



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 074 770** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) МПК<sup>6</sup> **B 01 J 37/00, 31/14, C 08 F 4/64, 210/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

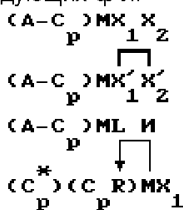
(21), (22) Заявка: 4356746/04, 27.01.1988  
 (30) Приоритет: 30.01.1987 US 011471  
 21.12.1987 US 133052  
 (46) Дата публикации: 10.03.1997  
 (56) Ссылки: Патент ЕПВ N 200351, кл. C 08 F 210/16, 1986.  
 (86) Заявка PCT:  
 US 88/00222 (27.01.88)

(71) Заявитель:  
 Эксон Кемикал Пейтентс Инк. (US)  
 (72) Изобретатель: Говард Уильям Тернер[US],  
 Грегори Джордж Хлатки[US]  
 (73) Патентообладатель:  
 Эксон Кемикал Пейтентс Инк. (US)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Катализатор получают соединением бис(циклопентадиенил)-цирконийпроизводного, которое может быть представлено одной из следующих ф-л:



где М-металл, выбранный из группы, включающей: титан, цирконий и гафний; (А-Ср)-либо (Ср)(Ср\*), либо Ср-А'-Ср\* и Ср и Ср\* одинаковые или различные, замещенные циклопентадиенильные радикалы: А' - ковалентная мостиковая группа, содержащая элемент 4-А группы: L-олефиновый, диолефиновый или ариновый лиганд; X и X' независимо друг от друга выбирают из группы, включающей: гидридрадикалы, углеводородные радикалы, замещенные углеводородные радикалы, органометаллоидные радикалы и т.п. X' и X' соединены друг с другом и связаны с атомом металла с образованием металлцикла, в котором металл X' и X' образуют углеводородный цикл, содержащий 3-20 атомов углерода. R-заместитель на одном из циклопентадиенильных радикалов, который одновременно связан с атомом металла, со вторым компонентом, содержащим катион, способный отдавать протон, и объемистый

лабильный анион, содержащий ряд атомов бора и способный стабилизировать катион циркония с формальным координационным числом 3 и валентностью +4, образующийся в результате соединения компонентов, и второму компоненту отвечает одна из общих ф-л: [L'-H](CX)<sub>a</sub>(BX')<sub>m</sub>X''<sup>b</sup>], где L'-H=N<sup>+</sup>, В и С- бор и углерод, X, X', X'' - радикалы, выбранные независимо друг от друга из группы, включающей: гидрид-радикалы, галогид-радикалы, углеводородные или замещенные углеводородные радикалы, органометаллоидные радикалы и т.п., а и b равно или больше 0, с больше или равно 1; a+b+c четному числу от 2 до 8; m 5-22, [L-H](((CX)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(BX)<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(X<sub>5</sub>)<sup>b</sup>]<sup>c</sup>]<sub>2</sub>M<sup>n+d</sup> где L'-H=N<sup>+</sup>, аммониевый или замещенный аммониевый радикал или фосфониевый или замещенный фосфониевый радикал, в которых до 3-х атомов водорода замещено углеводородными или замещенными углеводородными радикалами, и т.п. В, С, М и Н бор, углерод, переходный металл и водород; X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> и X<sub>5</sub> радикалы, выбранные независимо друг от друга из группы, включающей: гидрид радикалы, галогид-радикалы, углеводородные или замещенные углеводородные радикалы, органометаллоидные радикалы и т.п. а' и b' являются одинаковыми или различными числами, которые больше или равно 0; c' больше или равно 2; a'+b'+c' четному числу от 4 до 8; m' 6-12; удовлетворяет условию, при котором 2c'-n d; d больше или равно 1. 3 з.п. ф-лы.

RU 2 074 770 C1

RU 2 074 770 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 074 770** <sup>(13)</sup> **C1**  
 (51) Int. Cl. <sup>6</sup> **B 01 J 37/00, 31/14, C 08 F 4/64, 210/16**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

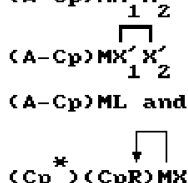
(21), (22) Application: 4356746/04, 27.01.1988  
 (30) Priority: 30.01.1987 US 011471  
 21.12.1987 US 133052  
 (46) Date of publication: 10.03.1997  
 (86) PCT application:  
 US 88/00222 (27.01.88)

(71) Applicant:  
**Ehkson Kemikal Pejntents Ink. (US)**  
 (72) Inventor: Govard Uil'jam Terner[US],  
 Gregori Dzhordzh Khlutki[US]  
 (73) Proprietor:  
**Ehkson Kemikal Pejntents Ink. (US)**

(54) **METHOD OF PREPARING CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION**

(57) Abstract:

FIELD: preparation of catalysts for petrochemical processes. SUBSTANCE: catalyst is prepared from a compound that may be represented with one of the following general formulas  $(A-Cp)MX_1X_2$ , where M -



metal selected from the group containing titanium, zirconium, and hafnium; (A-Cp) or (Cp)(Cp\*), or Cp-A'-Cp and Cp and Cp\* - the same or different, are substituted cyclopentadienyl radicals; A' - is covalently bound bridge group containing 4a group element; L is olefin, diolefin, or aryne ligand; X and X', independent, are selected from group containing hydride radicals, hydrocarbon radicals, substituted hydrocarbon radicals, organometalloid radicals, etc. X and X' are linked to each other and simultaneously to metal atom to form a metallocycle in which metal, X, and X' form hydrocarbon cycle, in which metal, X, and X' form hydrocarbon cycle with 3-29 carbon atoms. R is substituent in one of

