine-containing compound and lanthanide organophosphate from 0.5:1 to 20:1, and amount of lanthanide organophosphate from 0.001 to 10 mmol

per 100 g of conjugated diene monomer, where polymerisation mixture, which includes less than 20 wt % of solvent calculated per the total weight of polymerisation mixture is formed at said stage (i) and (ii) realisation of polymerisation of conjugated diene monomer with formation of polydiene, which has at least 98% of cis-1,4 links and molecular-weight distribution less than 2.2.

EFFECT: obtaining polydiene, characterised by combination of high level of content of cis-1,4-links and narrow molecular-weight distribution.

8 cl, 3 tbl, 13 ex

Область техники

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к способу полимеризации в объеме для получения полидиенов, характеризующихся комбинацией высокого уровня содержания цис-1,4-соединительных звеньев и узкого молекулярно-массового распределения. Другие варианты реализации относятся к каталитическим композициям, используемым в данных способах.

Уровень техники

Полидиены можно получать в результате проведения полимеризации в растворе, когда сопряженный диеновый мономер полимеризуют в инертных растворителе или разбавителе. Растворитель используется для сольubilизации реагентов и продуктов, для исполнения функции носителя для реагентов и продукта, для переноса теплоты полимеризации и для сдерживания скорости полимеризации. Растворитель также обеспечивает достижение большей легкости перемешивания и переноса полимеризационной смеси (также называемой клеем), поскольку вязкость клея уменьшается благодаря присутствию растворителя. Тем не менее, присутствие растворителя создает несколько трудностей. Растворитель необходимо отделить от полимера, а после этого отправить на рецикл для повторного использования или в противном случае утилизировать в качестве отхода. Затраты на извлечение и отправление растворителя на рецикл вносят значительный вклад в стоимость получаемого полимера, и всегда существует опасность того, что после очистки растворитель, отправляемый на рецикл, все еще может содержать некоторые примеси, которые будут отравлять катализатор полимеризации. В дополнение к этому некоторые растворители, такие как ароматические углеводороды, могут приводить к возникновению проблем с точки зрения экологии. Кроме того, в случае появления трудностей с удалением растворителя, негативное воздействие может быть оказано на степень чистоты полимерного продукта.

Полидиены также можно получать и в результате проведения полимеризации в объеме (также называемой и полимеризацией в массе), когда сопряженный диеновый мономер полимеризуют в отсутствие или по существу в отсутствие какого-либо растворителя, и в результате сам мономер будет исполнять функцию разбавителя. Поскольку полимеризация в объеме протекает по существу в отсутствие растворителя, существует меньшая опасность загрязнения, а отделение продукта упрощается. Полимеризация в объеме дает несколько экономических преимуществ, включающих пониженные капиталовложения в новую производственную мощность, уменьшенные затраты энергии при ее функционировании и меньшее количество персонала для ее эксплуатации. Отсутствие растворителя также обеспечивает преимущества и с точки зрения экологии, заключающихся в уменьшении выбросов и загрязнения окружающей среды сточными водами.

Своей пригодностью для использования при получении из сопряженных диенов полимеров, характеризующихся высоким содержанием цис-1,4-соединительных звеньев, известны каталитические системы на основе лантаноидов, которые содержат соединение лантаноида, алкилирующего агента и источник галогена. Тем не менее, при использовании каталитических систем на основе лантаноидов для полимеризации в объеме сопряженных диенов данные системы в общем случае приводят к получению цис-1,4-полидиенов, характеризующихся молекулярно-массовым распределением, большим, чем 2,5.

Как известно, цис-1,4-полидиены, характеризующиеся суженным молекулярно-массовым распределением, отличаются пониженным гистерезисом. Также известно и

то, что цис-1,4-полидиены, характеризующиеся повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев, обладают улучшенной способностью подвергаться деформационно-индуцированной кристаллизации и, таким образом, обладают превосходными физическими свойствами, такими как повышенный предел прочности при растяжении и повышенная стойкость к истиранию. Поэтому желательно разработать способ получения цис-1,4-полидиенов, характеризующихся повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев и суженным молекулярно-массовым распределением.

Были описаны предварительно получаемые катализаторы на основе лантаноидов. Данные катализаторы получали в результате перемешивания (а) сопряженного диенового мономера, (b) соли, полученной из органической фосфорной кислоты и редкоземельного металла, (с) производного триалкилалюминия или диалкилалюминийгидрида и (d) алкилалюминийгалогенида с последующим старением смеси в течение определенного периода времени перед введением предварительно получаемого катализатора в контакт с сопряженным диеновым мономером, который необходимо подвергнуть полимеризации. Однако, предварительно получаемые катализаторы менее удобны для использования в коммерческом способе получения, поскольку получение, старение и хранение предварительно получаемых катализаторов в дополнение к полимеризационной емкости требует наличия и отдельной реакционной емкости. В дополнение к этому, активность, селективность и другие эксплуатационные характеристики предварительно получаемых катализаторов могут претерпевать изменение во время старения и хранения, что создает трудности при контроле технологического процесса полимеризации и получении желательных свойств полимера. По этим причинам зачастую выгодно использовать катализатор, который получают «in situ».

Раскрытие изобретения

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения предлагают способ получения полидиена, который включает стадию полимеризации сопряженного диенового мономера с использованием каталитической системы на основе лантаноида, включающей комбинацию или продукт реакции: (а) соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, (b) алкилирующего агента и (с) хлорсодержащего соединения, где упомянутая стадия полимеризации протекает в полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси.

Другие варианты реализации предлагают способ получения полидиена, который включает стадию объединения (а) сопряженного диенового мономера, (b) соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, (с) алкилирующего агента и (d) хлорсодержащего соединения, где упомянутая стадия объединения приводит к получению полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси.

Другие варианты реализации предлагают каталитическую систему, полученную по способу, включающему стадии (i) объединения соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, с кислотой Льюиса и растворителем или мономером для получения раствора, включающего соединение лантаноида; и (ii) объединения раствора, включающего соединение лантаноида, с алкилирующим агентом и хлорсодержащим соединением.

Другие варианты реализации предлагают цис-1,4-полидиен, полученный по способу, включающему стадию объединения (а) сопряженного диенового мономера, (b) соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, (c) алкилирующего агента и (d) хлорсодержащего соединения, где упомянутая стадия объединения приводит к получению полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси.

Другие варианты реализации предлагают способ получения полидиена, который включает стадии (i) подачи полимеризуемого мономера; (ii) введения в полимеризуемый мономер соединения лантаноида, где соединение лантаноида выбирают из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, где упомянутая стадия введения соединения лантаноида необязательно может включать введение алкилирующего агента, кислоты Льюиса, дополнительного полимеризуемого мономера или комбинации из двух и более соединений, выбираемых из алкилирующего агента, кислоты Льюиса и дополнительного мономера, где количество соединения лантаноида составляет менее чем 10 ммоль на 100 граммов совокупного полимеризуемого мономера, и где молярное соотношение между кислотой Льюиса, в случае введения таковой, и соединением лантаноида составляет менее чем 0,25:1; (iii) введения, независимо от упомянутой стадии (ii), в полимеризуемый мономер хлорсодержащего соединения и необязательно алкилирующего агента, где молярное соотношение между хлорсодержащим соединением, вводимым на стадии (iii), и соединением лантаноида, вводимым на стадии (ii), составляет, по меньшей мере, 0,5:1; и (iv) необязательного введения, независимо от упомянутых стадий (ii) и (iii), в полимеризуемый мономер алкилирующего агента при условии, что алкилирующий агент в полимеризуемый мономер вводят, по меньшей мере, на одной из упомянутых стадий (ii), (iii) и (iv); где упомянутые стадии (i), (ii), (iii) и (iv) приводят к получению полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси.

Наилучший способ осуществления изобретения

В соответствии с одним или несколькими вариантами реализации настоящего изобретения полидиены получают в результате полимеризации сопряженного диенового мономера по способу полимеризации в объеме с использованием каталитической системы на основе лантаноида, которая включает комбинацию или продукт реакции (а) соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органофосфатов лантаноидов, органофосфонатов лантаноидов и органофосфинатов лантаноидов, (b) алкилирующего агента и (c) хлорсодержащего соединения. В одном или нескольких вариантах реализации каталитическую систему на основе лантаноида получают «in situ» в полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) органического растворителя при расчете на совокупную массу мономера, органического растворителя и получающегося в результате полимера. Полидиены, полученные по одному или нескольким вариантам реализации данного изобретения, характеризуются высоким содержанием цис-1,4-соединительных звеньев и узким молекулярно-массовым распределением.

В одном или нескольких вариантах реализации, в которых соединение лантаноида и/или алкилирующий агент включают один или несколько лабильных атомов хлора, каталитическая система не обязательно должна включать отдельное хлорсодержащее соединение; например, катализатор может просто включать хлорированное производное

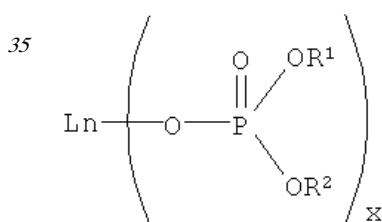
органодифосфата лантаноида и алкилирующего агента. В определенных вариантах реализации алкилирующий агент может включать как алюмооксид, так и, по меньшей мере, одно другое алюминийорганическое соединение. В одном из вариантов реализации, в котором алкилирующий агент включает производное алюминийорганического гидрида, хлорсодержащим соединением может являться производное хлорида олова, как это описывается в патенте США №7008899, который включен в настоящее описание в качестве ссылки. В данных или других вариантах реализации в дополнение к ингредиентам или компонентам, указанным ранее, могут быть использованы и другие металлоорганические соединения, основания Льюиса и/или модификаторы катализатора. Например, в одном из вариантов реализации в качестве регулятора степени полимеризации может быть использовано никельсодержащее соединение, как это описывается в патенте США №6699813, который включен в настоящее описание в качестве ссылки.

В одном или нескольких вариантах реализации в соответствии с настоящим изобретением полидиены получают в результате объединения (а) сопряженного диенового мономера, (б) соединения лантаноида, выбираемого из группы, состоящей из органодифосфатов лантаноидов, органодифосфонатов лантаноидов и органодифосфинатов лантаноидов, (с) алкилирующего агента и (д) хлорсодержащего соединения для получения полимеризационной смеси, которая включает менее чем 20% (масс.) органического растворителя при расчете на совокупную массу мономера, органического растворителя и получающегося в результате полимера.

