

ÖZET

STEREOÖZGÜL POLİMERİZASYONDAN BİR 1,4-CIS/SİNDİYOTAKTİK 1,2 YAPISINA SAHİP STEREODÜZENLİ DİBLOK POLİBÜTADİYENLER

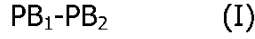
5

Bir 1,4-cis yapısına sahip bir polibütadiyen blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloktan oluşturulan stereodüzenli diblok polibütadiyen. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyen, avantajlı bir şekilde hem ayakkabı endüstrisinde (örneğin ayakkabılar için tabanların üretiminde) hem de motorlu taşıtlar ve/veya kamyonlar için tekerleklerin üretiminde kullanılabilmektedir.

10

İSTEMLER

1. Bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen blok ve bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip bir polibütadiyen bloktan oluşturulan stereodüzenli diblok polibütadiyen olup, aşağıdaki formül (I)'e sahiptir



burada:

- PB_1 , bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyen bloğa karşılık gelmektedir;
- PB_2 , bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip polibütadiyen bloğa karşılık gelmektedir;

%3 molardan daha düşük bir 1,4-*trans* birim içeriğine sahiptir.

2. İstem 1'e göre stereodüzenli diblok polibütadiyen olup, burada söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyen, aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- kızılötesi analiz (FT-IR) sonrasında, sırasıyla 737 cm^{-1} ve 911 cm^{-1} 'de merkezlenen 1,4-*cis* ve 1,2 dizilimlerine tipik bantlar;
- ^{13}C -NMR analizi sonrasında, 30.7 ppm, 25.5 ppm ve 41.6 ppm'de bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyen blok ve bir 1,2 yapısına sahip polibütadiyen blok arasındaki bağlantıların sinyal özellikleri.

3. İstem 1 veya 2'ye göre stereodüzenli diblok polibütadiyen olup, burada söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende:

- bir 1,4-*cis* yapısına sahip blok, -100°C 'den daha düşük veya buna eşit bir cam geçiş sıcaklığı (T_g), -2°C 'den daha düşük veya buna eşit bir kaynama noktası (T_m) ve -25°C 'den daha düşük veya buna eşit bir kristalleşme sıcaklığına (T_c) sahiptir;
- bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip blok, -10°C 'den daha düşük veya buna eşit bir cam geçiş sıcaklığı (T_g), 70°C 'den daha yüksek veya buna eşit bir kaynama noktası (T_m) ve 55°C 'den daha yüksek veya buna eşit bir kristalleşme sıcaklığına (T_c) sahiptir.

4. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyenin, 1.9 ila 2.2 arasında değişim gösteren bir M_w/M_n oranına (M_w = ağırlık ortalamal molekül ağırlığı, M_n = sayısal ağırlık ortalamal molekül ağırlığı) karşılık gelen bir polidispersiyon endeksine (PDI) sahip olduğu, önceki istemlerden herhangi birine göre stereodüzenli diblok polibütadiyen.

5

5. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende, bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyen bloğun, gerilime tabi tutulmayan durgun koşullar altında oda sıcaklığında amorf olduğu ve bir 1,4-*cis* yapısına sahip söz konusu polibütadiyen blokta bulunan bütadiyen birimlerin toplam molar miktarına göre, %96 molardan daha yüksek veya buna eşit bir 1,4-*cis* içeriğine sahip olduğu, önceki istemlerden herhangi birine göre stereodüzenli diblok polibütadiyen.

10

6. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende, bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip polibütadiyen bloğun, %15'ten daha yüksek veya buna eşit bir sindiyotaktik triad içeriğine [%(*rr*)] sahip olduğu, önceki istemlerden herhangi birine göre stereodüzenli diblok polibütadiyen.

15

7. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende 1,4-*cis*/1,2 molar oranı 15:85 ila 80:20 aralığında olduğu, önceki istemlerden herhangi birine göre stereodüzenli diblok polibütadiyen.

20

8. Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyenin, 100,000 g/mol ila 800,000 g/mol aralığında bir ağırlık ortalamal molekül ağırlığına (M_w) sahip olduğu, önceki istemlerden herhangi birine göre stereodüzenli diblok polibütadiyen.

25

9. Önceki istemlerden herhangi birine göre bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin preparasyonuna yönelik bir proses olup, aşağıdakileri içermektedir:

- bir 1,4-*cis* canlı yapısı sahip polibütadiyenin elde edilmesi için, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandı içeren bir katalitik sistemin mevcudiyetinde 1,3-bütadiyenin tamamen veya kısmen stereoözümlü polimerizasyona tabi tutulması

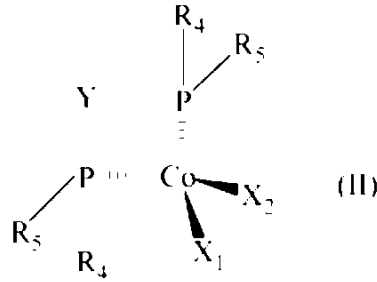
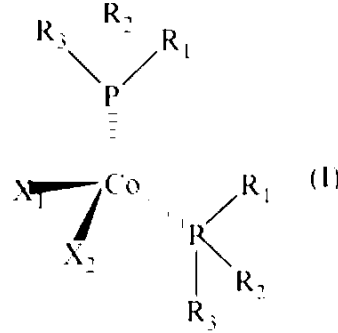
30

- bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen blok ve bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip bir polibütadiyen blokta oluşturulan söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyenin elde edilmesi için, en az bir tek dişli aromatik fosfinin ve isteğe bağlı

35

olarak 1,3-bütadiyenin eklenmesi ve söz konusu stereoözüml polimerizasyona devam edilmesi.

10. İstem 9'a göre proses olup, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip söz konusu kobalt kompleksi, aşağıdaki genel formüller (I) veya (II)'ye sahip kobalt komplekslerinden seçilmektedir:



burada:

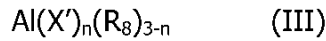
- aynı veya farklı olan R₁ ve R₂, lineer veya dallanmış bir C₁-C₂₀ alkil gruplar, C₃-C₃₀ sikloalkil gruplarından seçilmektedir;
- R₃, lineer veya dallanmış bir C₁-C₂₀ alkil gruplar, C₃-C₃₀ sikloalkil gruplarından seçilmektedir;
- aynı veya farklı olan R₄ ve R₅, lineer veya dallanmış C₁-C₂₀ alkil gruplar, C₃-C₃₀ sikloalkil gruplar, C₆-C₃₀ aril gruplarından seçilmektedir, daha da tercihen metil, etil, n-propil, *izo*-propil, *tert*-bütil, siklopentil, sikloheksil, fenilden seçilmektedir;
- Y, bir çift değerli grubu -(CH₂)_n- temsil etmektedir, burada n, 1 ila 5 aralığında olan bir tamsayıdır veya bir çift değerli grubu -NR₆- temsil etmektedir, burada R₆, bir hidrojen atomunu veya lineer veya dallanmış bir C₁-C₂₀ alkil grubunu temsil etmektedir, daha da tercihen bir hidrojen atomudur; veya bir çift değerli grubu -(CH₂)_m-R'-(CH₂)_m- temsil etmektedir, burada R', isteğe bağlı olarak ikame edilmiş bir

aril grubunu temsil etmektedir;

- aynı veya farklı olan X_1 ve X_2 , bir halojen atomunu temsil etmektedir; veya lineer veya dallanmış C_1-C_{20} alkil gruplar, $-OCOR_7$ gruplar veya $-OR_7$ gruplarından seçilmektedir, burada R_7 , lineer veya dallanmış C_1-C_{20} alkil gruplarından seçilmektedir.

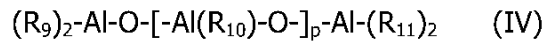
11. Söz konusu katalitik sistemin, karbondan farklı bir element M' organik bileşiklerinden seçilen en az bir ko-katalizör içerdiği, söz konusu elementin M' , Elementlerin Periyodik Tablosunun gruplar 2, 12, 13 veya 14'e ait elementlerden seçildiği, İstem 9 veya 10'a göre proses.

12. İstem 11'e göre proses olup, burada söz konusu ko-katalizör, genel formül (III)'e sahip alüminyum alkilerden seçilmektedir:



burada X' , klor, brom, iyot, flor gibi bir halojen atomu temsil etmektedir; R_8 , lineer veya dallanmış C_1-C_{20} alkil gruplar, sikloalkil gruplar, aril gruplardan seçilmektedir, söz konusu gruplar, isteğe bağlı olarak bir veya daha fazla silikon veya germanyum atom ile ikame edilmektedir; ve n , 0 ila 2 aralığında olan bir tamsayıdır.