cyclopentadienyl radicals, which is at the same time bonded to metal atom, to a second component containing cation capable to release proton, and to bulky labile anion containing a series of boron atoms and capable to stabilize zirconium cation with formal coordination number 3 and valence +4, this anion being formed through combining the components. The second component is described with one of general formulas: (i) [L'-H](CX)<sub>a</sub>(BX')<sub>m</sub>X''<sup>b</sup> where L'-H - hydrogen, X, X', and X'' are selected independently of each other from the group including hydrogen, halogen, hydrocarbon or substituted hydrocarbon residues, organometalloid residues, etc; a and b are each equal or larger 1; a+b+c is even number from 2 to 8; and m = 5-22; and (ii) [CL'-H][[(CX<sub>3</sub>)<sub>a</sub>(BX<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(X<sub>5</sub>)<sub>b</sub>]<sup>c-</sup>]<sub>2</sub>M<sup>n+d</sup> where L'-H is hydrogen, ammonium or substituted ammonium group, phosphonium or substituted phosphonium group wherein up to 3 hydrogen atoms are substituted with hydrocarbon radicals, etc. , M transitional metal, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> and X<sub>5</sub> as above; a' and b', the same or different, are 0 or more than 0, c' is 2 or larger number, and a'+b'+c' is 2,2,6, or 8; m' is 6-12; 2c'-n is at least 1. EFFECT: increased catalytic activity. 4 cl

RU 2074770 C1

RU 2074770 C1

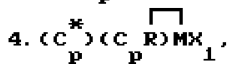
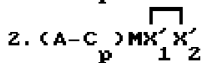
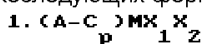
Изобретение относится к каталитической полимеризации и касается способа получения катализатора для полимеризации олефинов.

Известен способ получения катализатора для полимеризации этилена, включающий контактирование в инертном органическом растворителе первого компонента, представляющего собой бис(циклопентадиенил)металлопроизводное, содержащее по меньшей мере один заместитель, способный вступать в реакцию с протоном, металл для которого выбирают из группы, включающей титан, цирконий и гафний, со вторым компонентом, представляющим собой металлоорганическое соединение, при комнатной температуре и атмосферном давлении (см. Европейский патент EP-A-0200351, кл. C 08 F 210/16, опубл. 1986 г.).

Согласно указанному известному способу используется каталитическая система, которая включает металлоцен и алюмоксан. Из описания этого патента следует, что использование обоих ингредиентов обеспечивает получение эффективной каталитической системы для полимеризации олефинов.

Согласно данному изобретению используется каталитическая система, в которой не используется алюминийсодержащее соединение. По сравнению с полимерами, полученными согласно прототипу с использованием каталитической системы, активизированной алюминийорганическим соединением, согласно данному изобретению необходимость в удалении избытка алюминия из полимера отпадает.

Объектом данного изобретения является способ получения катализатора для полимеризации олефинов, в том числе этилена, включающий контактирование в инертном органическом растворителе первого компонента, представляющего собой бис(циклопентадиенил)металлопроизводное, содержащее по меньшей мере один заместитель, способный вступать в реакцию с протоном, металл для которого выбирают из группы, включающей титан, цирконий или гафний, со вторым компонентом, представляющим собой металлоорганическое соединение, при комнатной температуре и атмосферном давлении; способ отличается тем, что в качестве первого компонента используют соединение одной из нижеследующих формул:



где M Ti, Zr, Hf  
в формуле 1 (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (1,3-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (1,3-(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

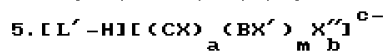
(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> или H;

в формуле 2 (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> - X'<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>);

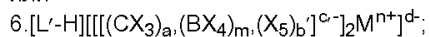
в формуле 3 (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, L

2,3-диметил-1,3-бутадиен; и

в формуле 4 Cr\* (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), CrR (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), X<sub>1</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; а в качестве второго компонента используют борорганическое соединение, содержащее катион, способный отдавать протон, и анион, содержащий множество атомов бора и обладающий объемистостью, лабильностью и способностью стабилизировать катион металла, и отвечающее одной из нижеследующих общих формул



или



в случае формулы 5. [L'-H] [(CX)<sub>a</sub> (BX')<sub>m</sub> X''<sup>c</sup>], где [L'-H] n-Bu<sub>3</sub>NH, X X' X'' H, и если a 2, то m 9, b 1 и c 1, если a 1, то m 11, b 2 или 0 и c 1, если a 0, то m 12, b 0 и c 2, если a 1 и m 10, то b 0 и c 1; или [L'-H] H, X X' = X'' H и a 2, m 9, b 2 и c 0; и в случае формулы 6.

[L'-H] [ [(CX)<sub>a</sub> (BX<sub>4</sub>)<sub>m</sub> (X<sub>5</sub>)<sub>b</sub> ]<sup>c-</sup> ]<sub>2</sub> M<sup>n+</sup> ]<sup>d-</sup>, где L' (PhMe<sub>2</sub>N) или (n-Bu<sub>3</sub>N), X<sub>3</sub> X<sub>4</sub> X<sub>5</sub> H, a' 2, m' 9, b' 0, c' 4, M Co, Fe, Bi и d 1.

Предпочтительно согласно изобретению, второй компонент выбирать из группы, включающей бис[три(н-бутил)аммоний] додекарбонат и

три(н-бутил)аммоний-1-карбаундека- или -1-карбадодекарбонат, а первый компонент выбирать из группы, включающей бис(пентаметилциклопентадиенил)-цирконийд иметил,

(пентаметилциклопентадиенил)циклопентадиенилцирконийдиметил и бис[1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил]цирконийдиметил.

Предпочтительно также второй компонент выбирать из группы, включающей три(н-бутил)аммоний-7,8-дикарбаундекарбоната и

три(н-бутил)аммонийтридекагидридо-7-карбаундекарбонат, и в этом случае предпочтительно первым компонентом является бис(пентаметилциклопентадиенил)-цирконийд иметил и/или (при L'-H H<sup>+</sup>) предпочтительными соединениями являются 7,8-дикарбаундекарбонан(13) или октадекарбонан(22), и в этом случае первый компонент возможно выбирают из группы, включающей бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметил и

бис(этилтетраметилциклопентадиенил)цирконийдиметил.