В одном или нескольких вариантах реализации примеры сопряженного диенового мономера, который можно полимеризовать в соответствии с настоящим изобретением, включают 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 4-метил-1,3-пентадиен и 2,4-гексадиен. При сополимеризации также могут быть использованы и смеси двух и более сопряженных диенов.

Могут быть использованы различные соединения лантаноидов или их смеси, которые выбирают из группы, состоящей из органодифосфатов лантаноидов, органодифосфонатов лантаноидов и органодифосфинатов лантаноидов.

Органодифосфатом лантаноида является соль, полученная из металла лантаноида и органодифосфорной кислоты. В одном или нескольких вариантах реализации органодифосфаты лантаноидов могут быть описаны формулой



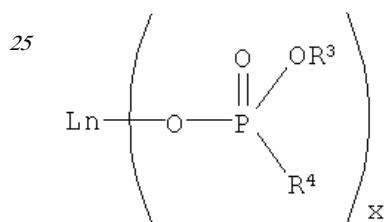
где Ln представляет собой атом лантаноида, x представляет собой степень окисления атома лантаноида, каждый из R¹ и R² независимо представляет собой одновалентную органическую группу. В определенных вариантах реализации R¹ и R² могут соединяться друг с другом с образованием двухвалентной органической группы.

В одном или нескольких вариантах реализации одновалентные органические группы могут включать гидрокарбильные группы или замещенные гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, арильная, аллильная, аралкильная,

алкарильная или алкинильная группы. Замещенные гидрокарбильные группы включают гидрокарбильные группы, у которых один или несколько атомов водорода были замещены заместителем, таким как алкильная группа. В одном или нескольких вариантах реализации данные группы могут включать от одного, или от минимального количества атомов углерода, соответствующего образованию группы, до 20 атомов углерода. Данные группы также могут содержать и гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора.

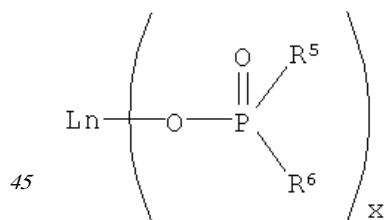
В одном или нескольких вариантах реализации двухвалентные органические группы могут включать гидрокарбиленовые группы или замещенные гидрокарбиленовые группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкиленовая, циклоалкиленовая, алкениленовая, циклоалкениленовая, алкиниленовая, циклоалкиниленовая или ариленовая группы. Замещенные гидрокарбиленовые группы включают гидрокарбиленовые группы, у которых один или несколько атомов водорода были замещены заместителем, таким как алкильная группа. В одном или нескольких вариантах реализации данные группы могут включать от двух, или от минимального количества атомов углерода, соответствующего образованию группы, до 20 атомов углерода. Данные группы также могут содержать и один или несколько гетероатомов, таких как нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора.

Органофосфонатом лантаноида является соль, полученная из металла лантаноида и органофосфоновой кислоты. В одном или нескольких вариантах реализации органофосфонаты лантаноидов могут быть описаны формулой:



где Ln представляет собой атом лантаноида, x представляет собой степень окисления атома лантаноида, R³ представляет собой одновалентную органическую группу, а R⁴ представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу. В определенных вариантах реализации R³ и R⁴ могут соединяться друг с другом с образованием двухвалентной органической группы. Примеры одновалентных органических групп и двухвалентных органических групп описывались ранее.

Органофосфинатом лантаноида является соль, полученная из металла лантаноида и органофосфиновой кислоты. В одном или нескольких вариантах реализации органофосфинаты лантаноидов могут быть описаны формулой:



где Ln представляет собой атом лантаноида, x представляет собой степень окисления атома лантаноида, R⁵ представляет собой одновалентную органическую группу, а R⁶

представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу. В определенных вариантах реализации R^5 и R^6 могут соединяться друг с другом с образованием двухвалентной органической группы. Примеры одновалентных органических групп и двухвалентных органических групп описывались ранее.

В одном или нескольких вариантах реализации органофосфаты лантаноидов, органофосфонаты лантаноидов и органофосфинаты лантаноидов являются растворимыми в углеводородных растворителях, таких как ароматические углеводороды, алифатические углеводороды или циклоалифатические углеводороды. В других вариантах реализации для получения каталитически-активных частиц данные соединения в полимеризационной среде можно суспендировать.

Органофосфаты лантаноидов, органофосфонаты лантаноидов и органофосфинаты лантаноидов могут включать, по меньшей мере, один атом, выбираемый из лантана, неодима, церия, празеодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и дидимия. Дидимий может включать коммерческую смесь редкоземельных элементов, полученных из монацитового песка. Атом лантаноида в соединениях лантаноидов может находиться в различных степенях окисления, включающих нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: степени окисления +2, +3 и +4.

Не ограничивая способ настоящего изобретения, следующее далее обсуждение будет фокусироваться на соединениях неодима, хотя специалисты в соответствующей области техники будут в состоянии подобрать подобные соединения, которые базируются и на других металлах лантаноидов.

Примеры органофосфатов неодима включают дибутилфосфат неодима, дипентилфосфат неодима, дигексилфосфат неодима, дигептилфосфат неодима, диоктилфосфат неодима, бис(1-метилгептил)фосфат неодима, бис(2-этилгексил)фосфат неодима, дидецилфосфат неодима, дидодецилфосфат неодима, диоктадецилфосфат неодима, диолеилфосфат неодима, дифенилфосфат неодима, бис(п-нонилфенил)фосфат неодима, бутил(2-этилгексил)фосфат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфат неодима.

Примеры органофосфонатов неодима включают бутилфосфонат неодима, пентилфосфонат неодима, гексилфосфонат неодима, гептилфосфонат неодима, октилфосфонат неодима, (1-метилгептил)фосфонат неодима, (2-этилгексил)фосфонат неодима, децилфосфонат неодима, додецилфосфонат неодима, октадецилфосфонат неодима, олеилфосфонат неодима, фенилфосфонат неодима, (п-нонилфенил)фосфонат неодима, бутил(бутилфосфонат) неодима, пентил(пентилфосфонат) неодима, гексил(гексилфосфонат) неодима, гептил(гептилфосфонат) неодима, октил(октилфосфонат) неодима, (1-метилгептил)[(1-метилгептил)фосфонат] неодима, (2-этилгексил)[(2-этилгексил)фосфонат] неодима, децил(децилфосфонат) неодима, додецил(додецилфосфонат) неодима, октадецил(октадецилфосфонат) неодима, олеил(олеилфосфонат) неодима, фенил(фенилфосфонат) неодима, (п-нонилфенил)[(п-нонилфенил)фосфонат] неодима, бутил[(2-этилгексил)фосфонат] неодима, (2-этилгексил)бутилфосфонат неодима, (1-метилгептил)[(2-этилгексил)фосфонат] неодима, (2-этилгексил)[(1-метилгептил)фосфонат] неодима, (2-этилгексил)[(п-нонилфенил)фосфонат] неодима и (п-нонилфенил)[(2-этилгексил)фосфонат] неодима.

Примеры органофосфинатов неодима включают бутилфосфинат неодима, пентилфосфинат неодима, гексилфосфинат неодима, гептилфосфинат неодима, октилфосфинат неодима, (1-метилгептил)фосфинат неодима, (2-этилгексил)фосфинат неодима, децилфосфинат неодима, додецилфосфинат неодима, октадецилфосфинат

неодима, олеилфосфинат неодима, фенилфосфинат неодима, (п-нонилфенил)фосфинат неодима, дибутилфосфинат неодима, дипентилфосфинат неодима, дигексилфосфинат неодима, дигептилфосфинат неодима, диоктилфосфинат неодима, бис(1-метилгептил)фосфинат неодима, бис(2-этилгексил)фосфинат неодима, дидецилфосфинат неодима, дидодецилфосфинат неодима, диоктадецилфосфинат неодима, диолеилфосфинат неодима, дифенилфосфинат неодима, бис(п-нонилфенил)фосфинат неодима, бутил(2-этилгексил)фосфинат неодима, (1-метилгептал)(2-этилгексил)фосфинат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфинат неодима.

Органофосфаты лантаноидов, органофосфонаты лантаноидов и органофосфинаты лантаноидов при добавлении к определенным растворителям или при их получении в растворителях могут образовывать высоковязкие растворы. Данные растворы может быть трудно перемещать и трудно перемешивать с другими каталитическими компонентами или полимеризуемым мономером. В случае недостаточной продолжительности времени перемешивания вязких растворов с другими каталитическими компонентами или мономером могут быть получены неудовлетворительные и невоспроизводимые результаты наряду с обрастанием реактора вследствие нежелательного накопления внутри реактора нерастворимого гелеобразного полимера. Таким образом, в одном или нескольких вариантах реализации органофосфаты лантаноидов, органофосфонаты лантаноидов и/или органофосфинаты лантаноидов к полимеризуемому мономеру добавляют до прибавления алкилирующего агента и/или хлорсодержащего соединения. После этого достаточно продолжительное время перемешивают гелеобразный или вязкий раствор соединения лантаноида для диспергирования в полимеризуемом мономере. Продолжительность времени и/или степень перемешивания можно варьировать, принимая во внимание несколько параметров, но специалисты в соответствующей области техники могут легко оценить момент достижения достаточной степени диспергирования гелеобразного или вязкого раствора.

В других вариантах реализации для уменьшения вязкостей растворов соединений лантаноидов было признано выгодным прибавлять к данным растворам кислоту Льюиса до их использования при полимеризации. Данные модифицированные растворы соединений лантаноидов легко перемещать и легко перемешивать с другими каталитическими компонентами или мономером без необходимости использования продолжительного времени перемешивания. В дополнение к этому, использование данных модифицированных растворов соединений лантаноидов приводит к получению воспроизводимых результатов по полимеризации и пониженному обрастанию реактора.

Подходящие для использования кислоты Льюиса могут включать галогениды переходных металлов, галогениды элементов из групп 2, 12, 13, 14 и 15 из периодической таблицы по ИЮПАК и металлоорганические галогениды, у которых атом металла относится к элементам из групп 2, 12, 13 или 14 из периодической таблицы по ИЮПАК. Конкретные примеры подходящих для использования кислот Льюиса включают метилалюминийдихлорид, метилалюминийдибромид, этилалюминийдихлорид, бутилалюминийдибромид, бутилалюминийдихлорид, диметилалюминийбромид, диметилалюминийхлорид, диэтилалюминийбромид, диэтилалюминийхлорид, дибутилалюминийбромид, дибутилалюминийхлорид, метилалюминийсесквибромид, метилалюминийсесквихлорид, дибутилдихлорид, алюминийтрихлорид, алюминийтрибромид, трихлорид сурьмы, пентахлорид сурьмы, трихлорид фосфора, пентахлорид фосфора, трифторид бора, трихлорид бора, трибромид бора, трихлорид галлия, трихлорид индия, дихлорид цинка, дихлорид магния, дибромид магния,

тетрахлорид титана и тетрахлорид олова.