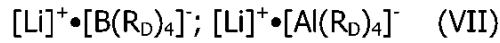
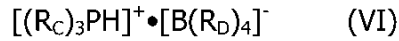
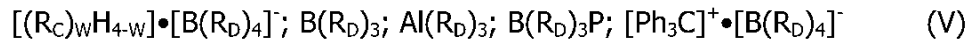
13. İstem 11'e göre proses olup, söz konusu ko-katalizör, Elementlerin Periyodik Tablosunun gruplar 13 veya 14'e ait olan karbondan, örneğin genel formül (IV)'e sahip alüminoksanlardan farklı bir element M'' 'nin organo-oksijenlenmiş bileşiklerinden seçilmektedir:



burada aynı veya farklı olan R_9 , R_{10} ve R_{11} , bir hidrojen atomu, örneğin klor, brom, iyot, flor gibi bir halojen atomunu temsil etmektedir; veya bunlar, lineer veya dallanmış C_1-C_{20} alkil gruplar, sikloalkil gruplar, aril gruplardan seçilmektedir, söz konusu gruplar, isteğe bağlı olarak bir veya daha fazla silikon veya germanyum atomu ile ikame edilmektedir; ve p , 0 ila 1,000 aralığında bir tamsayıdır.

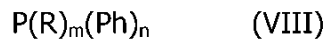
14. İstem 11'e göre proses olup, burada söz konusu ko-katalizör, İstem 10'a göre

engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksi ile reaksiyona girebilen, bir yandan en az bir nötr bileşiği ve öte yandan ligand ile koordine metal (Co) barındıran bir katyon ve metal M' barındıran koordine olmayan organik anyondan oluşan bir iyonik bileşiği oluşturması için bir tek-veya çok-değerli anyonu buradan çıkarılabilen karbondan farklı bir element M'nin organometalik bileşikleri veya organometalik bileşiklerinin karşılarından seçilebilmektedir, burada negatif yükün, alüminyum ve özellikle bor bileşikleri gibi, aşağıdaki genel formüller (V), (VI) veya (VII) ile temsil edilenler gibi bir çokmerkezli yapı üzerinde dağılımı genişletilebilmektedir:



burada w, 0 ile 3 aralığında bir tamsayıdır, her bir grup R_C, bağlanarak, 1 ile 10 karbon atomuna sahip bir alkil grubu veya bir aril grubu temsil etmektedir ve her bir grup R_D, bağlanarak, 6 ile 20 karbon atomuna sahip kısmen veya tamamen, tercihen tamamen florinlenmiş bir aril grubu temsil etmektedir, P, isteğe bağlı olarak ikame edilen bir pirol radikali temsil etmektedir.

15. İstemler 9 ile 14'ten herhangi birine göre proses olup, burada söz konusu tek dişli aromatik fosfin, genel formül (VIII)'e sahip aromatik fosfinlerden seçilmektedir:



burada:

- R, lineer veya dallanmış C₁-C₁₆ alkil grupları, isteğe bağlı olarak ikameli C₃-C₁₆ sikloalkil grupları, alil grupları, isteğe bağlı olarak ikameli fenilden seçilmektedir;
- Ph, isteğe bağlı olarak ikameli fenildir;
- birbirinden farklı olan m ve n, 1 veya 2'dir, m+n = 3'tür.

16. İstemler 9 ile 15'ten herhangi birine göre proses olup, burada söz konusu proses, aşağıdakilerden seçilen bir inert organik çözücünün mevcudiyetinde gerçekleştirilmektedir:

bütan, pentan, heksan, heptan veya bunların karışımları gibi doymuş alifatik hidrokarbonlar;

siklopentan, sikloheksan veya bunların karışımları gibi doymuş sikloalifatik hidrokarbonlar;

1-büten, 2-büten veya bunların karışımları gibi mono-olefinler; benzen, tolüen, ksilen veya bunların karışımları gibi aromatik hidrokarbonlar; metilen klorür, kloroform gibi halojenlenmiş hidrokarbonlar,

karbon tetraklorürü, trikloroetilen, perkloroetilen, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, bromobenzen, klorotolüen veya bunların karışımları

17. Söz konusu inert organik çözücülerde polimerize edilecek 1,3-bütadiyen konsantrasyonunun, 1,3-bütadiyen ve inert organik çözücü karışımının toplam ağırlığına göre ağırlık cinsinden %5 ila %50 aralığında olduğu, İstem 16'ya göre proses.

18. Söz konusu prosesin, -70°C ila +120°C aralığında bir sıcaklıkta gerçekleştirildiği, İstemler 9 ila 17'den herhangi birine göre proses.

TARİFNAME

STEREOÖZGÜL POLİMERİZASYONDAN BİR 1,4-CIS/SİNDİYOTAKTİK 1,2 YAPISINA SAHİP STEREODÜZENLİ DİBLOK POLİBÜTADİYENLER

5

Mevcut buluş, bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir stereodüzenli diblok polibütadiyen ile ilgilidir.

10

Daha da spesifik olarak mevcut buluş, bir 1,4-*cis* yapısına sahip olan bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip olan bir polibütadiyenden oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyen ile ilgilidir.

15

Mevcut buluş, ayrıca, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip en az bir kobalt kompleksi içeren bir katalitik sistemin mevcudiyetinde 1,3 bütadiyenin tüm veya kısmi stereoözügöl polimerizasyona maruz bırakılmasında ve sonrasında en az bir tek dişli aromatik fosfinin ve isteğe bağli olarak 1,3-bütadiyenin eklenmesini ve söz konusu stereoözügöl polimerizasyona devam edilmesini içeren, bir 1,4-*cis* yapısına sahip olan bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip olan bir polibütadiyenden oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin preparasyonuna yönelik bir proses ile ilgilidir.

20

Söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyen, hem ayakkabı endüstrisinde (örneğin ayakkabılar için tabanların üretiminde) ve motorlu taşıtlar ve/veya kamyonlar için tekerlerin üretiminde avantajlı bir şekilde kullanılabilmektedir.

25

Konjuge dienlerin stereoözügöl polimerizasyonunun, en yaygın şekilde kullanılan kauçuklar arasında olan ürünlerin elde edilmesi için kimyasal endüstride son derece önemli bir proses olduğu bilinmektedir.

30

Ayrıca, 1,3-bütadienin (başka bir deyişle 1,4-*cis*; 1,4-*trans*; sindiyotaktik 1,2; izotaktik 1,2; ataktik 1,2; değişken bir 1,2 birim içeriğine sahip bir karışık 1,4-*cis*/1,2 yapısı) stereoözügöl polimerizasyonundan elde edilebilen çeşitli polimerler arasından yalnızca 1,4-*cis* polibütadiyen ve sindiyotaktik 1,2 polibütadiyenin endüstriyel olarak üretildiği ve ticari olarak kullanıldığı bilinmektedir. Söz konusu polimerler ile ilgili ilave ayrıntılar, örneğin şu dokümanlarda bulunabilmektedir: Takeuchi Y. ve ark., "New Industrial Polymers", "American Chemical

35

Society Symposium Series" (1974), Cilt 4, sayfa 15-25; Halasa A. F. ve ark., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1989), 4üncü Baskı Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley ve Sons, New York, Cilt 8, sayfa 1031-1045; Tate D. ve ark., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (1989), 2nci Baskı Mark H. F. Ed., John Wiley ve Sons, New York, Cilt 2, sayfa 537-590; Kerns M. ve ark., "Butadiene Polymers", "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003) içinde, Mark H. F. Ed., Wiley, Cilt 5, sayfa 317-356.

1,4-*cis* polibütadiyen, özellikleri, doğal kauçuğun özelliklerine son derece benzer olan ve ana kullanımı motorlu taşıtlar ve/veya kamyonlar için tekerleklerin üretiminde olan, genellikle %96-%97 oranında eşit bir 1,4-*cis* birim içeriğine, yaklaşık -2°C'lik bir erime noktasında (T_m), yaklaşık -25°C'lik bir kristalleşme sıcaklığında (T_c) ve -100°C'nin altında bir camsı geçiş sıcaklığında (T_g) sahip olan bir sentetik elastomerdir. Özellikle tekerleklerin üretiminde, yüksek bir 1,4-*cis* birim içeriğine sahip polibütadiyen kullanılmaktadır.