Кроме того, предпочтительно вторым компонентом является N,N-диметиланилинийбис(ундекагидридо-7,8-дикарбаундекарбонато)кобальта (III) и/или первый компонент выбирают из группы, включающей

1-бис(циклопентадиенил)титан-3-диметилсил ациклобутан, 1-бис(циклопентадиенил)циркон-3-диметил ациклобутан, 1-бис(циклопентадиенил)гафна-3-диметилсил ациклобутан, бис(циклопентадиенил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиен), бис(циклопентадиенил)гафний(2,3-диметил-1,3-бутадиен), (пентаметилциклопентадиенил)тетраметилци

клопентадиенилметил)цирконийфенил и (пентаметилциклопентадиенил)-(тетраметилциклопентадиенилметил)гафнийбензил, или второй компонент выбирают из группы, включающей N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаорато)никелат(III) и N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаорато)феррат(III), и в этом случае предпочтительным первым компонентом является бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийдиметил.

Как правило, большинство вышеуказанных первых компонентов могут быть соединены с большинством вышеперечисленных вторых компонентов с образованием активного катализатора полимеризации олефинов, тем не менее для продолжения процесса полимеризации важно, чтобы первоначально образованный катион металла или продукт его разложения был относительно стабильным катализатором полимеризации олефинов. Кроме того, важно, чтобы анион второго компонента был устойчив к гидролизу, если применяют соль аммоний. Кроме того, для облегчения необходимого переноса протона важно, чтобы кислотность второго компонента относительно первого компонента была достаточной. И, наоборот, основность комплекса металла также должна быть достаточной для облегчения переноса протона. Некоторые металлоценовые соединения устойчивы в реакциях со всеми, кроме самых сильных кислот по Бронстеду, вследствие чего неприемлемы в качестве первых компонентов для получения описываемых здесь катализаторов. В целом, бис(циклопентадиенил)металлопроизводные, которые могут быть гидролизованы водными растворами, могут считаться приемлемыми в качестве первых компонентов для приготовления описываемых здесь катализаторов.

Что касается подбора целевого катиона и стабилизирующего аниона с целью получения активного катализатора настоящего изобретения, необходимо отметить, что два компонента, соединяемые для получения активного катализатора, должны быть выбраны таким образом, чтобы гарантировать замещение аниона мономером или другим нейтральным основанием Льюиса. Это можно достигнуть стерическими затруднениями за счет замещений у атомов углерода циклопентадиенила, а также замещений в самом анионе. Использование пергидрокарбилзамещенных циклопентадиенилметалловых соединений и/или объемистых вторых компонентов, как правило, не препятствует целевому подбору, а на деле, как правило, приводит к более лабильным анионам. Отсюда следует, что металлопроизводные (первые компоненты), пергидрокарбилзамещенные циклопентадиенильные радикалы могут быть эффективно использованы с более широким спектром вторых компонентов по сравнению с металлопроизводными (первые компоненты), содержащими незамещенные циклопентадиенильные радикалы. В самом деле, первые компоненты, содержащие пергидрокарбилзамещенные циклопентадиенильные радикалы, как правило, оказываются эффективными при их

использовании со вторыми компонентами, имеющими как более крупные, так и более мелкие анионы. При снижении числа и размера заместителей в циклопентадиенильных радикальных, однако, более эффективные катализаторы получают со вторыми компонентами, имеющими более крупные анионы.

Как правило, катализаторы могут быть получены соединением двух компонентов в приемлемом растворителе. Катализаторы могут быть использованы для полимеризации  $\alpha$ -олефинов и мономеров с ацетиленовой ненасыщенностью, содержащих 12-18 атомов углерода, и диолефинов, содержащих 4-18 атомов углерода, как для каждого из них, так и для их смеси. Катализатор также может быть использован для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, диолефинов и/или мономеров с ацетиленовой ненасыщенностью в смеси с другими ненасыщенными мономерами. Обычно полимеризацию проводят в условиях, широко применяемых для полимеризации мономеров данного типа. При добавлении непосредственно в процесс полимеризации компонентов и при использовании в этом процессе приемлемого растворителя или разбавителя в этом случае каталитическая система образуется *in situ*. Однако, рекомендуется получать катализатор отдельно перед его добавлением на стадию полимеризации. Хотя катализатор и не содержит пиррофорных компонентов, тем не менее компоненты катализатора чувствительны к влаге и кислороду, и всякие манипуляции с ним следует проводить в инертной атмосфере, например, атмосфере азота, аргона или гелия.

Как указано выше, улучшенные катализаторы настоящего изобретения, как правило, получают в приемлемом растворителе или разбавителе. Приемлемые растворители или разбавители включают любые известные растворители, применяемые для полимеризации олефинов. Таким образом, приемлемые растворители включают углеводороды нормального или изо-строения, такие как изобутан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан и т.п. циклические и ациклические углеводороды, такие как циклогексан, циклогептан, метилциклогексан, метилциклогептан и т.п. ароматические и алкилзамещенные ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол, ксилол и т.п. Приемлемые растворители также включают растворители основного характера, не применявшиеся до настоящего времени в качестве растворителей полимеризации в присутствии обычных катализаторов Циглера-Натта, такие как хлорбензол, дихлорметан и хлористый пропилен.

При соединении в приемлемом растворителе двух компонентов для получения улучшенного катализатора по изобретению весь или часть катиона второго компонента (протон) соединяется с одним из заместителей металлсодержащего (первого) компонента.