При получении маловязкого раствора соединения лантаноида соединение лантаноида, растворитель и/или мономер, а также кислоту Льюиса можно объединять при использовании различных методик или порядков добавления. В одном или нескольких вариантах реализации соединения лантаноида подвергают набуханию или растворению в растворителе или мономере для получения гелеобразного или вязкого раствора, а после этого к гелеобразному или вязкому раствору, содержащему соединение лантаноида, добавляют кислоту Льюиса либо в неразбавленном виде, либо в состоянии раствора. К раствору необязательно можно добавлять дополнительный растворитель. Для получения раствора с пониженной вязкостью, получающуюся в результате смесь, содержащую соединение лантаноида, кислоту Льюиса и растворитель или мономер, подвергают перемешиванию.

В одном или нескольких вариантах реализации концентрация маловязкого раствора соединения лантаноида, модифицированного при помощи кислоты Льюиса, находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,0 М (моль/литр), в других вариантах реализации от приблизительно 0,02 до приблизительно 0,4 М и в других вариантах реализации от приблизительно 0,03 до приблизительно 0,1 М, в пересчете на количество металла лантаноида.

В одном или нескольких вариантах реализации кислоту Льюиса добавляют в количестве, достаточном для получения раствора, имеющего вязкость по Брукфильду, меньшую, чем 50000 сантипуазов (сПз), в других вариантах реализации меньшую, чем 10000 сПз, в других вариантах реализации меньшую, чем 1000 сПз, в других вариантах реализации меньшую, чем 500 сПз и в других еще вариантах реализации меньшую, чем 100 сПз.

В одном или нескольких вариантах реализации молярное соотношение между кислотой Льюиса и соединением лантаноида находится в диапазоне от приблизительно 0,001:1 до приблизительно 5:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,003:1 до приблизительно 0,5:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,005:1 до приблизительно 0,25:1 и в других вариантах реализации от приблизительно 0,007:1 до приблизительно 0,1:1.

Могут быть использованы различные алкилирующие агенты или их смеси. В одном или нескольких вариантах реализации алкилирующие агенты, которые также можно называть гидрокарбилирующими агентами, включают металлоорганические соединения, которые могут обеспечить перенос гидрокарбильных групп на другой металл. Обычно данные агенты включают металлоорганические соединения электроположительных металлов, таких как металлы из групп 1, 2 и 3 (металлы из групп IA, IIA и IIIA). В одном или нескольких вариантах реализации алкилирующие агенты включают алюминийорганические и магнийорганические соединения. В случае включения в алкилирующий агент лабильного атома хлора алкилирующий агент также может использоваться и в качестве хлорсодержащего соединения.

Термин «алюминийорганическое соединение» может обозначать любое соединение алюминия, содержащее, по меньшей мере, одну связь алюминий-углерод. В одном или нескольких вариантах реализации алюминийорганические соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе.

В одном или нескольких вариантах реализации алюминийорганические соединения включают те из них, которые описываются формулой AlR_nX_{3-n} , где каждый из R, которые могут быть идентичными или различными, представляет собой одновалентную органическую группу, которая присоединяется к атому алюминия через атом углерода,

где каждый из X, которые могут быть идентичными или различными, представляет собой атом водорода, атом хлора, карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу, и где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3. В одном или нескольких вариантах реализации каждый из R может представлять собой гидрокарбильную группу, такую как нижеследующие, но не ограничивающуюся только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная, аллильная и алкинильная группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и фосфора.

Примеры алюминийорганических соединений включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: производные тригидрокарбилалюминия, дигидрокарбилалюминийгидрида, гидрокарбилалюминийдигидрида, дигидрокарбилалюминийкарбоксилата, гидрокарбилалюминийбис(карбоксилата), дигидрокарбилалюминийалкоксида, гидрокарбилалюминийдиалкоксида, дигидрокарбилалюминийхлорида, гидрокарбилалюминийдихлорида, дигидрокарбилалюминийарилоксида и гидрокарбилалюминийдиарилоксида.

Примеры производных тригидрокарбилалюминия включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-n-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-n-бутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, три-n-пентилалюминий, тринеопентилалюминий, три-n-гексилалюминий, три-n-октилалюминий, трис(2-этилгексил)алюминий, трициклогексилалюминий, трис(1-метилциклопентил)алюминий, трифенилалюминий, три-p-толилалюминий, трис(2,6-диметилфенил)алюминий, трибензилалюминий, диэтилфенилалюминий, диэтил-p-толилалюминий, диэтилбензилалюминий, этилдифенилалюминий, этилди-p-толилалюминий и этилдибензилалюминий.

Примеры производных дигидрокарбилалюминийгидрида включают диэтилалюминийгидрид, ди-n-пропилалюминийгидрид, диизопропилалюминийгидрид, ди-n-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид, ди-n-октилалюминийгидрид, дифенилалюминийгидрид, ди-p-толилалюминийгидрид, дибензилалюминийгидрид, фенилэтилалюминийгидрид, фенил-n-пропилалюминийгидрид, фенилизопропилалюминийгидрид, фенил-n-бутилалюминийгидрид, фенилизобутилалюминийгидрид, фенил-n-октилалюминийгидрид, p-толилэтилалюминийгидрид, p-толил-n-пропилалюминийгидрид, p-толилизопропилалюминийгидрид, p-толил-n-бутилалюминийгидрид, p-толилизобутилалюминийгидрид, p-толил-n-октилалюминийгидрид, бензилэтилалюминийгидрид, бензил-n-пропилалюминийгидрид, бензилизопропилалюминийгидрид, бензил-n-бутилалюминийгидрид, бензилизобутилалюминийгидрид и бензил-n-октилалюминийгидрид.

Примеры гидрокарбилалюминийдигидридов включают этилалюминийдигидрид, n-пропилалюминийдигидрид, изопропилалюминийдигидрид, n-бутилалюминийдигидрид, изобутилалюминийдигидрид и n-октилалюминийдигидрид.

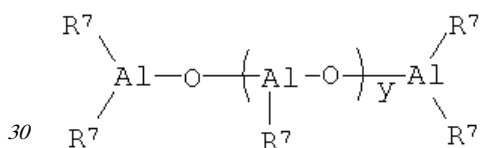
Примеры производных дигидрокарбилалюминийхлорида включают диэтилалюминийхлорид, ди-n-пропилалюминийхлорид, диизопропилалюминийхлорид, ди-n-бутилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, ди-n-октилалюминийхлорид, дифенилалюминийхлорид, ди-p-толилалюминийхлорид, дибензилалюминийхлорид, фенилэтилалюминийхлорид, фенил-n-пропилалюминийхлорид,

фенилизопропилалюминийхлорид, фенил-н-бутилалюминийхлорид, фенилизобутилалюминийхлорид, фенил-н-октилалюминийхлорид, п-толилэтилалюминийхлорид, п-толил-н-пропилалюминийхлорид, п-толилизопропилалюминийхлорид, п-толил-н-бутилалюминийхлорид, п-толилизобутилалюминийхлорид, п-толил-н-октилалюминийхлорид, бензилэтилалюминийхлорид, бензил-н-пропилалюминийхлорид, бензилизопропилалюминийхлорид, бензил-н-бутилалюминийхлорид, бензилизобутилалюминийхлорид и бензил-н-октилалюминийхлорид.

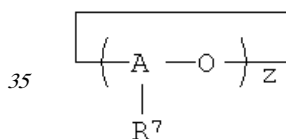
Примеры гидрокарбилалюминийдихлоридов включают этилалюминийдихлорид, н-пропилалюминийдихлорид, изопропилалюминийдихлорид, н-бутилалюминийдихлорид, изобутилалюминийдихлорид и н-октилалюминийдихлорид.

Примеры других алюминийорганических соединений включают диметилалюминийгексаноат, диэтилалюминийоктаноат, диизобутилалюминий(2-этилгексаноат), диметилалюминийнеодеcanoат, диэтилалюминийстеарат, диизобутилалюминийолеат, метилалюминийбис(гексаноат), этилалюминийбис(октаноат), изобутилалюминийбис(2-этилгексаноат), метилалюминийбис(неодеcanoат), этилалюминийбис(стеарат), изобутилалюминийбис(олеат), диметилалюминийметоксид, диэтилалюминийметоксид, диизобутилалюминийметоксид, диметилалюминийэтоксид, диэтилалюминийэтоксид, диизобутилалюминийэтоксид, диметилалюминийфеноксид, диэтилалюминийфеноксид, диизобутилалюминийфеноксид, метилалюминийдиметоксид, этилалюминийдиметоксид, изобутилалюминийдиметоксид, метилалюминийдиэтоксид, этилалюминийдиэтоксид, изобутилалюминийдиэтоксид, метилалюминийдифеноксид, этилалюминийдифеноксид, изобутилалюминийдифеноксид и тому подобное и их смеси.

Еще один класс алюминийорганических соединений включает алюмоксаны. Алюмоксаны включают олигомерные линейные алюмоксаны, которые могут быть описаны общей формулой:



и олигомерные циклические алюмоксаны, которые могут быть описаны общей формулой:



где у может представлять собой целое число в диапазоне от 1 до приблизительно 100, а в других вариантах реализации от приблизительно 10 до приблизительно 50; z может представлять собой целое число в диапазоне от 2 до приблизительно 100, а в других вариантах реализации от приблизительно 3 до приблизительно 20; и где каждый из R⁷, которые могут быть идентичными или различными, может представлять собой одновалентную органическую группу, которая присоединяется к атому алюминия через атом углерода. В одном или нескольких вариантах реализации каждый из R⁷ представляет собой гидрокарбильную группу, такую как нижеследующие, но не ограничивающуюся только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная, аллильная и алкинильная

группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и фосфора. Необходимо отметить то, что количество молей алюмоксана, используемое в данной заявке, обозначает количество молей атомов алюминия, а не количество молей молекул олигомерных алюмоксанов. Данная условность обычно применяется в уровне техники катализа, использующего алюмоксаны.

Алюмоксаны можно получать в результате реакции между производными тригидрокарбилалюминия и водой. Данную реакцию можно проводить в соответствии с известными способами, такими как: способ (1), по которому производное тригидрокарбилалюминия можно растворять в органическом растворителе, а после этого вводить в контакт с водой; способ (2), по которому производное тригидрокарбилалюминия можно вводить в реакцию с кристаллизационной водой, содержащейся, например, в солях металлов, или водой, адсорбированной в неорганических или органических соединениях; и способ (3), по которому производное тригидрокарбилалюминия можно вводить в реакцию с водой в присутствии мономера или раствора мономера, которые необходимо подвергнуть полимеризации.