1,4-*cis* polibütadiyen, genellikle, titanyum (Ti), kobalt (Co), nikel (Ni), neodimiyum (Nd) bazlı katalizörler içeren çeşitli katalitik sistemleri kullanan polimerizasyon prosesleri vasıtasıyla hazırlanmaktadır. Kobalt bazlı katalizörleri içeren katalitik sistemler, yüksek bir katalitik aktiviteye ve stereoözgüllüğe sahiptir ve bunların formülasyonları değiştirilerek, yukarıda listelenenler arasından en çok yönlü olduğu düşünülebilmektedir, bunlar, örneğin Porri L. ve ark., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. ve ark. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Cilt 4, Kısım II, sayfa 53-108; Thiele S. K. H. ve ark., "Macromolecular Science. Kısım C: Polymer Reviews" (2003), C43, sayfa 581-628; Osakada, K. ve ark., "Advanced Polymer Science" (2004), Cilt 171, sayfa 137-194; Ricci G. ve ark., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., ABD, sayfa 1-36; Ricci G. ve ark., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Cilt 254, sayfa 661-676; Ricci G. ve ark., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., ABD, sayfa 39-81 dokümanlarında açıklandığı üzere, yukarıda gösterilen polibütadiyenin tüm muhtemel stereoizomerlerini verebilmektedir.

Katalitik sistem kobalt bis-asetilasetonat/dietilalüminyum klorür/su [$\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$], örneğin, yaklaşık %97 oranında eşit bir 1,4-*cis* içeriğine sahip bir polibütadiyen sağlamaktadır ve örneğin Racanelli P. ve ark., "European Polymer Journal" (1970), Cilt 6, sayfa 751-761 dokümanında açıklandığı üzere normalde bu polimerin endüstriyel üretimi için kullanılmaktadır. Katalitik sistem kobalt tris-asetilasetonat/metilalümonoksan [$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{MAO}$],

ayrık, yaklaşık %97 oranla eşit bir 1,4-cis içeriğine sahip bir polibütadiyen sağlamaktadır ve örneğin Ricci G. ve ark., "Polymer Communication" (1991), Cilt 32, sayfa 514-517 dokümanında açıklandığı üzere normalde bu polimerin endüstriyel üretimi için kullanılmaktadır

5

Katalitik kobalt bis-asetilasetonat/tri-etilalüminyum/su $[Co(acac)_3/AlEt_3/H_2O]$, öte yandan, örneğin şu dokümanda açıklandığı üzere bir karışık 1,4-cis/1,2 equibinary yapıya sahip bir polibütadiyen sağlamaktadır Furukawa J. ve ark., "Polymer Journal" (1971), Cilt 2, sayfa 371-378. Ancak söz konusu katalitik sistem, karbon disülfür (CS_2) mevcudiyetinde, yüksek derecede kristalli sindiyotaktik 1,2-polibütadiyenin endüstriyel üretimine yönelik proseslerde kullanılmaktadır. Bu prosesler ile ilgili ilave ayrıntılar, örneğin şu dokümanlarda bulunabilmektedir: Ashitaka H. ve ark., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Cilt 21, sayfa 1853-1860; Ashitaka H. ve ark., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Cilt 21, sayfa 1951-1972; Ashitaka H. ve ark., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Cilt 21, sayfa 1973-1988; Ashitaka H. ve ark., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Cilt 21, sayfa 1989-1995.

10

15

20

25

Sindiyotaktik 1,2-polibütadiyenin preparasyonuna yönelik son derece aktif ve stereoözümlü bir katalitik sistem, örneğin, Ricci G. ve ark., "Polymer Communication" (1988), Cilt 29, sayfa 305-307 dokümanında açıklandığı üzere karbon disülfür (CS_2) ile örneğin, Natta G. ve ark., "Chemical Communications" (1967), Sayı 24, sayfa 1263-1265 dokümanında açıklanan allil kobalt kompleksi ($\eta^4-C_4H_6$) ($\eta^5-C_8H_{13}$) Co kombinasyonundan elde edilebilmektedir. Bu allil kobalt kompleksi, örneğin US 5,879,805 sayılı Amerika patent dokümanında açıklandığı üzere oda sıcaklığında 1,3-bütadiyeni dimer oluşturabilmektedir ancak örneğin Ricci G. ve ark., "Polymer Communication" (1988), Cilt 29, sayfa 305-307 dokümanında açıklandığı üzere düşük bir sıcaklıkta ($-30^\circ C$) çalışan sindiyotaktik 1,2-bütadiyen verebilmektedir.

30

35

Bir sindiyotaktik 1,2- yapıya veya polimerik zincir boyunca rastgele dağılan 1,4-cis ve 1,2 birimine sahip bir karışık 1,4-cis/1,2 yapıda bulunduran polibütadiyenler, ayrıca, örneğin şu Amerika patent dokümanlarında açıklandığı üzere fosfinlerin (başka bir deyişle trifenilfosfin) mevcudiyetinde kobalt diklorürün ($CoCl_2$) veya kobalt dibromürün ($CoBr_2$) organik alüminyum bileşikler (örneğin, alüminyumun veya alüminoksanların alkil bileşikler) ile kombinasyonu ile elde edilen katalitik sistemler kullanılarak üretilmektedir. US 5,879,805, US 4,324,939, US 3,966,697, US 4,285,833, US 3,498,963, US 3,522,332, US 4,182,813, US 5,548,045, US

7,009,013 sayılı patent dokümanları veya Shiono T. ve ark., "Macromolecular Chemistry and Physics" (2002), Cilt 203, sayfa 1171-1177, "Applied Catalysis A: General" (2003), Cilt 238, sayfa 193-199, "Macro-molecular Chemistry and Physics" (2003), Cilt 204, sayfa 2017-2022, "Macromolecules" (2009), Cilt 42, sayfa 7642-7643. Söz konusu katalitik sistemler ile elde edilen polibütadiyenlerin regiodüzenliliği ve kristallliği, yukarıda gösterilen Ricci G. ve ark., "Polymer Communication" (1988), Cilt 29, sayfa 305-307 dokümanında açıklanan katalitik sistem ile elde edilen polibütadiyenlerinkine göre çok daha düşüktür (örneğin %80 - %90 oranında 1,2 birimleri, 75°C ila 90°C aralığında olan kaynama noktası (T_m)).

Çeşitli fosfinler ile kobalt önceden oluşturulmuş komplekslerini içeren katalitik sistemler ile 1,3-bütadiyenin polimerizasyonuna ilişkin ilave ayrıntılar, örneğin IT 1,349,141, IT 1,349,142, IT 1,349,143 sayılı İtalya patent dokümanlarında ve WO 2003/018649 sayılı Uluslararası patent başvurusunda sağlanmaktadır. Farklı fosfinlerin kullanımı fosfinlerin sterik ve elektronik özelliklerinin, örneğin şu dokümanlarda açıklandığı üzere, büyük ölçüde fosfor atomundaki ikamelerin türüne bağlı olduğunun iyi bilinmesinden kaynaklanmaktadır. Dierkes P. ve ark., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1999), sayfa 1519-1530; van Leeuwen P. ve ark., "Chemical Reviews" (2000), Cilt 100, sayfa 2741-2769; Freixa Z. ve ark., "Dalton Transactions" (2003), sayfa 1890-1901; Tolman C., "Chemical Reviews" (1977), Cilt 77, sayfa 313-348.

Yukarıda gösterilen fosfinlerin kullanımı ile ilişkin dokümanlar, metilalüminoksan (MAO) ile birleştirilen kobalt önceden oluşturulmuş fosfin komplekslerinin kullanımı, polibütadiyenin mikroyapısını yönetilmesine nasıl olanak sağladığını, dolayısıyla kobalt atomu ile koordine fosfin türüne bağlı olarak, çeşitli yapıları sahip polibütadiyenlerin elde edilmesinin nasıl sağlandığını göstermektedir.

Engellenmiş tek dişli alifatik fosfinlere (örneğin P^tBu_3 , P^iPr_3 , $P^tBu_2^iPr$, P^tBu_2Me , P^tBu_2Cy , P^tBuCy_2 , PCy_3 , $PCyp_3$ burada P = fosfor, tBu = *tert*-bütil, iPr = *izo*-propil, Cy = sikloheksil ve Cyp = siklopentil) sahip kobalt komplekslerini içeren katalitik sistemler ile 1,3-bütadiyenin stereoözl polimerizasyonu, yaygın olarak bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyenleri sağlamaktadır, oysa bir karışık 1,4-*cis*/1,2 yapısına sahip polibütadiyenler, örneğin WO 2003/1018649 sayılı Uluslararası patent başvurusunda açıklandığı üzere daha az bir sterik engelle sahip fosfinleri (örneğin, PCy_2H ; P^tBu_2H ; PEt_3 ; P^nPr_3 burada P = fosfor, Cy = sikloheksil, tBu = *tert*-bütil, Et = etil ve nPr = *n*-propil) bulunduran kobalt komplekslerini içeren katalitik sistemler kullanılarak elde edilmiştir.