При этом происходит выделение нейтрального соединения, которое либо остается в растворе, либо выделяется в виде газа. В этом связи необходимо отметить, что если катионом второго компонента является

протон и один из  $X_1$  или  $X_2$  в металлсодержащем (первом) компоненте представляет гидрид-радикал, в этом случае может происходить выделение газообразного водорода. Аналогично, если катионом второго компонента является протон, а один из  $X_1$  и  $X_2$  представляет метил, в этом случае в виде газа может выделяться метан. В тех случаях, когда первому компоненту соответствуют общие формулы 2, 3 и 4, один из заместителей металлсодержащего (первого) компонента протонирован, однако обычно никакого отделения заместителя от металла не происходит. Рекомендуется, что отношение металлсодержащего (первого) компонента ко второму компоненту составляло 1:1 или более. Сопряженное основание катиона второго компонента, если таковое остается, будет нейтральным соединением, которое остается в растворе или в комплексе с образованным катионом металла, хотя, как правило, катион подбирают таким, чтобы любое связывание нейтрального сопряженного основания с катионом металла было слабым или вообще отсутствовало. Так, с ростом стерического объема сопряженного основания оно попросту остается в растворе, не взаимодействуя с активным катализатором. Например, если катионом второго компонента является ион аммония, такой ион выделяет атом водорода, который, как и в случае, когда катионом является атом водорода, может реагировать с образованием газообразного водорода, метана и т.п. а сопряженным основанием катиона будет аммиак.

Аналогичным образом, если катионом второго компонента является замещенный углеводородным радикалом ион аммония, содержащий по меньшей мере один атом водорода, что существенно для настоящего изобретения, в этом случае отдается атом водорода, реагирующий аналогично тому случаю, когда катионом является атом водорода, а сопряженным основанием катиона является амин. Кроме того, если катионом второго компонента является замещенный углеводородным радикалом ион фосфония, содержащий по меньшей мере один протон, что существенно для настоящего изобретения, в этом случае сопряженным основанием катиона будет фосфин.

При реакции металлсодержащего (первого) компонента со вторым компонентом изначально присутствующий некоординируемый анион второго компонента, используемый для приготовления катализатора, соединяется и стабилизирует либо катион металла с формальным координационным числом 3 и валентностью +4, либо с продуктом разложения катиона.

Катион и анион остаются соединенными пока катализатор контактирует с одним или несколькими олефинами, диолефинами и/или мономерами с ацетиленовой ненасыщенностью как в числом виде, так и в смеси с одним или несколькими другими мономерами. Как указано выше, содержащий во втором компоненте анион должен быть достаточно лабилен, чтобы быть быстро замещенным олефином, диолефином или мономером с ацетиленовой ненасыщенностью с целью ускорения

полимеризации.

Как указано выше, большинство перечисленных первых компонентов соединяется с большинством вторых компонентов с образованием активного катализатора, в частности, активного катализатора полимеризации. Истинные образцы активного катализатора, однако, не всегда достаточно стабильны для того, чтобы их выделить и затем идентифицировать. Более того, хотя многие исходные катионы металла относительно стабильны, выяснилось, что первоначально образовавшиеся катионы металла могут разлагаться с образованием либо активного катализатора полимеризации, либо каталитически неактивных частиц. Однако, большая часть продуктов разложения каталитически активна.

Активный катализатор, который не был выделен, в том числе и активные продукты разложения принадлежат к тому же типу, что и выделенные и полностью охарактеризованные катализаторы, или по крайней мере сохраняют структурные особенности, необходимые для функционирования катализатора, например, реакционно-способную металлоуглеродную связь.

Количество и природа заместителей циклопентадиенильного цикла диктуют размеры стабилизирующего аниона, необходимого для образования особенно активного катализатора полимеризации олефинов. С уменьшением числа заместителей в циклопентадиенильном радикале металлоценового катиона от 5 к 0 данный анион становится все менее лабильным. С уменьшением числа заместителей в циклопентадиенильном радикале металлоценового катиона от 5 к 0 необходимо использовать более крупный или менее реакционно-способный анион для обеспечения лабильности и образования особенно активных образцов катализатора.

В целом, устойчивые, изолируемые катализаторы, полученные способом настоящего изобретения, могут быть выделены из раствора и храниться для последующего применения. Невыделяемые катализаторы обычно хранятся в растворе до их непосредственного использования в полимеризации олефинов. Или же любой катализаторы, полученный способом настоящего изобретения, может оставаться в растворе для последующего использования или может быть использован сразу же после получения в качестве катализатора полимеризации. Более того, и как указано выше, катализатор может быть получен *in situ* добавлением отдельных компонентов в сосуд полимеризации, в котором происходит контактирование компонентов и их реакция с образованием улучшенного катализатора настоящего изобретения.

В целом, и как указано выше, улучшенные катализаторы настоящего изобретения полимеризуют олефины, диолефины и/или мономеры с ацетиленовой ненасыщенностью как в числом виде, как и в смеси с другими олефинами и/или с другими ненасыщенными мономерами в условиях, обычно применяемых для известных катализаторов Циглера-Натта. В способе полимеризации настоящего изобретения молекулярная

масса, видимо, зависит как от концентрации катализатора, так и от температуры и давления полимеризации. Обычно полимеры, получаемые с помощью катализаторов настоящего изобретения в атмосфере, свободной от водорода или других обрывающих цепь соединений, содержат концевую ненасыщенность.

Полимерные продукты, получаемые с помощью катализатора настоящего изобретения, разумеется, будут свободны от определенных следов металлического катализатора, обычно обнаруживаемых в полимерах, получаемых с помощью катализаторов типа катализаторов Циглера-Натта, таких как алюминий, магний, хлорид и т.п. Таким образом, полимерные продукты, получаемые с помощью катализаторов настоящего изобретения, находят более широкое применение, чем полимеры, получаемые с катализаторами типа катализаторов Циглера-Натта, содержащими алкилметалл, такой как алкилалюминий.

В наиболее рекомендуемом варианте выполнения настоящего изобретения катализатор сразу же после получения используют для полимеризации одного или нескольких  $\alpha$ -олефинов, в частности этилена и пропилена, наиболее предпочтительно этилена в температурном интервале 0-100 °С и давлении в интервале 1,06-35,15 кг/см<sup>2</sup>.