Примеры алюмоксановых соединений включают метилалюмоксан (МАО), модифицированный метилалюмоксан (ММАО), этилалюмоксан, н-пропилалюмоксан, изопропилалюмоксан, н-бутилалюмоксан, изобутилалюмоксан, н-пентилалюмоксан, неопентилалюмоксан, н-гексилалюмоксан, н-октилалюмоксан, 2-этилгексилалюмоксан, циклогексилалюмоксан, 1-метилциклопентилалюмоксан, фенилалюмоксан, 2,6-диметилфенилалюмоксан и тому подобное и их смеси. Модифицированный метилалюмоксан можно получать в результате замещения приблизительно 20-80% металльных групп метилалюмоксана C₂-C₁₂ гидрокарбильными группами, предпочтительно изобутильными группами, при использовании методик, известных специалистам в соответствующей области техники.

Алюмоксаны можно использовать индивидуально или в комбинации с другими алюминийорганическими соединениями. В одном варианте реализации в комбинации используют метилалюмоксан и, по меньшей мере, одно другое алюминийорганическое соединение (например, AlR_nX_{3-n}), такое как диизобутилалюминийгидрид.

Термин «магнийорганическое соединение» может обозначать любое соединение магния, которое содержит, по меньшей мере, одну связь магний-углерод. Магнийорганические соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе. Один класс магнийорганических соединений, которые можно использовать, описывается формулой MgR₂, где каждый из R, которые могут быть идентичными или различными, представляет собой одновалентную органическую группу при том условии, что данная группа присоединяется к атому магния через атом углерода. В одном или нескольких вариантах реализации каждый из R может представлять собой гидрокарбильную группу, а получающимися в результате магнийорганическими соединениями являются производные дигидрокарбилмагния. Примеры гидрокарбильных групп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, аллильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная и алкинильная группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, кислорода, кремния, серы и фосфора,

Примеры подходящих для использования производных дигидрокарбилмагния

включают диэтилмагний, ди-н-пропилмагний, диизопропилмагний, дибутилмагний, дигексилмагний, дифенилмагний, дибензилмагний и их смеси.

Еще один класс магнийорганических соединений, которые можно использовать, включает те из них, которые описываются формулой RMgX , где каждый R представляет собой 5
одновалентную органическую группу при том условии, что данная группа присоединяется к атому магния через атом углерода, а X представляет собой атом водорода, атом хлора, карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу. В одном или нескольких вариантах реализации R может представлять собой гидрокарбильную группу, такую как нижеследующие, но не ограничивающуюся только 10
этим: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, аллильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная и алкинильная группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и 15
фосфора. В одном или нескольких вариантах реализации X представляет собой карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу.

Примеры типов магнийорганических соединений формулы RMgX включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: гидрокарбилмагнийгидрид, гидрокарбилмагнийхлорид, гидрокарбилмагнийкарбоксилат, 20
гидрокарбилмагнийалкоксид, гидрокарбилмагнийарилоксид и их смеси.

Конкретные примеры магнийорганических соединений формулы RMgX включают метилмагнийгидрид, этилмагнийгидрид, бутилмагнийгидрид, гексилмагнийгидрид, фенилмагнийгидрид, бензилмагнийгидрид, метилмагнийхлорид, этилмагнийхлорид, 25
бутилмагнийхлорид, гексилмагнийхлорид, фенилмагнийхлорид, бензилмагнийхлорид, метилмагнийгексаноат, этилмагнийгексаноат, бутилмагнийгексаноат, гексилмагнийгексаноат, фенилмагнийгексаноат, бензилмагнийгексаноат, метилмагнийэтоксид, этилмагнийэтоксид, бутилмагнийэтоксид, гексилмагнийэтоксид, фенилмагнийэтоксид, бензилмагнийэтоксид, метилмагнийфеноксид, этилмагнийфеноксид, бутилмагнийфеноксид, гексилмагнийфеноксид, 30
фенилмагнийфеноксид, бензилмагнийфеноксид и тому подобное и их смеси.

Могут быть использованы различные хлорсодержащие соединения или их смеси, которые содержат один или несколько лабильных атомов хлора. Также может быть использована и комбинация из двух и более хлорсодержащих соединений. В одном или 35
нескольких вариантах реализации хлорсодержащие соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе. В других вариантах реализации при получении каталитически-активных частиц подходящими для использования могут быть нерастворимые в углеводородах хлорсодержащие соединения, которые можно суспендировать в полимеризационной среде.

Подходящие для использования типы хлорсодержащих соединений включают 40
нижеследующие, но не ограничиваются только этими: элементарный хлор, хлороводород, органические хлориды, неорганические хлориды, хлориды металлов, металлоорганические хлориды и их смеси.

Примеры органических хлоридов включают трет-бутилхлорид, аллилхлорид, бензилхлорид, дифенилметилхлорид, трифенилметилхлорид, бензилиденхлорид, 45
метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, триметилхлорсилан, бензоилхлорид, пропионилхлорид и метилхлорформат.

Примеры неорганических хлоридов включают трихлорид фосфора, пентахлорид фосфора, оксихлорид фосфора, трихлорид бора, тетрахлорид кремния, трихлорид

мышьяка, тетрахлорид селена и тетрахлорид теллура.

Примеры хлоридов металлов включают тетрахлорид олова, трихлорид алюминия, трихлорид сурьмы, пентахлорид сурьмы, трихлорид галлия, трихлорид индия, тетрахлорид титана и дихлорид цинка.

5 Примеры металлоорганических хлоридов включают алюминийорганические хлориды, такие как диметилалюминийхлорид, диэтилалюминийхлорид, метилалюминийдихлорид, этилалюминийдихлорид, метилалюминийсесквихлорид, этилалюминийсесквихлорид и изобутилалюминийсесквихлорид; магнийорганические хлориды, такие как метилмагнийхлорид, этилмагнийхлорид, н-бутилмагнийхлорид, фенилмагнийхлорид
10 и бензилмагнийхлорид; и оловоорганические хлориды, такие как триметилоловохлорид, триэтилоловохлорид, ди-н-бутилоловодихлорид, ди-трет-бутилоловодихлорид и три-н-бутилоловохлорид.

В одном варианте реализации в качестве хлорсодержащего соединения каталитической системы используют органический хлорид. В еще одном варианте
15 реализации в качестве хлорсодержащего соединения каталитической системы используют хлорид металла. В еще одном другом варианте реализации в качестве хлорсодержащего соединения каталитической системы используют металлоорганический хлорид. В одном или нескольких вариантах реализации, таких как те, в которых катализатор получают предварительно, как это описано далее, хлорсодержащее соединение каталитической
20 системы не являются алюминийорганическим хлоридом. В одном дополнительном варианте реализации, в котором алкилирующим агентом является производное алюминийорганического хлорида, хлорсодержащим соединением каталитической системы может являться хлорид олова, такой как тетрахлорид олова или дихлорид олова.

25 Каталитическую композицию по изобретению можно получать в результате объединения или перемешивания вышеупомянутых каталитических ингредиентов. Хотя, как представляется, одна или несколько активных частиц катализатора являются результатом объединения каталитических ингредиентов, уровень взаимодействия или реакции между различными ингредиентами или каталитическими компонентами с
30 какой-либо значительной степенью уверенности неизвестен. Комбинацию или продукт реакции соединения лантаноида, алкилирующего агента и хлорсодержащего соединения обычно называют каталитической системой или каталитической композицией. Термины «каталитическая композиция» или «каталитическая система» можно использовать как включающие простую смесь ингредиентов, комплекс различных ингредиентов, который
35 формируется под действием физических или химических сил притяжения, продукт химической реакции между ингредиентами или комбинацию вышеупомянутых вариантов.

Каталитическая композиция данного изобретения обладает подходящей для использования каталитической активностью с точки зрения технологии полимеризации сопряженных диенов в получении полидиенов в широком диапазоне концентраций
40 катализатора и соотношений между количествами каталитических ингредиентов. На оптимальную концентрацию любого из каталитических ингредиентов могут оказывать влияние несколько факторов. Например, вследствие существования возможности взаимодействия между каталитическими ингредиентами с образованием активных частиц оптимальная концентрация любого каталитического ингредиента может зависеть
45 от концентраций других каталитических ингредиентов.

В одном или нескольких вариантах реализации молярное соотношение между алкилирующим агентом и соединением лантаноида (алкилирующий агент/Ln) можно варьировать в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 1000:1, в других

вариантах реализации от приблизительно 2:1 до приблизительно 500:1 и в других вариантах реализации от приблизительно 5:1 до приблизительно 200:1.

В тех вариантах реализации, в которых в качестве алкилирующих агентов используют как алюминоксид, так и, по меньшей мере, один другой алюминийорганический агент, молярное соотношение между алюминоксидом и соединением лантаноида (алюминоксид/ Ln) можно варьировать в диапазоне от приблизительно 5:1 до приблизительно 1000:1, в других вариантах реализации от приблизительно 10:1 до приблизительно 700:1 и в других вариантах реализации от приблизительно 20:1 до приблизительно 500:1; а молярное соотношение между, по меньшей мере, одним другим алюминийорганическим соединением и соединением лантаноида (Al/Ln) можно варьировать в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1, в других вариантах реализации от приблизительно 2:1 до приблизительно 150:1 и в других вариантах реализации от приблизительно 5:1 до приблизительно 100:1.

Молярное соотношение между хлорсодержащим соединением и соединением лантаноида наилучшим образом описывается через соотношение между количествами молей атомов хлора в хлорсодержащем соединении и молей атомов лантаноидов в соединении лантаноида (Cl/Ln). В одном или нескольких вариантах реализации молярное соотношение хлор/ Ln можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 20:1, в других вариантах реализации от приблизительно 1:1 до приблизительно 10:1 и в других вариантах реализации от приблизительно 2:1 до приблизительно 6:1.

Катализатор на основе лантаноида можно получать, используя несколько методик. В одном или нескольких вариантах реализации катализатор можно получать в результате непосредственного добавления каталитических компонентов к полимеризуемому мономеру. В данном аспекте компоненты можно добавлять либо постадийно, либо одновременно. В одном варианте реализации в случае постадийного добавления каталитических ингредиентов соединение лантаноида можно добавлять первым с последующим добавлением алкилирующего агента, а, в заключение, хлорсодержащего соединения. В других вариантах реализации непосредственно к полимеризуемому мономеру добавляют кислоту Льюиса. Непосредственное добавление каталитических компонентов к полимеризуемому мономеру можно называть получением каталитической системы «in situ». Несмотря на существование возможности непосредственного и независимого добавления к полимеризуемому мономеру различных каталитических компонентов соединение лантаноида можно добавлять одновременно с кислотой Льюиса или в виде раствора, полученного в результате его предварительного объединения с кислотой Льюиса, как это описывалось ранее.