Yüksek bir 1,4-cis birim içeriğine ($\geq 96\%$) sahip polibütadiyenler, örneğin Ricci G. ve ark., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Cilt 254, sayfa 661-676; Ricci G. ve ark., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., ABD, sayfa 39-81 dokümanında açıklandığı üzere, kobalt atomu ile koordine iki dişli fosfinin türüne bakmaksızın, iki dişli fosfinlere sahip kobalt komplekslerini [örneğin, $\text{CoCl}_2[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]$ /MAO, burada Co = kobalt, Cl = klor, R = metil, etil, fenil, $n = 1$ veya 2, P = fosfor ve MAO = metilalüminoksan) içeren katalitik sistemler ile elde edilmiştir.

10 Aromatik fosfinlerden seçilen ligandlara sahip kompleksleri e.g., $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ (burada Co = kobalt, Cl = klor, P = fosfor, R = metil, n-propil, etil, *izo*-propil, sikloheksil, Ph = fenil, MAO = metilalüminoksan) içeren katalitik sistemler, öte yandan, IT 1,349,142, IT 1,349,143 sayılı İtalya patent dokümanlarında açıklandığı üzere 1,3-bütadiyenin 1,2 polimerizasyonu için son derecede aktif olduğunu kanıtlamıştır. Söz konusu katalitik sistemler kullanılarak, aslında, 15 esasen bir 1,2 yapısına ($\%70$ ila $\%90$ aralığında) sahip polibütadiyenler elde edilmiştir, böylelikle bunlar, kompleks türüne ve polimerizasyon koşullarına göre bir değişken 1,2 birim içeriğine sahip olmaktadır. Ayrıca, elde edilen polibütadiyenlerin yönlenmesinin, büyük ölçüde kompleks türüne, başka bir deyişle kobalt atomuna bağlı fosfin türüne bağlı olduğu, ve ^{13}C -NMR spektrumları tarafından belirlenen, sindiyotaktik triad [$\%(\text{rr})$] içeriği (başka bir deyişle 20 yüzdesi) olarak ifade edilen sindiyotaktik endeks, fosfor atomuna bağlı alkil grubunun sterik gereksiniminde bir artışla artmaktadır.

Daha az sterik olarak engellenmiş fosfin ligandlarına (örneğin PMePh_2 ; PEtPh_2 ; P^iPrPh_2 burada P = fosfor, Me = metil, Et = etil, Ph = fenil, ^iPr = n-propil) sahip sistemler ile elde 25 edilen 1,2 polibütadiyenler, düşük bir kristallite ve $\%20$ ila $\%50$ aralığında olan bir sindiyotaktik triad içeriğine [$\%(\text{rr})$] sahip olduğunu kanıtlamıştır. Oysa daha yüksek sterik engelleme sahip fosfin ligandları [örneğin, P^iPrPh_2 , PCyPh_2 burada P = fosfor, ^iPr = *izo*-propil, Ph = fenil, Cy = sikloheksil) kullanan katalitik sistemler ile elde edilen polibütadiyenler, polimerizasyon koşullarına bağlı olarak 100°C ila 140°C aralığında olan bir kaynama 30 noktasına (T_m) sahip olarak ve $\%60$ ila $\%80$ aralığında olan bir sindiyotaktik triad içeriğine [$\%(\text{rr})$] sahip olarak kristalli olduğunu kanıtlamıştır.

Örneğin IT 1,349,141, IT 1,349,142 sayılı İtalya patent dokümanlarında açıklandığı üzere $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ formülüne (burada Co = kobalt, Cl = klor, R = metil, etil, sikloheksil, Ph = fenil, MAO = metilalüminoksan) sahip aromatik fosfinlere sahip kobalt kompleksleri içeren 35

katalitik sistemler ile 1,3-bütadiyenin polimerizasyonu ayrıca açılanmıştır. Söz konusu katalitik sistemler kullanılarak esasen 1,2-polibütadiyenler elde edilmiştir, ancak polimerlerin sindiyotaktik endeksi, aynı polimerizasyon koşulları altında, yukarıda açılan $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ formülüne sahip aromatik fosfinler bulunduran kobalt komplekslerini içeren katalitik sistemler ile elde edilen 1,2-polibütadiyenlerinkine göre genellikle nispeten daha düşük olduğunu kanıtlamıştır. Aslında sindiyotaktik triad içeriği [% (rr)] %15 ila %45 aralığındadır.

Ancak, hem bileşim hem de mikroyapı ve ayrıca üretim yöntemi bakımından, mevcut buluşun kapsamındaki stereoözümlü diblok polibütadiyenden farklı olan bütadiyen bazı simetrik veya asimetrik, diblok veya triblok polimerler de teknikte bilinmektedir. Teknikte bilinen diblok veya triblok polimerler, aslında, esasen çeşitli homopolimerlerin post-modifikasyon reaksiyonları (örneğin, aşılama) ile, veya reaktifler olarak lityumalkiller kullanılarak anyonik polimerizasyon ile, veya radikal başlatıcılar kullanılarak emülsiyon polimerizasyon ile elde edilmektedir. Söz konusu diblok veya triblok polimerler, sıklıkla, poliizopren, stiren veya stiren-bütadiyen bloklarına sahip farklı yapıları (bütadiyenin anyonik veya radikalik polimerizasyonunda baskın olduğundan dolayı yaygın olarak bir 1,4-*trans* yapıya sahip polibütadiyen bloklarını birleştirilmesinden oluşmaktadır. Özellikle, bir 1,4-*trans* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğunda ana zincir boyunca çift bağları olduğu, oysa mevcut buluşun kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyenin bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip polibütadiyen bloğunda ana zincirin dışında çift bağları olduğu belirtilmelidir.

Yukarıdaki diblok veya triblok polimerler ile ilgili ilave ayrıntılar, örneğin şu dokümanlarda bulunabilmektedir: Szwark M. ve ark., "Journal of the American Chemical Society" (1956), Cilt 78, para. 2656; Hsieh H. L. ve ark., "Anionic polymerization: principles and practical applications" (1996), 1inci Baskı Marcel Dekker, New York; Lovell P. A. ve ark., "Emulsion polymerization and emulsion polymers" (1997), Wiley New York; Xie H. ve ark., "Journal of Macromolecular Science: Part A -Chemistry" (1985), Cilt 22 (10), sayfa 1333-1346; Wang Y. ve ark., "Journal of Applied Polymer Science" (2003), Cilt 88, sayfa 1049-1054.

Ayrıca, anyonik veya radikalik polimerizasyonlar, elde edilen diblok veya triblok polimerin bileşiminin kontrol edilmesine (başka bir deyişle, mevcut komonomerlerin yüzdesi) olarak sağlanmasında rağmen bunların, stereoözümlü polimerizasyonunda olan şeye karşı blokların stereodüzenli türünde (örneğin, bütadiyen olması durumunda 1,4-*cis*'e karşı, 1,2'ye karşı, 1,4-*trans* seçicilik) yeterli bir kontrol uygulayamadığı bilinmektedir.

Zhang X. ve ark., "Polymer" (2009), Cilt 50, sayfa 5427-5433, örneğin, kristalleşebilir yüksek *1,4-trans* polibütadiyenin bir bloğunu barındıran triblok polibütadiyenlerin sentezini ve karakterizasyonunu açıklamaktadır. Söz konusu sentez, başlatıcı olarak di(etilenglikol)etileter/tri-*izo*-bütıl-alüminyum/-dilyumun (BaDEGEE/TIBA/DLi) baryum tuzu mevcudiyetinde bütadiyenin dizil anyonik polimerizasyonu vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen triblok polibütadiyenler analiz edilmiştir ve aşağıdaki bileşimi göstermiştir: yüksek *1,4-trans-b-düşük 1,4-cis-b-yüksek 1,4-trans* (HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPB'ler). Söz konusu triblok polibütadiyenler, yüksek bir içerikte kristalleşebilir *1,4-trans* birimlerine sahip bağlara kimyasal olarak bağlanan düşük bir içerikte *1,4-cis* birimine sahip bir elastik bloktan oluşmuştur. (HTPB:LCPB:HTPB'ler) bloklar arasındaki oran şu şekilde olmuştur: 25:50:25. Elde edilen triblok polibütadiyenler HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPB'ler, %52.5'e eşit bir *1,4-trans* içeriğine sahip LCPB bloğundan ve %55.9 ila %85.8 aralığında olan bir *1,4-trans* içeriğine sahip HTPB bloklarından oluşmuştur. Bu değerler, blokların stereodüzenliliğinin yüksek olmadığına açık bir şekilde göstermektedir. Elde edilen triblok polibütadiyenler, yaklaşık -92°C'ye eşit bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve yalnızca >%70 oranında bir *1,4-trans* içerik mevcudiyetinde yaklaşık -66°C'ye eşit bir kristalleşme sıcaklığı (T_c) göstermiştir.