Мономеры выдерживают в условиях полимеризации в течение периода в интервале 1-60 мин, используемая концентрация катализатора составляет интервал 10<sup>-5</sup>-10<sup>-1</sup> моля на литр растворителя или разбавителя.

Ниже изобретение поясняют нижеследующие примеры. Однако, необходимо указать, что примеры приведены лишь с целью иллюстрации, и их не следует рассматривать как ограничивающие изобретение. В тех примерах, в которых активный катализатор был выделен и идентифицирован, его анализ проведен с помощью <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии в твердом состоянии и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии в растворе.

Пример 1. В данном примере получают и выделяют активный катализатор полимеризации олефинов соединением в 50 мл толуола 1 г бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметила и 0,82 г три(н-бутил)аммоний-7,8-дикарбаундекаборат а (12). Смесь перемешивают 30 мин при комнатной температуре, растворитель испаряют до половины первоначального объема и добавляют пентан до момента помутнения. После охлаждения до -20 °С в течение ночи твердое желтое вещество отфильтровывают, промывают пентаном и сушат.

Выход активного катализатора 0,75 г. Часть полученного продукта анализирована и идентифицирована как [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrCH<sub>3</sub>][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]

Пример 2. В данном примере получают активный катализатор полимеризации олефинов растворением в 100 мл пентана 1,2 г бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд

иметила с последующим добавлением по каплям 5 мл толуольного раствора, содержащего 0,38 г 7,8-дикарбаундекаборана (13). Из раствора осаждается ярко-желтый осадок, который спустя 30 мин отфильтровывают, промывают пентаном и сушат. Выход продукта 0,95 г. Часть продукта анализируют и идентифицируют как бис(пентаметилциклопентадиенил)метил(дод

-дикарбаундекаборато)цирконий, то есть тот же самый активный катализатор, что и в примере 1.

Пример 3.

В данном примере получают активный катализатор полимеризации олефинов растворением в 60 мл пентана 0,425 г бис(этилтетраметилциклопентадиенил)цирконийдиметила с последующим добавлением по каплям 5 мл толуольного раствора, содержащего 0,125 г 7,8-дикарбаундекаборана (13). Из раствора выделяется ярко-желтый осадок, который спустя 15 минут отфильтровывают, промывают и сушат. Выход продукта 0,502 г. Часть продукта после анализа идентифицируют как

[(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ZrCH<sub>3</sub>][C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]

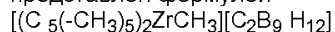
Пример 4. В данном примере полимеризуют этилен с использованием части катализатора, полученного в примере 2, его растворением (50 мг) в 100 мл толуола и переносом раствора в атмосфере азота в перемешиваемый стальной автоклав на 1 литр, предварительно продутый азотом. Добавлением этилена создают давление в 300 psig (2,1 кг/см<sup>2</sup>) и перемешивают при 60 °С. Через 30 мин снимают давление и автоклав открывают. Выход линейного полиэтилена 22,95 г.

Пример 5. В данном примере полимеризуют этилен с помощью катализатора, полученного в примере 3, его растворением (50 мг) в 100 мл толуола и переносом раствора катализатора в атмосфере азота в перемешиваемый стальной автоклав на 1 л, предварительно продутый азотом. Добавлением этилена создают давление в 400 psig (28,12 кг/см<sup>2</sup>) и перемешивают при 40 °С. Спустя час давление снимают и автоклав вскрывают. Выход полученного линейного полиэтилена 74,6 г.

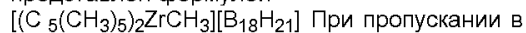
Пример 6. В данном примере снова полимеризуют этилен в присутствии части катализатора, полученного в примере 2, его растворением (75 мг) в 100 мл хлорбензола и перенесением раствора катализатора в атмосфере азота в перемешиваемый стальной автоклав на 1 л, предварительно продутый азотом. Добавлением этилена создают давление в 150 psig (10,55 кг/см<sup>2</sup>) и перемешивают при 40 °С. Через 20 мин давление снимают и автоклав вскрывают. Выход образовавшегося линейного полиэтилена 3,3 г.

Пример 7. В данном примере полимеризуют этилен в присутствии активного катализатора, полученного in situ растворением в 20 мл дихлорметана 80 мг бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметила и 35 мг 1,2-дикарбаундекаборана (13). Затем через раствор в течение минуты барботируют при атмосферном давлении

этилен и полученную взвесь переносят в избыток этанола. Полученный полиэтилен отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход полиэтилена 1,6 г. Катализатор представлен формулой

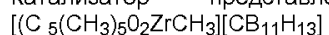


Пример 8. В данном примере получают активный катализатор реакцией бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий диметила (46 мг) и октадекаборана (22) (20 мг) в толуоле (5 мл). Наблюдается значительное выделение газа. Продукт представлен формулой

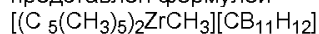


При пропускании в течение 1 мин через раствор этилена раствор разогревается. Сосуд открывают, добавляют ацетон для осаждения полимера, который отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат. Выход полимера 0,32 г.