В других вариантах реализации катализатор или его часть можно получать предварительно. То есть, два и более каталитических ингредиентов можно объединять и предварительно перемешивать вне полимеризуемого мономера. В конкретных вариантах реализации предварительное получение катализатора можно проводить либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере, одного сопряженного диенового мономера при надлежащей температуре, которая в общем случае находится в диапазоне от приблизительно $-20^{\circ}C$ до приблизительно $80^{\circ}C$. Также могут быть использованы и смеси сопряженных диеновых мономеров. Количество сопряженного диенового мономера, которого можно использовать для предварительного получения катализатора, может находиться в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 молей, в других вариантах реализации от приблизительно 5 до приблизительно 250 молей и в других вариантах

реализации от приблизительно 10 до приблизительно 100 молей, на один моль соединения лантаноида. При желании получающуюся в результате предварительно полученную каталитическую композицию можно подвергнуть старению перед добавлением к мономеру, который необходимо подвергнуть полимеризации.

5 В других вариантах реализации катализатор можно получить в результате использования двухстадийной методики. Первая стадия может включать объединение соединения лантаноида с алкилирующим агентом и кислотой Льюиса либо в отсутствие
какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере,
одного сопряженного диенового мономера при надлежащей температуре (например,
10 в диапазоне от - 20°C до приблизительно 80°C). При получении данной смеси первой
стадии количество используемого мономера может быть подобным тому, которое
было указано ранее для предварительного получения катализатора, а молярное
соотношение между кислотой Льюиса и соединениями лантаноидов можно выдерживать
на уровнях, меньших, чем 0,25:1, как это было указано ранее. На второй стадии к
15 мономеру, который необходимо подвергнуть полимеризации, либо постадийно, либо
одновременно можно добавлять смесь, полученную на первой стадии, и хлорсодержащее
соединение. В одном варианте реализации смесь, полученную на первой стадии, можно
добавлять первой с последующим добавлением хлорсодержащего соединения.

В одном или нескольких вариантах реализации в целях облегчения доставки
20 катализатора или каталитических ингредиентов в полимеризационную систему можно
использовать растворитель в качестве носителя либо для растворения, либо для
суспендирования катализатора или его ингредиентов. В других вариантах реализации
в качестве носителя катализатора можно использовать сопряженный диеновый мономер.
В еще одних других вариантах реализации каталитические ингредиенты можно
25 использовать в неразбавленном виде в отсутствие какого-либо растворителя.

В одном или нескольких вариантах реализации подходящие для использования
растворители включают те органические соединения, которые не будут подвергаться
полимеризации или включению в растущие полимерные цепи во время проведения
полимеризации мономера в присутствии катализатора. В одном или нескольких
30 вариантах реализации данные органические растворители являются инертными по
отношению к катализатору. В одном или нескольких вариантах реализации данные
органические растворители являются жидкими при температуре и давлении окружающей
среды. Примеры органических растворителей включают углеводороды, имеющие
низкую или сравнительно низкую температуру кипения, такие как ароматические
35 углеводороды, алифатические углеводороды и циклоалифатические углеводороды.
Неограничивающие примеры ароматических углеводородов включают бензол, толуол,
ксилолы, этилбензол, диэтилбензол и мезитилен. Неограничивающие примеры
алифатических углеводородов включают н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан,
н-декан, изопентан, изогексаны, изопентаны, изооктаны, 2,2-диметилбутан, петролейный
40 эфир, керосин и уайт-спириты. А неограничивающие примеры циклоалифатических
углеводородов включают циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и
метилциклогексан. Также можно использовать и смеси вышеупомянутых углеводородов.
Как это известно на современном уровне техники, использование алифатических и
циклоалифатических углеводородов может оказаться желательным по экологическим
45 причинам. По завершении полимеризации низкокипящие углеводородные растворители
от полимера обычно отделяют.

Другие примеры органических растворителей включают высококипящие
углеводороды, имеющие высокие молекулярные массы, такие как парафиновое масло,

ароматическое масло или другие углеводородные масла, которые обычно используют для наполнения полимеров маслом. Поскольку данные углеводороды являются нелетучими, обычно они не требуют отделения и остаются включенными в полимер.

Получение полидиенов по настоящему изобретению, можно осуществить в результате полимеризации сопряженного диенового мономера в присутствии каталитически эффективного количества вышеупомянутой каталитической композиции. Объединение каталитической композиции, сопряженного диенового мономера и какого-либо растворителя, в случае использования такового, приводит к получению полимеризационной смеси, в которой формируется полимерный продукт. Совокупная концентрация катализатора, используемого в полимеризационной смеси, может зависеть от взаимодействия различных факторов, таких как степень чистоты ингредиентов, температура полимеризации, желательная скорость полимеризации и конверсия при полимеризации, желательная молекулярная масса и множество других факторов. В соответствии с этим, конкретную совокупную концентрацию катализатора невозможно указать определенным образом, исключая заявление о возможности использования каталитически эффективных количеств соответствующих каталитических ингредиентов. В одном или нескольких вариантах реализации количество используемого соединения лантаноида можно варьировать в диапазоне от приблизительно 0,001 до приблизительно 10 ммоль, в других вариантах реализации от приблизительно 0,002 до приблизительно 1 ммоль, в других вариантах реализации от приблизительно 0,005 до приблизительно 0,5 ммоль и в других вариантах реализации от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,2 ммоль, на 100 г сопряженного диенового мономера. В одном или нескольких вариантах реализации концентрация соединения лантаноида в полимеризационной смеси составляет менее чем 0,01 моль/л, в других вариантах реализации менее чем 0,008 моль/л, в других вариантах реализации менее чем 0,005 моль/л и в других вариантах реализации менее чем 0,003 моль/л.

В одном или нескольких вариантах реализации полимеризационная система, используемая в настоящем изобретении, в общем случае может рассматриваться в качестве системы полимеризации в объеме, которая по существу не включает какого-либо растворителя или включает минимальное количество растворителя. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать преимущества способов полимеризации в объеме (то есть, способов, в которых мономер исполняет функцию растворителя), и поэтому система полимеризации включает меньшее количество растворителя в сопоставлении с тем, которое неблагоприятным образом повлияло бы на преимущества, достижения которых добиваются при проведении полимеризации в объеме. В одном или нескольких вариантах реализации уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может быть меньшим, чем приблизительно 20% (масс.), в других вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 10% (масс.), а в еще одних других вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 5% (масс.), при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси. В еще одном варианте реализации полимеризационная смесь не содержит каких-либо растворителей, отличных от тех, которые присутствуют по самой природе использованных материалов исходного сырья. В еще одном другом варианте реализации полимеризационная смесь по существу лишена растворителя, что обозначает отсутствие того количества растворителя, которое в противном случае оказало бы ощутимое влияние на технологический процесс полимеризации. Полимеризационные системы, которые по существу лишены растворителя, можно называть по существу не включающими какого-либо растворителя. В конкретных вариантах реализации полимеризационная смесь лишена растворителя.

Полимеризацию в объеме можно проводить в обычно используемых полимеризационных емкостях, известных из уровня техники. В одном или нескольких вариантах реализации полимеризацию в объеме можно проводить в обычно используемом корпусном реакторе с перемешиванием, в особенности, в случае конверсии мономера, меньшей, чем приблизительно 60%. В еще одних других вариантах реализации, в особенности, в случае конверсии мономера, большей, чем приблизительно 60%, что обычно в результате приводит к получению высоковязкого клея, полимеризацию в объеме можно проводить в удлиненном реакторе, в котором в ходе проведения полимеризации вязкий клей приводят в движение под действием поршня или по существу под действием поршня. Например, подходящими для использования в этих целях являются экструдеры, в которых клей проталкивают под действием самоочищающегося одношнекового или двухшнекового перемешивающего устройства. Примеры подходящих для использования способов полимеризации в объеме описываются в патенте США №7351776, который включен в настоящее описание в качестве ссылки.

В одном или нескольких вариантах реализации все ингредиенты, используемые для полимеризации, можно объединять в одной емкости (например, в обычно используемом корпусном реакторе с перемешиванием), и в данной же емкости можно проводить все стадии способа полимеризации. В других вариантах реализации два и более ингредиентов можно предварительно объединять в одной емкости, а затем перемещать их в еще одну емкость, в которой можно провести полимеризацию мономера (или, по меньшей мере, основную ее часть).

Полимеризацию в объеме можно проводить в рамках периодического способа, непрерывного способа или полунепрерывного способа. В полунепрерывном способе по мере надобности периодически проводят загрузку мономера для замещения того мономера, который уже подвергся полимеризации. Температуру полимеризации можно варьировать. Однако, вследствие ограниченной растворимости при повышенных температурах цис-1,4-полибутадиена в мономере 1,3-бутадиене предпочтительно использовать относительно низкую температуру полимеризации для того, чтобы сохранять полимеризационную массу в состоянии однофазной гомогенной системы, что позволяет добиваться строгого контроля молекулярной массы полимера и приводит к получению однородного полимерного продукта. В одном или нескольких вариантах реализации условия, при которых протекает полимеризация, можно контролировать, сохраняя температуру полимеризационной смеси в диапазоне от приблизительно 0°C до приблизительно 50°C, в других вариантах реализации от приблизительно 5°C до приблизительно 45°C и в других вариантах реализации от приблизительно 10°C до приблизительно 40°C. В одном или нескольких вариантах реализации теплоту полимеризации можно отводить в результате проведения внешнего охлаждения благодаря использованию терморегулируемой рубашки реактора, в результате проведения внутреннего охлаждения за счет выпаривания и конденсирования мономера благодаря использованию дефлегматора, соединенного с реактором, или в результате использования комбинации двух способов. Кроме того, условия можно контролировать, проводя полимеризацию при давлении в диапазоне от приблизительно 0,1 атмосферы до приблизительно 50 атмосфер, в других вариантах реализации от приблизительно 0,5 атмосферы до приблизительно 20 атмосфер и в других вариантах реализации от приблизительно 1 атмосферы до приблизительно 10 атмосфер. В одном или нескольких вариантах реализации диапазон давления, при котором можно проводить полимеризацию, включает тот из них, который обеспечивает пребывание основной части мономера в жидкой фазе. В данных или других вариантах реализации

полимеризационную смесь можно выдерживать в анаэробных условиях.