Benzer şekilde Zhang X. ve ark., "Polymer Bulletin" (2010), Cilt 65, sayfa 201-213, örneğin, kristalleşebilir yüksek *1,4-trans* polibütadiyenin bir bloğunu barındıran triblok kopolimerlerin sentezini ve karakterizasyonunu açıklamaktadır. Bir kristalleşebilir yüksek *1,4-trans* polibütadiyen bloğunu barındıran çeşitli triblok kopolimerler, başlatıcı olarak di(etilenglikol)etileter/tri-*izo*-bütıl-alüminyum/-dilyumun (BaDEGEE/TIBA/DLi) baryum tuzu mevcudiyetinde, izopren (Ip) veya stiren (St) ile *1,3*-bütadiyenin (Bd) dizil anyonik polimerizasyonu vasıtasıyla sentezlenmiştir. Söz konusu triblok kopolimerin analizinden elde edilen sonuçlar, orta-*3,4*-poliizopren-*b*-yüksek-*1,4-trans*-polibütadiyen-*b*-orta *3,4*-poliizopren kopolimerler ve polistiren-*b*-yüksek-*1,4-trans*-polibütadiyen-*b*-polistiren kopolimerinin, yüksek bir içerikte *1,4-trans* birimlerine (%83'e eşit maksimum içerik) sahip bir polibütadiyen bloğuna, bir orta içerikte *3,4* birimlerine (%22 ila %27 aralığında içerik) ve %72 ila %80 aralığında olan bir toplam içerikte *1,4 (cis + trans)* birimlerine sahip poliizopren bloklarına sahip olduğu, oysa polistiren blokların ataktik olduğunun kanıtlandığını göstermiştir. Söz konusu kopolimerler, yaklaşık -80°C'ye eşit bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve yaklaşık 3°C'ye eşit bir kaynama noktasına (T_m) sahip olmuştur.

Yukarıda gösterilenlerin kapsamında, dolayısıyla, bütadiyen bazlı diblok veya triblok

polimerlerin stereodüzenliliğinin geliştirilmesine/kontrol edilmesine yönelik gerçekleştirilen çeşitli çalışmaların tatmin edici olmadığının kanıtlandığı kolay bir şekilde anlaşılabilmektedir.

Yine bütadiyen bazlı diblok veya triblok polimerlerin stereodüzenliliğinin geliştirilmesine/kontrol edilmesi amaç-kapsamında kabul edilen başka bir yol, geçiş metalleri bazlı koordinasyon katalizörlerinin kullanılmıştır.

Bu bağlamda, örneğin, Naga N. ve ark. "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2003), Cilt 41 (7), sayfa 939-946 ve EP 1,013,683 sayılı Avrupa patent başvurusu, bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyen bloklar ve bir sindiyotaktik yapıya sahip polistiren bloklarından blok kopolimerleri sentezlemek için, katalizör olarak katalitik kompleks $CpTiCl_3/MAO$ 'nun (burada Cp = siklopentadienil, Ti = titanyum, Cl = klorür, MAO = metilalüminoksan) kullanıldığını göstermektedir. Ancak, bu durumda blok kopolimerleri elde edilmemiştir, fakat bunun yerine polimerizasyonun canlı niteliğinde bir kayıp yüzünden, rastgele çoklu dizilimlere sahip kopolimerler elde edilmiştir.

Katalitik kompleks $Cp^*TiMe_3/B(C_6F_5)_3/AlR_3$ 'ü (burada Cp = siklopentadienil, Ti = titanyum, Me = metil, $B(C_6F_5)_3$ = tris(pentaflorofenil)boran, AlR_3 = trialkilalüminyum) kullanan Ban H. T. ve ark. "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2005), Cilt 43, sayfa 1188-1195 ve benzer bir katalitik kompleksi, başka bir deyişle $CpTiCl_3/Ti(OR_4)/MAO$ 'yu (burada Cp = siklopentadienil, Ti = titanyum, Cl = klor, R = alkil, MAO = metilalüminoksan) kullanan Caprio M. ve ark. "Macromolecules" (2002), Cilt 35, sayfa 9315-9322, spesifik polimerizasyon koşullar altında çalışarak, bir sindiyotaktik yapıya sahip polistiren bloklar ve bir 1,4-*cis* yapısına sahip polibütadiyen bloklarından çoklu blok kopolimerleri elde etmiştir. Sert koşullar altında çalışarak, özellikle, polimerizasyonun canlı niteliğini sürdürmek için, düşük polimerizasyon sıcaklıklarında (sindiyotaktik polistiren bloğu için $-20^\circ C$ ve 1,4-*cis* polibütadiyen bloğu için $-40^\circ C$) Ban H. T. ve ark., bir sindiyotaktik polistirene (>%95 oranında sindiyotaktik birim içeriği) ve bir 1,4-*cis* polibütadiyen bloğuna ($\cong$ %70 oranında 1,4-*cis* birim içeriği) sahip bir kopolimeri düşük verimliliklere sahip olarak elde etmiştir, böylelikle sindiyotaktik polistiren bloğuna atfedilen, $270^\circ C$ 'ye eşit bir kaynama noktası (T_m) göstermiştir. Caprio M. ve ark., öte yandan, $25^\circ C$ ila $70^\circ C$ aralığında olan bir polimerizasyon sıcaklığında çalışarak, yaygın bir şekilde bir 1,4-*cis* yapısını bulunduran sindiyotaktik polistiren, amorf polistiren ve polibütadiyenin dizilimlerine sahip bir multi-blok kopolimeri düşük verimliliklere sahip olarak elde etmiştir. Ancak yukarıdaki katalitik kompleksler kullanılarak, nihai kopolimer bileşiminin kontrolü zayıf olmuştur, böylelikle diğer şeylerin yanı-

sıcak, ilgili kopolimeri geri kazanmak için polimerizasyonun sonunda elde edilen bir ürün fraksiyonunu gerektirmektedir.

5 US 4,255,296 sayılı Amerika patent dokümanında mikroyapılı, ağaç cinsinden %78 ila ağaç cinsinden %93 aralığında olan bir içerikte 1,4-*cis* birimini ve söz konusu sindiyotaktik ağaç cinsinden %6 ila ağaç cinsinden %20 aralığında, ağaç cinsinden en az %40 olan bir içerikte sindiyotaktik 1,2 birimini içerdiği, sindiyotaktik 1,2-polibütadiyen ile 1,4-*cis* polibütadiyenin blok polimerizasyonu veya greft polimerizasyonu vasıtasıyla elde edilen bir polimeri barındıran bir polibütadiyen kauçuk içeren bir bileşimi açıklamaktadır. 1,2-
10 polibütadiyen kristalleştirilmektedir ve 0.05 µm ila 1 µm aralığında olan bir ortalama çapa ve 0.8 µm ila 10 µm aralığında olan bir ortalama uzunluğa sahip bir kâğıt-fiber türünde forma sahip olmaktadır. Blokların birleştirilmesi sentez aracılığıyla gerçekleştirilmediğinden ancak 1,4-*cis* polibütadiyen üzerinde ve 1,2 polibütadiyen üzerinde post-modifikasyon reaksiyonu (başka bir deyişle, greft polimerizasyonu) vasıtasıyla gerçekleştirildiğinden dolayı elde edilen
15 polimer, muhtemel olarak çoklu birleştirme noktasına sahiptir: söz konusu polimer, nihayetinde, stereoözlül polimerizasyon vasıtasıyla elde edilen, mevcut buluşun kapsamındaki diblok polibütadiyenden tamamen farklıdır ve burada iki blok, başka bir deyişle bir 1,4-*cis* yapısına sahip blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip blok, bir tek bağlantı vasıtasıyla birbirine birleştirilmektedir ve yayımlanmaktadır.

20

US 3,817,968 sayılı Amerika patent dokümanında aşağıdakilerin reaksiyonundan elde edilen bir katalizörün mevcudiyetinde, bir sulu olmayan ortamda, bir inert atmosferde -80°C ila 100°C aralığında olan bir sıcaklıkta bütadiyenin polimerleştirilmesini içeren, equibinary 1,4-*cis*/1,2 polibütadiyenin preparasyonuna yönelik bir yöntemi açıklamaktadır.