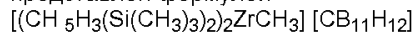
Пример 9. В данном примере получают активный катализатор взаимодействием бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила (40 мг) с три(н-бутил)аммонийтридекагидридо-7-карбаундекаборатом (30 мг) в толуоле (50 мл) в снабженной пробкой круглодонной колбе. Окраска раствора меняется от бесцветной до оранжево-желтой. При пропускании через раствор в течение минуты этилена раствор разогревается с осаждением полимера. Катализатор представлен формулой



Пример 10. В данном примере получают активный катализатор в кювете для ЯМР растворением 50 мг бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила и 40 мг три(н-бутил)аммоний-1-карбадодекабората в 1 мл гексадейтериобензола и перенесением раствора в кювету для ЯМР. С помощью  $^1H$  ЯМР-спектроскопии наблюдают исчезновение исходных соединений, после чего в кювету впрыскивают этилен. При этом из раствора осаждается твердый полимер. Катализатор представлен формулой



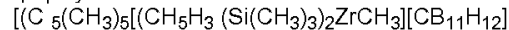
Пример 11. В данном примере снова в кювете для ЯМР получают активный катализатор растворением в 1 мл гексадейтериобензола 100 мг бис[1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил]цирконийдиметила и 60 мг три(н-бутил)аммоний-1-карбадодекабората и перенесением раствора в кювету для ЯМР. В спектре  $^1H$  ЯМР наблюдается исчезновение исходных соединений. После исчезновения всего исходного соединения цирконий в кювету впрыскивают этилен, и из раствора осаждается твердый полимер. Катализатор представлен формулой



Пример 12. В данном примере в кювете для ЯМР снова получают активный катализатор растворением в 1 мл гексадейтериобензола 100 мг (пентаметилциклопентадиенил)[1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил]цирконийдиметила и 70 мг три(н-бутил)аммоний-1-карбадодекабората.

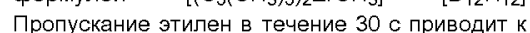
По спектру  $^1H$  ЯМР контролируют исчезновение исходных соединений и после исчезновения всего исходного соединения циркония добавляют впрыскиванием в кювету этилен. Из раствора осаждается твердый

полиэтилен. Катализатор представлен формулой



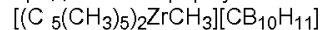
Пример 13. В данном примере получают активный катализатор суспендированием в закрытом мембранной сосуде в 7 мл толуола 80 мг

бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила и 50 мг бис(три(н-бутил)аммоний)додекабората. При смешивании окраска суспензии меняется от бесцветной до желто-зеленой. Катализатор представлен формулой



Пропускание этилена в течение 30 с приводит к образованию в растворе белого полимера с разогревом раствора. Сосуд вскрывают и полимер осаждают этанолом. Выход полиэтилена 0,13 г.

Пример 14. В данном примере получают активный катализатор взаимодействием в снабженном пробкой сосуде бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила (45 мг) и три(н-бутил)аммонийундекагидридо-1-карбадодекабората (30 мг) в толуоле (5 мл). Окраска раствора меняется от бесцветной к желтой. При пропускании через раствор в течение 30 секунд этилена раствор разогревается с осаждением полимера. Катализатор представлен формулой



Пример 15. В данном примере получают активный катализатор суспендированием в закрытом мембранной круглодонном сосуде в 5 мл толуола 80 мг бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметил и 90 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта(III). Желтый раствор окрашивается в оранжево-фиолетовый цвет с выделением газа, Катализатор представлен формулой  $[(C_5(CH_3)_5)_2ZrCH_3][C_2B_9H_{11}_2Co]$  При пропускании через раствор этилена в течение 30 секунд окраска становится темно-фиолетовой, при этом происходит значительное выделение тепла, и раствор становится вязким. Сосуд вскрывают и этанолом осаждают твердый продукт, который промывают 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, этанолом, ацетоном и гексаном. Выход полиэтилена 0,41 г.

Пример 16. В данном примере получают активный катализатор взаимодействием в закрытом мембранной сосуде бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила (40 мг) и N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)феррата (III) (45 мг) в толуоле (10 мл). Катализатор представлен формулой  $[(C_5(CH_3)_5)_2ZrCH_3][C_2B_9H_{11}_2Fe]$  При пропускании через раствор этилена смесь разогревается с осаждением полимера. После вскрытия сосуда его содержимое разбавляют ацетоном, фильтруют и после высушивания получают 0,33 г полимера.

Пример 17. В данном примере получают активный катализатор реакцией в снабженной пробкой круглодонной колбе бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконий иметила (40 мг) с три(н-бутил)аммонийбис(7,8-дикарбаундекаборато)никелата (III) в толуоле (30 мл). Катализатор представлен формулой

$[(C_5(CH_3)_5)_2ZrCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Ni]$

При пропускании через раствор в течение минуты этилена раствор разогревается и осаждается полимер. Колбу открывают и после разбавления ее содержимого ацетоном полимер отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат. Выход выделенного полимера 0,48 г.

Пример 18. В данном примере получают активный катализатор суспендированием в снабженной резиновой пробкой круглодонной колбе на 250 мл толуола 100 мг бис(метилциклопентадиенил)цирконийдигидрида и

N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) (180 мг). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_4(CH_3)_2ZrCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$  После пропускания в течение 10 мин через раствор этилена колбу открывают, ее содержимое переносят в гексан, фильтруют и сушат с получением 2,98 г полимера.

Пример 19. В данном примере получают активный катализатор суспендированием в снабженной резиновой пробкой круглодонной колбе на 100 мл в 50 мл толуола 105 мг бис[1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил]цирконийдиметила и 90 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_3(Si(CH_3)_3)_2ZrCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$ . После пропускания через раствор в течение 10 мин этилена колбу открывают, ее содержимое переносят в этанол и после испарения получают 2,7 г полимера.

Пример 20. В данном примере получают активный катализатор перемешиванием в снабженной пробкой круглодонной колбе на 100 мл 50 мг бис(циклопентадиенил)цирконийдиметила, 90 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) и 50 мл толуола. Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2ZrCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$  При пропускании через раствор этилена в течение минуты никаких видимых изменений не происходит, после чего наблюдается помутнение. Через 10 мин колбу открывают, ее содержимое разбавляют этанолом и после испарения получают 1,9 г полимера.

Пример 21. В данном примере этилен полимеризуют в снабженной пробкой круглодонной колбе реакцией 69 мг бис(циклопентадиенил)гафнийдиметила и 90 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) в 50 мл толуола. Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2HfCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$

При пропускании через раствор этилена через 30 с наблюдается заметное помутнение и разогревание раствора. Через 10 мин раствор переносят в ацетон, полимер отфильтровывают и после высушивания получают 2,2 г линейного полиэтилена.