Перед прекращением полимеризации полимеризацию можно проводить до достижения любых желательных степеней конверсии. Однако, в одном или нескольких вариантах реализации желательными могут оказаться недопущение возникновения большой вязкости клея, что является результатом достижения высоких степеней конверсии, а также недопущение возможного отделения от мономера полимера в виде твердой фазы при высоких уровнях конверсии вследствие ограниченной растворимости, например, цис-1,4-полибутадиена, в мономере. В соответствии с этим, в одном варианте реализации конверсия находится в диапазоне от приблизительно 5% до приблизительно 60%. В еще одном варианте реализации конверсия находится в диапазоне от приблизительно 10% до приблизительно 40%. В еще одном другом варианте реализации конверсия находится в диапазоне от приблизительно 15% до приблизительно 30%. Не вступивший в реакцию мономер впоследствии можно отправить на рецикл обратно в технологический процесс.

Полидиены, полученные способом полимеризации по настоящему изобретению, могут обладать характеристиками псевдоживых цепей, такими что некоторые из полимерных цепей в данных полимерах будут иметь реакционно-способные концевые группы. Сразу после достижения желательной конверсии мономера в полимеризационную смесь необязательно можно вводить функционализирующий агент для вступления в реакцию с какими-либо реакционно-способными полимерными цепями в целях получения функционализованного полимера. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент вводят до введения полимеризационной смеси в контакт с агентом, обрывающим кинетическую цепь реакции полимеризации. В других вариантах реализации функционализирующий агент можно вводить в полимеризационную смесь после частичного обрыва кинетической цепи реакции полимеризации под действием агента, обрывающего кинетическую цепь реакции полимеризации.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующие агенты включают соединения или реагенты, которые могут вступать в реакцию с реакционно-способным полимером, полученным в соответствии с данным изобретением, и, таким образом, обеспечивают получение полимера, имеющего функциональную группу, который отличается от растущей цепи, которая не вступала в реакцию с функционализирующим агентом. Функциональная группа может вступать в реакцию или во взаимодействие с другими полимерными цепями (растущими и/или нерастущими) или с другими составными элементами, такими как армирующие наполнители (например, технический углерод), которые можно объединять с полимером. В одном или нескольких вариантах реализации реакция между функционализирующим агентом и реакционно-способным полимером протекает по механизму реакции присоединения или замещения.

Подходящие для использования функционализирующие агенты могут включать соединения, которые обеспечивают введение функциональной группы на конце полимерной цепи без соединения двух и более полимерных цепей друг с другом, а также соединения, которые обеспечивают сочетание или соединение двух и более полимерных цепей друг с другом через функциональное соединительное звено с образованием одной макромолекулы. Последний тип функционализирующих агентов также можно называть и агентами реакции сочетания.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующие агенты включают соединения, которые будут добавлять или вводить в полимерную цепь гетероатом. В конкретных вариантах реализации функционализирующие агенты включают те соединения, которые будут вводить в полимерную цепь функциональную группу с образованием

функционализованного полимера, что будет уменьшать потери на гистерезис при 50°C для наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из функционализованного полимера, в сопоставлении с подобными наполненными техническим углеродом вулканизатами, полученными из нефункциализованного полимера. В одном или нескольких вариантах реализации данное уменьшение потерь на гистерезис составляет, по меньшей мере, 5%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 10% и в других вариантах реализации, по меньшей мере, 15%.

В одном или нескольких вариантах реализации подходящие для использования функционализирующие агенты включают те соединения, которые имеют группы, которые могут вступать в реакцию с псевдоживыми полимерными цепями (например, теми, которые получают по настоящему изобретению). Примеры функционализирующих агентов включают кетоны, хиноны, альдегиды, амиды, сложные эфиры, изоцианаты, изотиоцианаты, эпоксиды, имины, аминокетоны, аминотиокетоны и ангидриды кислот. Примеры данных соединений описываются в патентах США №№4906706, 4990573, 5064910, 5567784, 5844050, 6838526, 6977281 и 6992147; патентных публикациях США №№2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 и 2004/0147694 A1; японских патентных заявках №№05-051406A, 05-059103A, 10-306113A и 11-035633A; которые включены в настоящее описание в качестве ссылок. Другие примеры функционализирующих агентов включают азиновые соединения, описанные в документе США с регистрационным номером 11/640711, гидробензамидные соединения, описанные в документе США с регистрационным номером 11/710713, нитросоединения, описанные в документе США с регистрационным номером 11/710845, и защищенные оксимные соединения, описанные в документе США с регистрационным номером 60/875484, которые включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В конкретных вариантах реализации используемыми функционализирующими агентами могут являться связующие агенты, которые включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: галогениды металлов, такие как тетрахлорид олова, галогениды металлоидов, такие как тетрахлорид кремния, комплексы металл-сложный эфир карбоновой кислоты, такие как бис(октилмалеат) диоктилолова, алкоксисиланы, такие как тетраэтилортосиликат, и алкоксистаннаны, такие как тетраэтоксилово. Связующие агенты можно использовать либо индивидуально, либо в комбинации с другими функционализирующими агентами. Комбинацию функционализирующих агентов можно использовать с любым молярным соотношением.

Количество функционализирующего агента, вводимого в полимеризационную смесь, может зависеть от различных факторов, в том числе от типа и количества катализатора, использованного для инициирования полимеризации, типа функционализирующего агента, желательного уровня функциональности и множества других факторов. В одном или нескольких вариантах реализации количество функционализирующего агента может находиться в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 200 молей, в других вариантах реализации от приблизительно 5 до приблизительно 150 молей и в других вариантах реализации от приблизительно 10 до приблизительно 100 молей, на один моль соединения лантаноида.

Поскольку реакционно-способные полимерные цепи при высоких температурах могут претерпевать медленный самообрыв кинетической цепи реакции полимеризации, в одном варианте реализации функционализирующий агент к полимеризационной смеси можно добавлять сразу после достижения пиковой температуры полимеризации. В других вариантах реализации функционализирующий агент можно добавлять в течение приблизительно от 25 до 35 минут после достижения пиковой температуры

полимеризации.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить после достижения желательной конверсии мономера, но до добавления агента, обрывающего кинетическую цепь реакции полимеризации и содержащего протонную форму атома водорода. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующего агента в полимеризационную смесь добавляют после достижения конверсии мономера, равной, по меньшей мере, 5%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 10%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 20%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 50% и в других вариантах реализации, по меньшей мере, 80%. В данных или других вариантах реализации функционализирующий агент к полимеризационной смеси добавляют до достижения конверсии мономера 90%, в других вариантах реализации до достижения конверсии мономера 70%, в других вариантах реализации до достижения конверсии мономера 50%, в других вариантах реализации до достижения конверсии мономера 20% и в других вариантах реализации до достижения 15%. В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент добавляют после достижения полной или по существу полной конверсии мономера. В конкретных вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить непосредственно до введения, вместе с введением или после введения основания Льюиса, как это описано в находящемся на рассмотрении одновременно с настоящей заявкой документе США с регистрационным номером 11/890590, поданном 7 августа 2007 года, который включен в настоящее описание в качестве ссылки.

В одном или нескольких вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить в позиции (например, в емкости), в которой проводили полимеризацию (или, по меньшей мере, ее часть). В других вариантах реализации функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить в позиции, которая отличается от той, в которой протекает полимеризация (или, по меньшей мере, ее часть). Например, функционализирующий агент в полимеризационную смесь можно вводить в емкостях, расположенных на технологической схеме дальше, в том числе в расположенных на технологической схеме дальше реакторах или резервуарах, встроенных в технологическую линию реакторах или смесителях, экструдерах или дегазаторах.

Сразу после введения функционализирующего агента в полимеризационную смесь и выдерживания необходимого для реакции времени, для дезактивирования каких-либо остаточных количеств реакционно-способного полимера, катализатора и/или каталитических компонентов к полимеризационной смеси необязательно можно добавлять агент, обрывающий кинетическую цепь реакции полимеризации. В одном или нескольких вариантах реализации агенты, обрывающие кинетическую цепь реакции полимеризации, включают протонные соединения, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: спирты, карбоновые кислоты, неорганические кислоты или их смесь. В конкретных вариантах реализации агент, обрывающий кинетическую цепь реакции полимеризации, включает полигидроксисоединение, как это описано в находящемся на рассмотрении одновременно с настоящей заявкой документе США с регистрационным номером 11/890591, поданном 7 августа 2007 года, который включен в настоящее описание в качестве ссылки.

Совместно с добавлением, до или после добавления агента, обрывающего кинетическую цепь реакции полимеризации, можно добавлять антиоксидант, такой как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. Количество используемого антиоксиданта может

находиться в диапазоне от приблизительно 0,2% до приблизительно 1% (масс.) при расчете на массу полимерного продукта. Агент, обрывающий кинетическую цепь реакции полимеризации, и антиоксидант можно добавлять в неразбавленном виде или при необходимости в виде раствора, полученного до их добавления в полимеризационную смесь в результате растворения их в углеводородном растворителе или сопряженном диеновом мономере.

Из полимеризационной смеси сразу после обрыва кинетической цепи реакции полимеризации можно извлечь различные составные элементы полимеризационной смеси. В одном или нескольких вариантах реализации из полимеризационной смеси можно извлекать не вступивший в реакцию мономер. Например, мономер из полимеризационной смеси можно отгонять, используя методики, известные из уровня техники. В одном или нескольких вариантах реализации для удаления из полимеризационной смеси мономера можно использовать дегазатор. Сразу после удаления из полимеризационной смеси мономера его можно отправить на очистку, хранение и/или рецикл обратно в технологический процесс полимеризации.

Полимерный продукт из полимеризационной смеси можно извлекать, используя методики, известные из уровня техники. В одном или нескольких вариантах реализации могут быть использованы методики удаления растворителя и высушивания. Например, полимер можно извлекать в результате пропускания полимеризационной смеси через обогреваемый шнековый аппарат, такой как экструдер, удаляющий растворитель, в котором летучие вещества удаляются за счет выпаривания при подходящих температурах (например, от приблизительно 100°C до приблизительно 170°C) и при атмосферном или субатмосферном давлении. Данную обработку используют для удаления не вступившего в реакцию мономера, а также какого-либо низкокипящего растворителя. В альтернативном варианте полимер также можно извлекать в результате удаления из полимеризационной смеси растворителя под действием водяного пара с последующим высушиванием получающейся в результате полимерной крошки в канальной сушилке с обогревом горячим воздухом. Полимер также можно извлекать и в результате непосредственного высушивания полимеризационной смеси на барабанной сушилке.