25

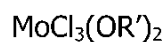
(a) aşağıdaki genel formüle sahip trialkilalüminyum:



30

burada R, 1 ila 6 karbon atomuna sahip bir lineer hidrokarbon radikali temsil etmektedir; ve

(b) aşağıdaki formüle sahip diakloro molibdenum triklorür:



35

burada R', 1 ila 6 karbon atomuna sahip bir hidrokarbon radikali temsil etmektedir;

molar oran (a)/(b) 6'dan daha düşük olmamaktadır. Bu şekilde elde edilen polibütadiyen, bir 1,4-cis yapıya sahip polibütadiyen bloklarına ve polimerik zincir boyunca rastgele dağılan bir 1,2 yapıya sahip polibütadiyen bloklarına sahiptir, bu da ne bir 1,4-cis yapıya sahip amorf polibütadiyenin ne de bir 1,2 yapıya sahip kristalli polibütadiyen bloklarını bulunduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca bu durumda, bundan dolayı, bu polimerler, stereoözümlü polimerizasyon vasıtasıyla elde edilen, mevcut buluşun kapsamındaki diblok polibütadiyenden tamamen farklıdır ve burada iki blok, başka bir deyişle bir 1,4-cis yapıya sahip blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip blok, bir tek bağlantı vasıtasıyla birbirine birleştirilmektedir ve yayılmamaktadır.

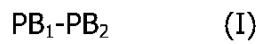
Yukarıda belirtildiği üzere, polibütadiyen, endüstriyel olarak, özellikle tekerleklerin üretimi için en yaygın şekilde kullanılan polimerler arasından olduğundan dolayı, yeni polibütadiyenlere dair çalışma hala büyük ilgi odağındadır. Özellikle avantajlı bir şekilde hem ayakkabı endüstrisinde (örneğin ayakkabı tabanlarının üretiminde) ve motorlu taşıtlar ve/veya kamyonlar için tekerleklerin üretiminde avantajlı bir şekilde kullanılabilen bir 1,4-cis-sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip stereodüzenli diblok polibütadiyene dair çalışma büyük ilgi odağındadır.

Bundan dolayı, Başvuru Sahibi, bir 1,4-cis/sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin bulunmasını yönelik sorunu düşünmüştür. Daha da spesifik olarak Başvuru Sahibi, bir 1,4-cis yapıya sahip olan bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip olan bir polibütadiyenden oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin bulunmasını yönelik sorunu düşünmüştür.

Başvuru Sahibi, ayrıca, bir 1,4-cis yapıya sahip olan bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip olan bir polibütadiyenden oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin preparasyonunun, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip en az bir kobalt kompleksi içeren bir katalitik sistemin mevcudiyetinde 1,3 bütadiyenin tüm veya kısmen stereoözümlü polimerizasyona maruz bırakılmasından ve sonrasında en az bir tek dişli aromatik fosfinin ve isteğe bağlı olarak 1,3-bütadiyenin eklenmesini ve söz konusu stereoözümlü polimerizasyona devam edilmesini içeren bir proses ile avantajlı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini bulmuştur. Özellikle, Başvuru Sahibi, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinler arasından seçilen en az bir fosfin ligandına sahip söz konusu kobalt kompleksinin kullanılması, bir canlı 1,4-cis yapıya sahip bir

polibütadiyenin elde edilmesine olanak sağladığını ve söz konusu tek dişli aromatik fosfin mevcudiyetinde kalınır veya isteğe bağlı olarak eklenen 1,3-bütadiyenin sonraki stereoözümlü polimerizasyonunun, yukarıdaki stereodüzenli diblok polibütadiyeni verebildiğini bulmuştur. Ayrıca Başvuru Sahibi, söz konusu tek dişli aromatik fosfinin eklenme süresinin veya 1,3-bütadiyen miktarının değiştirilmesiyle söz konusu prosesin, iki bloğun (başka bir deyişle, bir 1,4-cis yapıya sahip blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip blok) uzunluğunun, elde edilecek nihai-ürünün özelliklerine bağlı olarak, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyende modüle edilmesine olanak sağladığını bulmuştur. Ayrıca Başvuru Sahibi, söz konusu tek dişli aromatik fosfinin eklenme süresinin veya 1,3-bütadiyen miktarının değiştirilmesiyle söz konusu prosesin, iki bloğun (başka bir deyişle, bir 1,4-cis yapıya sahip blok ve bir 1,2-cis yapıya sahip blok) uzunluğunun, elde edilecek nihai-ürünün özelliklerine bağlı olarak, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyende modüle edilmesine olanak sağladığını bulmuştur. Başvuru sahibi, ayrıca, tek dişli aromatik fosfinin türünün değiştirilmesiyle söz konusu prosesin, bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bloğun [yani sindiyotaktik blok içeriği [% (rr)] kristalliğinin ve nihai olarak elde edilecek nihai-ürünün özelliklerine bağlı olarak elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyende kaynama noktası (T_m) modüle edilmesine olanak sağladığını bulmuştur.

Mevcut buluşun bir amacı, dolayısıyla, bir 1,4-cis yapıya sahip bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyenden oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyen ile ilgili olup, aşağıdaki formül (I)'e sahiptir:



burada:

- PB_1 , bir 1,4-cis yapıya sahip polibütadiyen bloğuna karşılık gelmektedir;
- PB_2 , bir sindiyotaktik 1,2-cis yapıya sahip polibütadiyen bloğuna karşılık gelmektedir;

ayrıca %3 molardan daha az bir 1,4-trans birim içeriğine sahiptir.

Mevcut tarifnamenin ve aşağıdaki istemlerin amacı doğrultusunda "stereodüzenli diblok polibütadiyen" terimi, bir tek bağlantı vasıtasıyla birbirine birleştirilen ve yayılmayan, farklı bir yapıya sahip yalnızca iki polibütadiyen bloğunun, başka bir deyişle bir 1,4-cis yapı ve bir sindiyotaktik 1,2 yapı bulunduğunu anlamına gelmektedir.

Mevcut tarifnamenin ve aşağıdaki istemlerin amacı doğrultusunda sayıl aralıkların tanımları aksi belirtilmediği sürece daima en uç sayılarda içermektedir.

- 5 Mevcut tarifnamenin ve aşağıdaki istemlerin amacı doğrultusunda "içeren" terimi, ayrıca, "esasen -dan oluşan" veya "-dan oluşan" terimlerini kapsamaktadır

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyen, aşağıdaki özelliklere sahiptir:

10

- kızılötesi analiz (FT-IR) sonrasında sırasıyla 737 cm^{-1} ve 911 cm^{-1} 'de merkezlenen 1,4-*cis* ve 1,2 birimlerine tipik bantlar;
- ^{13}C -NMR analizi sonrasında, 30.7 ppm (her milyondaki partikül miktarı 25.5 ppm ve 41.6 ppm 'de bir 1,4-*cis* yapıya sahip polibütadiyen blok ve bir 1,2 yapıya sahip polibütadiyen blok arasındaki bağlantıların sinyal özellikleri.

15

Kızılötesi analiz (FT-IR) ve ^{13}C -NMR analizi, "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafının altında gösterildiği üzere gerçekleştirilmiştir.

- 20 Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende:

- bir 1,4-*cis* yapıya sahip blok, -100°C 'den az veya buna eşit, tercihen -104°C ile -113°C aralığında olan bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g), -2°C 'den az veya buna eşit, tercihen -5°C ile -20°C aralığında olan bir kaynama noktasına (T_m), ve -25°C 'den az veya buna eşit, tercihen -30°C ile -54°C aralığında olan bir kristalleşme sıcaklığına (T_c) sahip olabilmektedir;
- bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip blok, -10°C 'den az veya buna eşit, tercihen -14°C ile -24°C aralığında olan bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g), 70°C 'den yüksek veya buna eşit, tercihen 95°C ile 140°C aralığında olan bir kaynama noktasına (T_m), ve 55°C 'den yüksek veya buna eşit, tercihen 60°C ile 130°C aralığında olan bir kristalleşme sıcaklığına (T_c) sahip olabilmektedir.