Пример 22. В данном примере этилен полимеризуют в снабженной пробкой сосуде 50 мг бис(триметилсилилциклопентадиенил)гафнийдиметила с 45 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) в 5 мл толуола.

Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_3(Si(CH_3)_3)_2)HfCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$

При пропускании через раствор этилена происходит образование полимера и разогревание смеси. Через 1 мин сосуд открывают, его содержимое разбавляют ацетоном и после фильтрации получают 0,35 г линейного полиэтилена.

Пример 23. В данном примере проводят сополимеризацию этилена и 1-бутена в толуоле в качестве разбавителя добавлением в атмосфере азота в автоклав из нержавеющей стали, предварительно продутый азотом и содержащий 400 мл сухого бескислородного толуола, 35 мл толуольного раствора, содержащего катализатор, полученный *in situ* из 50 мг бис(циклопентадиенил)цирконийдиметила и 4 мг

N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2ZrCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$  В автоклав добавляют 1-бутен (200 мл) и добавлением этилена создают давление в 120 psig (8,44 кг/см<sup>2</sup>). Содержимое автоклава перемешивают 30 мин при 50°C, охлаждают, давление снижают и содержимое автоклава сушат в токе воздуха. Получают 44,7 г полимера с температурой плавления 117°C. Анализ с помощью инфракрасной спектроскопии показал наличие около 17 этильных отверстий на 1000 атомов углерода.

Пример 24. В данном примере сополимеризуют этилен и 1-бутен в толуоле в качестве разбавителя добавлением в атмосфере азота в автоклав из нержавеющей стали на 1 л, предварительно продутый азотом и содержащий 400 мл сухого бескислородного толуола, 50 мл раствора катализатора в толуоле, содержащего 70 мг бис(циклопентадиенил)гафнийдиметила и 4,5 мг N,

N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). В автоклав добавляют 1-бутен (200 мл) и добавлением этилена создают давление в 120 psig (8,44 кг/см<sup>2</sup>). Содержимое автоклава перемешивают 20 мин при 50°C, охлаждают и давление снижают. Содержимое автоклава сушат током воздуха. Получают 75,1 г полимера с температурой плавления 109°C. Анализ с помощью инфракрасной спектроскопии установил наличие около 29 этильных ответвлений на 1000 атомов углерода. Катализатор формулой  $[(C_5H_5)_2HfCH_3][(C_2B_9H_{11})_2Co]$

Пример 25. В данном примере полимеризуют этилен взаимодействием в снабженной пробкой круглодонной колбе 66 мг

1-бис(циклопентадиенил)титана-3-диметилсилацклобутана с 88 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) в 25 мл толуола. Раствор темнеет при пропускании через него этилена. Через 10 мин колбу открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, полимер отфильтровывают, промывают этанолом и ацетоном и после высушивания получают 0,09 г полиэтилена. Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2Ti(CH_2Si(CH_3)CH_2][(C_2B_9H_{11})_2Co]$

Пример 26. В данном примере в



снабженной пробкой круглодонной колбе полимеризуют этилен реакцией в 20 мл толуола 61 мг 1-бис(циклопентадиенил)циркона-3-диметилсилациклобутана и 87 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2Zr(CH_2Si(CH_3)CH_2)] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$  При пропускании через раствор этилена осаждается полимер с разогревом раствора. Через 10 минут колбу открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, осадок отфильтровывают, промывают этанолом и после высушивания получают 1,41 г полиэтилена.

Пример 27. В данном примере в снабженной пробкой круглодонной колбе взаимодействием в 20 мл толуола 82 мг 1-бис(циклопентадиенил)гафна-3-диметилсилациклобутана и 88 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2Hf(CH_2Si(CH_3)_2)] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$  При пропускании через

раствор этилена происходит осаждение полимера с разогревом раствора. Через 5 мин колбу открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, полимер отфильтровывают, промывают этанолом и после высушивания получают 1,5 г полиэтилена.

Пример 28. В данном примере в снабженной пробкой бутылки полимеризуют этилен реакцией в 50 мл толуола 67 мг бис(циклопентадиенил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиена) с 88 мг N,N-диметиланилиний(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_5)_2Zr(n^3(CH_3)_2(C_6H_5)(CH_2))] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$  При пропускании этилена происходит постепенное нагревание раствора. Через 15 мин бутылку открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, полимер отфильтровывают, промывают этанолом и после высушивания получают 1,67 г полимера.

Пример 29. В данном примере в снабженной пробкой бутылки полимеризуют этилен реакцией в 50 мл толуола 40 мг бис(циклопентадиенил)гафний(2,3-диметил-1,3-бутадиена) с 43 мг N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальтом (III). При пропускании через раствор этилена в течение 30 с происходит помутнение. Через 20 мин бутылку открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, твердый полимер отфильтровывают, промывают этанолом и после высушивания получают 0,43 г полиэтилена.

Пример 30. В данном примере в снабженной пробкой круглодонной колбе полимеризуют этилен реакцией в 20 мл толуола 55 г (пентаметилциклопентадиенил)(тетраметил-э-та<sup>1</sup>-метилен-э-та<sup>5</sup>-циклопентадиенил)цирконийфенила с 45 мг

N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальтом (III). Катализатор представлен формулой  $[(C_5(CH_3)_5)_2Zr(C_6H_5)] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$  При пропускании через

раствор этилена почти сразу же образуется полимер с большим выделением тепла. Через 5 мин колбу открывают, ее содержимое

разбавляют этанолом, осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и после высушивания получают 0,55 г полиэтилена.