При получении цис-1,4-полидиенов (например, цис-1,4-полибутадиена) в соответствии с одним или несколькими вариантами реализации способа по изобретению цис-1,4-полидиены могут характеризоваться содержанием цис-1,4-соединительных звеньев, большим, чем 96%, в других вариантах реализации большим, чем 97%, в других вариантах реализации большим, чем 98%, в других вариантах реализации большим, чем 98,5% и в других вариантах реализации большим, чем 99%.

В одном или нескольких вариантах реализации полидиены, полученные способом по изобретению, характеризуются молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n), меньшим, чем приблизительно 2,7, в других вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 2,5, в еще одних других вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 2,2 и в еще одних дополнительных вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 2,0.

В конкретных вариантах реализации цис-1,4-полидиены, полученные способом по изобретению, характеризуются содержанием цис-1,4-соединительных звеньев, большим, чем 98,5%, и молекулярно-массовым распределением, меньшим, чем 2,0. Это выгодно, поскольку цис-1,4-полидиены, характеризующиеся суженным молекулярно-массовым распределением, отличаются пониженным гистерезисом, в то время как цис-1,4-полидиены, характеризующиеся повышенным содержанием цис-1,4-соединительных

звеньев, обладают улучшенной способностью подвергаться деформационно-индуцированной кристаллизации и, таким образом, обладают превосходными физическими свойствами, такими как повышенный предел прочности при растяжении и повышенная стойкость к истиранию.

5 Цис-1,4-полидиены, полученные способом по изобретению, обладают превосходными вязкоупругими свойствами и являются особенно хорошо подходящими для использования при изготовлении различных компонентов покрышки, включающих
нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: протекторы покрышек, боковины, подпротекторы и наполнительные шнуры в бортах покрышек. Цис-1,4-
10 полидиены можно использовать в качестве всего или части эластомерного компонента шинной резиновой смеси. В случае использования цис-1,4-полидиенов для получения эластомерного компонента шинной резиновой смеси в сочетании с другими каучуками данными другими каучуками могут являться натуральный каучук, синтетические каучуки и их смеси. Примеры синтетического каучука включают полиизопрен,
15 сополимер поли(стирол-бутадиен), полибутадиен, характеризующийся низким содержанием цис-1,4-соединительных звеньев, терполимер поли(стирол-бутадиен-изопрен) и их смеси. Цис-1,4-полидиены также можно использовать и при изготовлении шлангов, ремней, обувных подошв, уплотнений для стекол, других уплотнений, резины для демпфирования вибрации и другой промышленной продукции.

20 Для того чтобы продемонстрировать практическое применение настоящего изобретения, были получены и протестированы следующие далее примеры. Однако, примеры не должны рассматриваться в качестве ограничения объема изобретения. Для определения изобретения будет использоваться формула изобретения.

Примеры

25 В следующих далее примерах вязкость по Муни (ML_{1+4}) полимерных образцов определяли при 100°C, используя вискозиметр Муни Monsanto, снабженный большим ротором, при времени прогрева в одну минуту и рабочем времени в четыре минуты. Среднечисленную (M_n) и среднемассовую (M_w) молекулярные массы и молекулярно-
30 массовые распределения (M_w/M_n) полимерных образцов определяли по методу гельпроникающей хроматографии (ГПХ), откалиброванному при помощи полистирольных стандартов и констант Марка-Хувинка для рассматриваемых полимеров. Содержание цис-1,4-соединительных звеньев, транс-1,4-соединительных звеньев и 1,2-соединительных звеньев в полимерных образцах определяли по методу
35 инфракрасной спектроскопии.

Пример 1

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате проведения полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей бис(2-этилгексил)фосфат неодима (здесь и далее в настоящем
40 документе сокращенно обозначаемый как NdP), триизобутилалюминий (ТИБА) и этилалюминийдихлорид (ЭАДХ). В качестве источника NdP использовали коммерчески доступный раствор NdP в метилциклогексане с концентрацией 0,126 М. Как было установлено, данный раствор был высоковязким, и обеспечить его перемещение было
трудно.

45 Полимеризационный реактор представлял собой реактор из нержавеющей стали объемом в один галлон (3,79 dm^3), снабженный механическим перемешивающим устройством (вал и лопасти), способным перемешивать высоковязкий полимерный клей. Верх реактора соединяли с системой дефлегматора, предназначенной для

пропускания, конденсирования и отправления на рецикл паров 1,3-бутадиена, формирующихся внутри реактора на протяжении всей полимеризации. Реактор также был снабжен охлаждающей рубашкой, содержащей холодную воду. Теплоту полимеризации отводили отчасти за счет внутреннего охлаждения благодаря использованию системы дефлегматора, а отчасти за счет внешнего охлаждения благодаря наличию переноса тепла к охлаждающей рубашке.

Реактор тщательно продували сухим азотом, после этого загружали в реактор 100 г сухого мономера 1,3-бутадиена, нагревали реактор до 65°C, а затем стравливали пары 1,3-бутадиена из верха системы дефлегматора до тех пор, пока в реакторе больше не осталось жидкого 1,3-бутадиена. В дефлегматор и рубашку реактора подавали охлаждающую воду, а в реактор загружали 1302 г мономера 1,3-бутадиена. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 1,97 мл раствора NdP в метилциклогексане с концентрацией 0,126 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 5,00 мл раствора ЭАДХ в гексане с концентрацией 0,074 М, которую проводили в течение 1-2 минут, отсчитывая от момента добавления смеси NdP и метилциклогексана. По истечении 8,9 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 155,4 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице I.

После выгрузки полимеризационной смеси из реактора визуальный осмотр внутреннего пространства реактора выявил обрастание реактора. Говоря конкретно, вал и лопасти перемешивающего устройства были покрыты некоторым количеством нерастворимого гелеобразного полимера. Обрастание реактора возникало потому, что при вышеупомянутых условиях проведения полимеризации высоковязкий раствор NdP надлежащим образом не перемешивался с другими каталитическими компонентами и мономером, а часть раствора NdP налипала на перемешивающее устройство, что приводило к возникновению обрастания вследствие избыточного прохождения полимеризации на перемешивающем устройстве.

Таблица 1

№ примера	1	2	4	5	6
Соединение Nd	NdP	NdP	NdP	NdV	NdP
Галогенсодержащее соединение	ЭАДХ	ЭАДХ	ЭАДХ	ЭАДХ	ЭАДХ
Система полимеризации	В объеме	В объеме	В объеме	В объеме	В растворе
ML ₁₊₄	18,6	17,7	23,1	20,2	20,7
M _n	136000	116000	126000	102000	98200
M _w	24600	271000	252000	272000	195400
M _w /M _n	1,8	2,3	2,0	2,7	2,0
% цис-1,4	98,6	98,5	98,6	98,6	96,1
% транс-1,4	1,2	1,3	1,2	1,1	3,2
% 1,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,7

Пример 2

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием той же самой каталитической системы, что и использованная в примере 1, за исключением того, что сначала высоковязкий раствор NdP предварительно тщательно перемешивали с мономером до

добавления других каталитических компонентов.

Использовали ту же самую методику получения в реакторе, что и в примере 1. В реактор загружали приблизительно 651 г мономера 1,3-бутадиена. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 0,98 мл раствора NdP в метилциклогексане с концентрацией 0,126 М. После перемешивания получающейся в результате смеси в течение 1,5 часа для обеспечения полного растворения вязкого раствора NdP в мономере в реактор загружали 7,40 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 1,0 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 2,90 мл раствора ЭАДХ в гексане с концентрацией 0,074 М. По истечении 11,7 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 61,2 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице I.

После выгрузки полимеризационной смеси из реактора визуальный осмотр внутреннего пространства реактора выявил наличие чистого реактора без какого-либо обрастания.

Сопоставление результатов, полученных в примере 2, с результатами, полученными в примере 1, свидетельствует о том, что во избежание обрастания реактора необходимо достаточно продолжительное время перемешивать вязкий раствор NdP с мономером до прибавления других каталитических компонентов.

Пример 3

В данном эксперименте получали маловязкий раствор NdP в результате обработки коммерчески доступного высоковязкого раствора NdP небольшим количеством кислоты Льюиса.

К 38,1 мл коммерчески доступного раствора NdP в метилциклогексане с концентрацией 0,126 М добавляли приблизительно 0,18 мл раствора тетрахлорида олова (ТХО) в гексане с концентрацией 1,0 М. После перемешивания вязкость раствора NdP значительно уменьшалась, что приводило к получению намного менее вязкого раствора. Получающийся в результате раствор NdP (здесь и далее в настоящем документе называемый раствором NdP, модифицированным при помощи ТХО) имел концентрацию 0,125 М. Как было обнаружено, раствор NdP, модифицированный при помощи ТХО, было легко перемещать и легко перемешивать с другими каталитическими компонентами или мономером без необходимости в продолжительном времени перемешивания. Поэтому в последующих экспериментах по полимеризации использовали раствор NdP, модифицированный при помощи ТХО.

Пример 4

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированный при помощи ТХО, триизобутилалюминий (ТИБА) и этилалюминийдихлорид (ЭАДХ).

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 20,0 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,00 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 5,85 мл раствора ЭАДХ в гексане с концентрацией 0,074 М, которую проводили в течение 1-2 минут, отсчитывая

от момента добавления смеси NdP и метилциклогексана. По истечении 11,5 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли,

5 коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 180,0 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице I.

10 После выгрузки полимеризационной смеси из реактора визуальный осмотр внутреннего пространства реактора выявил наличие чистого реактора без какого-либо обрастания.

15 Сопоставление результатов, полученных в примере 4, с результатами, полученными в примере 1, свидетельствует о том, что использование раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, является выгодным в том смысле, что какого-либо продолжительного времени перемешивания больше уже не требуется, и во время полимеризации обрастания реактора не происходит.

Пример 5 (сравнительный пример по отношению к примерам 1, 2 и 4)

20 В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей версатат неодима (здесь и далее сокращенно обозначаемый как NdV), ТИБА и ЭАДХ.

25 Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 4,6 мл раствора NdV в циклогексане с концентрацией 0,054 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 5,30 мл раствора ЭАДХ в гексане с концентрацией 0,070 М. По истечении 17,1 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли,

30 коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 196,5 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице I.

35 Сопоставление результатов, полученных в примере 5, с результатами, полученными в примерах 1, 2 и 4, свидетельствует о том, что использование при полимеризации в объеме 1,3-бутадиена NdP вместо NdV приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося суженным молекулярно-массовым распределением.