25

30

Bir 1,2 yapıya sahip bloğun kaynama noktasının (T_m) ve kristalleşme sıcaklığının (T_c) değişkenlik gösterdiği geniş aralığın, polimerizasyonda kullanılan fosfin türüne bağlı olan

35

farklı içerikte sindiyotaktik triadlara [% (rr)] atfedilebileceği belirtilmelidir [başka bir deyişle, stereodüzenlilik derecesi, yani sindiyotaktik triadların içeriği [% (rr)], kullanılan aromatik fosfinin sterik engelinde bir artış ile birlikte artmaktadır].

5 Söz konusu camsı geçiş sıcaklığı (T_g), söz konusu kaynama noktası (T_m) ve söz konusu kristalleşme sıcaklığı (T_c), "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafının altında gösterildiği üzere gerçekleştirilmiş DSC termal analiz ("Diferansiyel Tarama Kalorimetri") vasıtasıyla belirlenmiştir.

10 Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende, 1.9 ila 2.2 aralığında olan bir M_w/M_n oranına (M_w = ağırlık ortalamal molekül ağırlığı, M_n = sayısal ortalama molekül ağırlığı) karşılık gelen bir polidispersiyon endeksine (PDI) sahip olabilmektedir.

15 Söz konusu polidispersiyon endeksi (PDI), "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafının altında gösterildiği üzere gerçekleştirilmiş GPC ("Jel Geçirim Kromatografisi") v asıtasıyla belirlenmiştir.

1.9 ila 2.2 aralığında olan dar ve monomodal bir zirvenin, bir polidispersiyon endeksinin (PDI) mevcudiyetinin, bir homojen polimerik türün mevcudiyetini gösterdiği, aynı zamanda iki farklı homopolimerin (başka bir deyişle bir 1,4-cis ve 1,2 yapılarına sahip homopolimerler) mevcudiyetini hariç tuttuğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca, mevcut buluşun amacı/kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyenin kesintisiz bir şekilde 4 saat boyunca kaynama noktasında dietileter ile ekstraksiyona tabi tutulması ile elde edilen izole fraksiyonların (başka bir deyişle, eterde çözünür ekstrakt ve eterde çözünmez kalıntı) daima, "açığa çıkmaya" başlayan polimerinkine tamamiyen benzer bir bileşime/yapıya sahiptir.

30 Mevcut buluşun amacı/kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyen, Atomal Kuvvet Mikroskopisine (AFM) tabi tutulduğunda, bir 1,4-cis yapılarına sahip blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip bir blok ile ilgili iki açık bir şekilde farklı alanlar ve özellikle, burada sağlanan Şekiller 19 ve 20'de gösterildiği üzere söz konusu alanların bir homojen dağılımını göstermektedir.

Söz konusu Atomsal Kuvvet Mikroskopisine (AFM), "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafında gösterildiği üzere gerçekleştirilmiştir.

5 Ayrca, mevcut buluşun amacı kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyen, Dinamik Mekanik Analize (DMA) tabi tutulduğunda, burada sağlanan Şekil 15'te gösterildiği üzere ticari polibütadiyenlerinkinden (başka bir deyişle, Versalis Spa'nın Europrene NEOCIS® BR 40'da) daha yüksek bir elastik modülüs değerini (G') göstermektedir.

10 Söz konusu Dinamik Mekanik Analiz (DMA), "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafında gösterildiği üzere gerçekleştirilmiştir.

15 Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre, söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende, bir 1,4-cis yapısına sahip polibütadiyen blok, durgun koşullar altında (başka bir deyişle gerilime tabi tutulmadığında) oda sıcaklığında amorf ve bir 1,4-cis yapısına sahip söz konusu polibütadiyen bloğunda bulunan bütadiyen birimlerin toplam molar miktarına göre, %96'dan yüksek veya buna eşit, tercihen %97 ila %99 aralığında bir 1,4-cis içeriğine sahip olabilmektedir.

20 Bir 1,4-cis yapısına sahip söz konusu polibütadiyen bloğunda, 100'e tamamlama, başka bir deyişle, %4 molardan daha düşük veya buna eşit, tercihen %1 molar ila %3 molar aralığında olan bir içerik, yukarıda gösterilen miktarlarda bir 1,2 yapısına, veya mevcut olduğu takdirde bir 1,4-trans yapısına sahip olabilmektedir.

25 Mevcut buluşun amacı kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyende, bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip polibütadiyen blok, sindiyotaktik triadların içeriğine [% (rr)], başka bir deyişle kullanılan tek dişli aromatik fosfinin türüne bağlı olarak değişken bir derecede kristallığe sahip olabilmektedir: özellikle kristallik derecesi, sindiyotaktik triadların içeriğindeki [% (rr)] artışı ile birlikte artmaktadır. Sindiyotaktik triadların söz konusu içeriği [% (rr)], tercihen %15'ten daha yüksek veya buna eşittir, tercihen %60 ila %80 aralığındadır.

30 Mevcut buluşun amacı kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyende, ayrıca bir 1,2 yapısına sahip polibütadiyen blok, düşük içerikte bir sindiyotaktik triad [% (rr)] [başka bir deyişle, %15 ila %20 aralığında bir içerik] ile karakterize edildiğinde ve bundan dolayı düşük kristallikte olduğunu kanıtladığında 1,2 birimlerinin içeriğinin daima %80'den yüksek veya
35 buna eşit kaldığı belirtilmelidir.

Sindiyotaktik triadların içeriği [% (rr)], "Analiz ve karakterizasyon yöntemleri" paragrafında altıda gösterildiği üzere gerçekleştirilmiş ¹³C-NMR spektroskopi analizi vasıtasıyla belirlenmiştir.

5

Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende 1,4-*cis*/1,2 molar oran, 15:85 ila 80:20 aralığında, tercihen 25:75 ila 70:30 aralığında olabilmektedir.

10 Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyen, 100,000 g/mol ila 800,000 g/mol aralığında, tercihen 150,000 g/mol ila 600,000 g/mol aralığında olan bir ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (M_w) sahip olabilmektedir.

15 Mevcut buluşun amaç-kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyenin maruz bırakıldığı analizler ve karakterizasyon, aşağıdaki özelliklere sahip olabildiğini göstermektedir:

- bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip polibütadiyen blok (sert blok), bir 1,4-*cis* yapılarına sahip polibütadiyenin amorf (yumuşak blok) olduğu koşullar altında, başka bir deyişle durgun koşullar altında odak sıcaklığında kristalli formda bulunduğu, bir sert dolgu olarak hareket edebilmektedir (örneğin Eggers E. ve ark., "Rubber Chemistry and Technology" (1996), Cilt 69, No. 2, sayfa 253-265 ve burada gösterilen referanslarda açıklandığı üzere Guth-Gold ve Thomas yasaları ile gösterilen kuramsal eğilimler ile bir karşılaştırma sağlayan Şekil 15'e bakınız);
- 20 - özellikle 130°C'de yüksek-sıcaklıkta Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonrasında stereodüzenli diblok polibütadiyenler, sert blok ve yumuşak blok arasında faz ayrımı ile karakterize edilen dallanmış sistemlere tipik bir davranış göstermektedir; bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip blok (sert blok), aslında, yüksek-sıcaklık faz ayrımında, özellikle bir azınlık yüzdesinde bulunduğu durumlarda, sıcaklık, stereodüzenli diblok polibütadiyenin düzenlilik-düzensizlik derecesinden (ODT) daha düşük kaldığı sürece bir dallanma noktası olarak işlev görmektedir; ayrıca düzenlilik-düzensizlik sıcaklığından (ODT) daha düşük bir sıcaklıkta, ve hatta bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip polibütadiyen bloğunun (sert blok) kaynama noktasından (T_m) daha düşük bir sıcaklıkta faz ayrımının mevcudiyeti, bir termoplastik elastomere tipik stereodüzenli diblok polibütadiyen niteliklerini vermektedir
- 30 [bu bağlamda, örneğin şu dokümanda açıklanan atıfta bulunulmalıdır "Thermoplastic

35

Elastomers" (2004), 3üncü baskı Holden, G., Kricheldorf, H. R., ve Quirk, R. P., Eds., Hanser Publishers, Munich; I.W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers" (1998), Hamley I. W., Oxford University Press], özellikle bir 1,4-cis yapıya sahip polibütadiyen blok (yumuşak blok) daha yüksek bir yüzdede bulunduğunda özellikle belli olmaktadır

- 5 - düşük-sıcaklıkta Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonrasında, başka bir deyişle bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadiyenin kaynama noktasından (T_m) daha düşük bir sıcaklıkta, stereodüzenli diblok polibütadiyen, çoğunlukla, kristalli fomda bulunan bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadiyen bloğun (sert blok) sertliği yüzünden, bir yüksek 1,4-cis içeriğine sahip ticari polibütadiyenlere göre çok daha yüksek bir elastik modülüs değeri (G') göstermektedir (bakınız Şekil 15).