5 Пример 31. В данном примере в снабженной пробкой бутылки полимеризуют этилен взаимодействием в 50 мл толуола 80 мг (пентаметилциклопентадиенил)(тетраметилциклопентадиенилметил)гафнийбензила и 60 мг

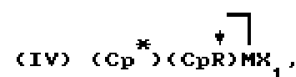
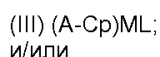
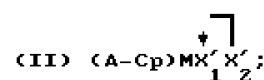
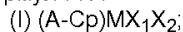
10 N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III). При пропускании в течение 10 мин через раствор этилена происходит осаждение полимера при нагревании раствора. Бутылку открывают, ее содержимое разбавляют этанолом, твердый полимер отфильтровывают, промывают ацетоном и после высушивания получают 0,92 г полиэтилена. Катализатор представлен формулой  $[(C_5(CH_3)_5)_2Hf(CH_2C_6H_5)] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$

20 Пример 32.

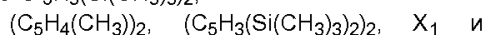
В данном примере полимеризуют этилен реакцией 0,42 г бис(триметилсиллилциклопентадиенил)гафний диметила с 0,08 г N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)кобальтом (III) в 10 мл толуола. Катализатор представлен формулой  $[(C_5H_4Si(CH_3)_3)_2HfCH_3] [(C_2V_9H_{11})_2Co]$  Часть полученного раствора (0,4 мл) инъецируют под давлением 3000 бар в автоклав, находящийся при 160 °C под давлением этилена в 1500 бар. Через 5 с содержимое автоклава выгружают. Получают 2,1 г линейного полиэтилена со средней молекулярной массой 144000 и распределением по молекулярной массе 2,9.

### Формула изобретения:

1. Способ получения катализатора для полимеризации олефинов, включающий контактирование в инертном органическом растворителе первого компонента, представляющего собой бис(циклопентадиенил), металлопроизводное, содержащее по меньшей мере один заместитель, способный вступать в реакцию с протоном, металл для которого выбирают из группы, включающей титан, цирконий или гафний, с вторым компонентом, представляющим собой металлоорганическое соединение, при комнатной температуре и атмосферном давлении, отличающийся тем, что в качестве первого компонента используют соединение одной из следующих формул I-IV:



60 где М титан, цирконий или гафний; в формуле I (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (1,3-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),

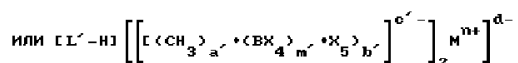
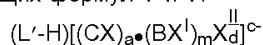


X<sub>2</sub> CH<sub>3</sub> или H;

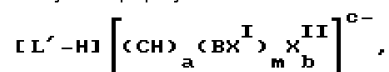
в формуле II (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

в формуле III (A-Cp) (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, L 2,3-диметил-1,3-бутадиен;

в формуле IV Cp\* C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, CpR C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, а в качестве второго компонента используют борорганическое соединение, содержащее катион, способный отдавать протон, и анион, содержащий множество атомов бора, и обладающий объемистостью, лабильностью и способностью стабилизировать катион металла, и отвечающее одной из следующих общих формул V и VI



в случае формулы

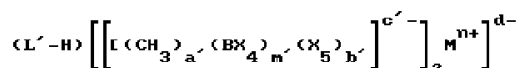


(L'-H) n-Bi<sub>3</sub>NH, X X<sup>I</sup> X<sup>II</sup> H, если a 2, то m 9, b 1 и c 1, если a 1, то m 11, b 2 или 0, и c 1, если a 0, то m 12, b 0 и c 2, если a 1 и m 10, то b 0 и c 1

или

(L'-H) H, X X<sup>I</sup> X<sup>II</sup> H, a 2, m 9, b 2 и c 0;

и в случае формулы



L' (Ph Me<sub>2</sub>N) или (n-Bi<sub>3</sub>N), X<sub>3</sub> X<sub>4</sub> X<sub>5</sub> H, a' 2, m' 9, b' 0, c' 4, M Co, Fe, Ni, d 1,

причем контактирование компонентов осуществляют в течение 0,5 ч.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что второй компонент выбирают из группы, включающей

бис[три(н-бутил)аммоний]додекаборат и три(н-бутил)аммоний-1-карбаундека- или 1-карбадодекаборат, а первый компонент выбирают из группы, включающей бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметил, (пентаметилциклопентадиенил)(циклопентадиенил)цирконийдиметил и бис[1,3-бис(триметилсилил)(циклопентадиенил)цирконийдиметил.

л]цирконийдиметил.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что второй компонент выбирают из группы, включающей

5 три(н-бутил)аммоний-7,8-дикарбаундекаборат и три(н-бутил)аммонийтридекагидридо-7-карбаундекаборат и в этом случае предпочтительным первым компонентом является бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметил и/или при L'-H H<sup>+</sup> предпочтительными соединениями являются 7,8-дикарбаундекаборан (13) или октадекаборан (22) и в этом случае первый компонент выбирают из группы, включающей бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметил и бис(этилтетраметилциклопентадиенил)цирконийдиметил.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что вторым компонентом является N, N-диметиланилинийбис(ундекагидридо-7,8-дикарбаундекаборато)кобальта (III) и/или первый компонент выбирают из группы, включающей

20 1-бис(циклопентадиенил)титан-3-диметилсилациклобутан, 1-бис(циклопентадиенил)цирконий-3-диметилсилациклобутан, 1-бис(циклопентадиенил)гафний-3-диметилсилациклобутан, бис(циклопентадиенил)цирконий(2,3-диметил-1,3-бутадиен)бис(циклопентадиенил) гафний (2,3-диметил-1,3-бутадиен), (пентаметилциклопентадиенил)(тетраметилциклопентадиенилметил)цирконийфенил и (пентаметилциклопентадиенил)(тетраметилциклопентадиенилметил) гафнийбензил, или 25 второй компонент выбирают из группы, включающей N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)никелат (III) и N,N-диметиланилинийбис(7,8-дикарбаундекаборато)феррат (III), и в этом случае предпочтительным первым компонентом является бис(пентаметилциклопентадиенил)цирконийд иметил.

Приоритет по пунктам:

30.01.87 по пп.1 3.

21.12.87 по п.4.

50

55

60