Пример 6 (сравнительный пример по отношению к примеру 4)

40 В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате проведения полимеризации мономера 1,3-бутадиена с использованием той же самой каталитической системы, что и в примере 4, за исключением того, что полимеризацию проводили в растворе.

45 Полимеризационная емкость представляла собой стеклянную колбу объемом 800 мл, которую промывали и высушивали. Колбу закрывали при помощи самоуплотняющегося резинового вкладыша и перфорированной металлической пробки. После тщательного продувания колбы сухим азотом в колбу загружали 101 г гексана и 232 г смеси 1,3-бутадиен/гексан, содержащей 21,6% (масс.) 1,3-бутадиена. После этого в колбу загружали каталитические ингредиенты в нижеследующем порядке: (1) 0,68 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М, (2) 2,37 мл раствора ТИБА с концентрацией 0,68 М и (3) 0,76

мл раствора ЭАДХ с концентрацией 0,16 М. Колбу в течение 50 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 80°C. Полимеризацию прекращали добавлением 3 мл изопропанола, содержащего 0,30 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали под действием 3 литров изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 43,3 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице I.

Сопоставление результатов, полученных в примере 6, с результатами, полученными в примере 4, свидетельствует о том, что использование NdP при полимеризации в объеме 1,3-бутадиена приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев в сопоставлении с полимером, полученным в результате проведения полимеризации в растворе 1,3-бутадиена в присутствии той же самой каталитической системы.

Пример 7

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированной при помощи ТХО, ТИБА и SnCl₄.

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 21,8 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 4,3 мл раствора SnCl₄ в гексане с концентрацией 0,05 М. По истечении 11,0 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 156,7 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице II.

№ примера	7	8
Соединение Nd	NdP	NdV
Галогенсодержащее соединение	SnCl ₄	SnCl ₄
Система полимеризации	В объеме	В объеме
M _{L1+4}	41,6	44,3
M _n	159000	132000
M _w	376000	438000
M _w /M _n	2,4	3,3
% цис-1,4	98,9	98,9
% транс-1,4	0,9	0,7
% 1,2	0,2	0,4

Пример 8 (сравнительный пример по отношению к примеру 7)

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdV, ТИБА и SnCl₄.

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 4,6 мл раствора NdV с концентрацией

0,054 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 4,3 мл раствора SnCl_4 в гексане с концентрацией 0,05 М. По истечении 19,0 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали

5 под действием 3 галлонов ($11,36 \text{ дм}^3$) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 112,5 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице II.

10 Сопоставление результатов, полученных в примере 8, с результатами, полученными в примере 7, свидетельствует о том, что использование при полимеризации в объеме 1,3-бутадиена NdP вместо NdV приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося суженным молекулярно-массовым распределением.

Пример 9

15 В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированный при помощи ТХО, ТИБА и диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ).

20 Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 20,0 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 8,7 мл раствора ДЭАХ в гексане с концентрацией 0,1 М. По истечении 8,0 минут после начала полимеризации

25 ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов ($11,36 \text{ дм}^3$) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 167,1 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице III.

30 Таблица III

№ примера	9	10	11	12	13
Соединение Nd	NdP	NdP	NdP	NdP	NdP
Галогенсодержащее соединение	ДЭАХ	ДЭАИ	SnCl_4	SnBr_4	SnI_4
Система полимеризации	В объеме	В объеме	В объеме	В объеме	В объеме
35 $M_{L_{1+4}}$	18,7	22,0	20,7	23,8	17,6
M_n	124000	21000	125000	56000	91000
M_w	272000	594000	281000	400000	418000
M_w/M_n	2,2	28,5	2,4	7,2	4,6
40 % цис-1,4	98,7	97,5	98,8	98,6	97,4
% транс-1,4	1,1	1,8	1,0	1,1	2,2
% 1,2	0,2	0,7	0,2	0,3	0,4

Пример 10 (сравнительный пример по отношению к примеру 9)

45 В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате проведения полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированный при помощи ТХО, ТИБА и диэтилалюминиййодид (ДЭАИ).

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 20,0 мл раствора ТИБА в гексане с

концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 8,7 мл раствора ДЭАИ в гексане с концентрацией 0,1 М. По истечении 8,0 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 16,3 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице III.

Сопоставление результатов, полученных в примере 10, с результатами, полученными в примере 9, свидетельствует о том, что использование при полимеризации в объеме 1,3-бутадиена ДЭАХ вместо ДЭАИ приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося значительно суженным молекулярно-массовым распределением, а также повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев.

Пример 11

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированный при помощи ТХО, ТИБА и SnCl₄.

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 4,3 мл раствора SnCl₄ в гексане с концентрацией 0,05 М. По истечении 8,6 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 182,6 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице III.

Пример 12 (сравнительный пример по отношению к примеру 11)

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP, модифицированный при помощи ТХО, ТИБА и тетрабромид олова (SnBr₄).

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP, модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию, загружая в реактор 8,6 мл раствора SnBr₄ в гексане с концентрацией 0,025 М. По истечении 9,0 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов (11,36 дм³) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 78,7 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице III.

После выгрузки полимерного клея из реактора визуальный осмотр реактора выявил

обрастание реактора во время полимеризации, при этом стенка реактора, а также перемешивающее устройство были покрытыми нерастворимым гелеобразным полимером.

Сопоставление результатов, полученных в примере 12, с результатами, полученными в примере 11, свидетельствует о том, что использование SnCl_4 вместо SnBr_4 приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося значительно суженным молекулярно-массовым распределением, а также повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев. В дополнение к этому, в отличие от использования SnBr_4 использование SnCl_4 не приводит к обрастанию реактора. Это выгодно, поскольку реактор можно будет использовать в течение длительного периода времени до того, как появится потребность в его очистке.

Пример 13 (сравнительный пример по отношению к примеру 11)

В данном эксперименте цис-1,4-полибутадиен получали в результате проведения полимеризации в объеме мономера 1,3-бутадиена с использованием каталитической системы, содержащей NdP , модифицированной при помощи ТХО, ТИБА и тетраиодид олова (SnI_4).

Использовали методику, подобную той, что и в примере 1. После термостатирования мономера при 32°C в реактор загружали 29,1 мл раствора ТИБА в гексане с концентрацией 0,68 М с последующим добавлением 2,0 мл раствора NdP , модифицированного при помощи ТХО, в метилциклогексане с концентрацией 0,125 М. После этого инициировали полимеризацию загружая в реактор 8,6 мл раствора SnI_4 в гексане с концентрацией 0,025 М. По истечении 9,7 минут после начала полимеризации ее прекращали добавлением 4,56 мл изопропанола в 1360 г гексана. Получающийся в результате полимерный клей из реактора удаляли, коагулировали под действием 3 галлонов ($11,36 \text{ дм}^3$) изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого высушивали на барабанной сушилке. Выход полимера составлял 114,9 г. Свойства полученного в результате полимера суммарно представлены в таблице III.

Сопоставление результатов, полученных в примере 13, с результатами, полученными в примере 11, свидетельствует о том, что использование SnCl_4 вместо SnI_4 приводит к получению цис-1,4-полибутадиена, характеризующегося значительно суженным молекулярно-массовым распределением, а также повышенным содержанием цис-1,4-соединительных звеньев.

Формула изобретения

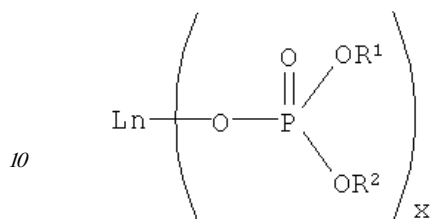
1. Способ получения полидиена, который включает стадию (i) объединения (a) сопряженного диенового мономера, (b) органофосфата лантаноида, (c) алкилирующего агента и (d) хлорсодержащего соединения при мольном соотношении алкилирующего агента и органофосфата лантаноида от 2:1 до 500:1, мольном соотношении хлорсодержащего соединения и органофосфата лантаноида от 0,5:1 до 20:1, и количестве органофосфата лантаноида от 0,001 до 10 ммоль на 100 г сопряженного диенового мономера, где на упомянутой стадии (i) образуется полимеризационная смесь, которая включает менее чем 20 мас.% растворителя при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси и (ii) осуществления полимеризации сопряженного диенового мономера с образованием полидиена, имеющего по меньшей мере 98% цис-1,4 звеньев и молекулярно-массовое распределение менее 2,2.

2. Способ по п.1, где полимеризационная смесь по существу не содержит растворителя.

3. Способ по п.1, где каталитическую систему на основе лантаноида получают «in

situ» в результате непосредственного и индивидуального добавления к сопряженному диеновому мономеру органофосфата лантаноида, алкилирующего агента и хлорсодержащего соединения.

4. Способ по пп.1-3, где органофосфат лантаноида представляет собой органофосфат лантаноида формулы



где Ln представляет собой атом лантаноида, x представляет собой степень окисления атома лантаноида, и каждый из R¹ и R² независимо представляет собой одновалентную органическую группу, или R¹ и R², соединяясь друг с другом, образуют двухвалентную органическую группу.

5. Способ по пп.1-3, где органофосфат лантаноида выбирают из группы, состоящей из ди-н-бутилфосфата неодима, дипентилфосфата неодима, дигексилфосфата неодима, дигептилфосфата неодима, диоктилфосфата неодима, бис(1-метилгептил)фосфата неодима, бис(2-этилгексил)фосфата неодима, дидецилфосфата неодима, дидодецилфосфата неодима, диоктадецилфосфата неодима, диолеилфосфата неодима, дифенилфосфата неодима, бис(п-нонилфенил)фосфата неодима, бутил(2-этилгексил)фосфата неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфата неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфата неодима.

6. Способ по пп.1-3, где хлорсодержащее соединение выбирают из группы, состоящей из элементарного хлора, хлороводорода, органических хлоридов, неорганических хлоридов, хлоридов металлов и их смесей.

7. Способ по п.1, где стадия объединения включает первую стадию, на которой соединение лантаноида объединяют с алкилирующим агентом и дополнительно кислотой Льюиса либо в отсутствие мономера, либо в присутствии сопряженного диенового мономера с образованием первой смеси, и вторую стадию, на которой первую смесь и хлорсодержащее соединение добавляют к мономеру либо постадийно, либо одновременно.

8. Способ по п.1, где мольное соотношение алкилирующего агента и органофосфата лантаноида составляет от 5:1 до 200:1 и мольное соотношение хлорсодержащего соединения и органофосфата лантаноида составляет от 2:1 до 6:1.