Ayrıca, mevcut buluşun amacı kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyenin, hem bir yüksek 1,4-cis yapıya hem de örneğin şunlar gibi aşağıdaki örneklerde açıklandığı üzere elde edilen referans homopolimerlerine göre birçok farka sahiptir:

- 15 - bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip söz konusu polibütadiyen bloğun (sert blok) faz geçişi (birinci düzenlilik geçişi) yüzünden, stereodüzenli diblok polibütadiyenin Dinamik Mekanik Analize (DMA) yanısıra söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende (çeşitli polibütadiyenlerin Van Gurp-Palmen'in diyagramlarında gösterildiği üzere) bulunan bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadiyen bloğun (sert blok) yüzdesindeki bir artışla birlikte (örneğin zaman-sıcaklık üst üste binememesi gibi bir termo-reolojik nokta bakışı açısından artan bir şekilde daha karmaşık olmaktadır) söz konusu faz geçişi, stereodüzenli diblok polibütadiyenin dinamik-mekanik özelliklerinin sıcaklık bakımından bir varyasyon ile büyük ölçüde değişkenlik göstermesine olanak sağlamaktadır böylelikle bunların, nihai uygulamaya göre düzenlenmelerine olanak sağlamaktadır ayrıca söz konusu geçiş fazı yalnızca bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadiyen bloğun stereodüzenliliğini düzenleyerek değil (başka bir deyişle sindiyotaktik triadların içeriğini değiştirerek değil $[(rr)\%]$ değil) aynı zamanda bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip söz konusu polibütadiyen bloğun (sert blok) molekül ağırlığı ve de söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyende bulunan bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadiyen bloğun (sert blok) yüzdesi değiştirilerek, söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyenin bir termo-reolojik bakışı açısından karmaşık ve ayrıca genel olarak bunun mekanik performansları düzenlenebilmektedir [bu diyagramlara ilişkin ilave ayrıntılar, örneğin şurada bulunabilmektedir: Van Gurp M. ve ark. "Rheological Bulletin" (1998), Cilt. 67, sayfa 5-8; Trinckle S. ve ark., "Rheological Acta" (2001), Cilt 40, sayfa 322-328; Trinckle S. ve ark.,

"Rheological Acta" (2002), Cilt 41, sayfa 103-113];

- bir sindiyotaktik 1,2 yapışma sahip polibütadiyen blokta (sert blok) söz konusu içerik maddelerinin dispersiyonunu azaltmak veya hatta önlemek için, bir sindiyotaktik 1,2 yapışma sahip polibütadiyen bloğun (sert blok) erime noktasından (T_m) daha düşük bir sıcaklıkta stereodüzenli diblok polibütadiyen ile çapraz bağlama içerik maddelerinin karıştırılmasında, iki bloktan yalnızca birinin, özellikle bir 1,4-*cis* yapışma sahip polibütadiyen bloğun (yumuşak blok) stereodüzenli diblok polibütadiyenin (örneğin peroksitler ve/veya sülfür ve isteğe bağlı olarak adjuvan ajanların mevcudiyetinde) stereodüzenli diblok polibütadiyende seçici bir şekilde çapraz bağlanma ihtimali;
- dışarıdan empoze edil en bir deformasyon veya gerilim etkisi altında, durgun koşullar altında söz konusu bloğun erime noktasından (T_m) daha yüksek bir sıcaklıkta, bir 1,4-*cis* yapışma sahip polibütadiyen bloğun (yumuşak blok) kristalleşmeye yönelik eğiliminin, bir 1,4-*cis* yapışma sahip bir homopolimere göre artma ihtimali; bir dallanma noktası olarak hareket eden ve sonuç olarak stereodüzenli diblok polibütadiyenin viskoelastik hafızanın (deformasyon dolayısıyla indüklenen kristalleşme üzerinde viskoelastik hafızanın pozitif etkisine ilişkin olarak örneğin Coppola S. ve ark., "Macromolecules" (2001), Cilt 34, sayfa 5030-5036'ya atıfta bulunulmalıdır) arttırılan bir sindiyotaktik 1,2 yapışma sahip polibütadiyen bloğun (sert blok) mevcudiyeti sayesinde; bu ihtimal, stereo diblok polibütadiyenin, tercihen 1,4-*cis* polibütadiyen ve/veya doğal kauçuk mevcudiyetinde elastomerik harmanlarda, özellikle tekerlek yan duvarlarında elastomerik harmanlarda kullanılması olarak sağlamaktadır (aslında, dışarıdan empoze edilen bir deformasyon ve/veya gerilim yüzünden kristalleşme ihtimaline sahip olan kauçukların, elastomerik harmanların yorulma direncine pozitif bir şekilde katkı sağladığı, örneğin Santangelo P. G. ve ark. tarafından "Rubber Chemistry & Technology" (2003), Cilt 76, No. 4, sayfa 892-898'de açıklanmıştır).

Ayrıca, örneğin teknikte bilinen, polistiren bloğun, izole kalın çift bağların yokluğu yüzünden çapraz bağlama ajanı olarak yalnızca sülfürün mevcudiyetinde çapraz bağlanamadığı polistiren-polidien kopolimerlerinden farklı olarak, mevcut buluşun amaç kapsamındaki stereodüzenli diblok polibütadiyende her iki blok, başka bir deyişle bir sindiyotaktik 1,2 yapışma sahip polibütadiyen blok (sert blok) hem de bir 1,4-*cis* yapışma sahip polibütadiyen blok (yumuşak blok), dien polimerlerinin çapraz bağlanmasına yönelik literatürde bilinen prosedürlere göre çalıştırılarak (örneğin peroksitlerin ve/veya sülfürün, isteğe bağlı olarak adjuvan ajanların mevcudiyetinde) çapraz bağlanabilmektedir (bu bağlamda, örneğin şu dokümanlarda atıfta bulunulmalıdır "Science and Technology of Rubber" (2005), Mark J. E.,

Erman B., Eirich F. R., Eds., 3üncü BaskıElsevier; "Rubber Technology" (1987), Morton M. Ed., 3üncü Baskı Van Nostrand Reinhold; "Rubber Compounding - Chemistry and Applications" (2004), Rodgers B. Ed., Marcel Dekker; ASTM D3189; ASTM D3186; ISO 2476: 2009, ve sonraki güncellemeler).

5

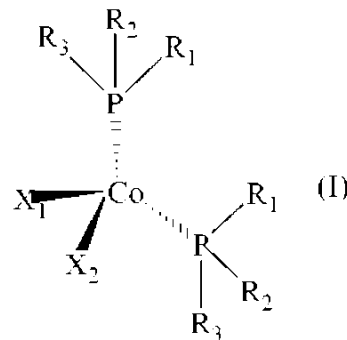
Yukarıda gösterildiği üzere mevcut buluş, ayrıca, bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip polibütadyon bloktan oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin preparasyonuna yönelik bir proses ile ilgilidir.

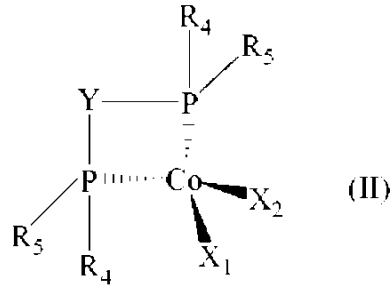
10 Bir 1-4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen blok ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloktan oluşturulan bir stereodüzenli diblok polibütadiyenin preparasyonuna yönelik bir proses ile ilgili olup, aşağıdaki içermektedir:

- bir canlı, 1,4-*cis* yapıya sahip polibütadiyeni elde etmek için, engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip en az bir kobalt kompleksini içeren bir katalitik sistem mevcudiyetinde 1,3-bütadiyenin, tam veya kısmi stereoözgül polimerizasyona tabi tutulması
- en az bir tek dişli aromatik fosfin ve isteğe bağlanarak 1,3-bütadiyenin eklenmesi, ve bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen blok ve bir 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloktan oluşturulan söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyeni elde etmek için söz konusu stereoözgül polimerizasyona devam edilmesi.

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırmasına göre, engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksi, genel formü (I) veya (II)'ye sahip kobalt komplekslerinden seçilebilmektedir:

25





burada:

- 5 - Aynı veya farklı olan R_1 ve R_2 , lineer veya dallanmış bir C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grupları, C_3-C_{30} , tercihen C_4-C_{15} sikloalkil gruplarından seçilmektedir, daha da tercihen izo-propil, *tert*-bütil, siklopentil, sikloheksilden seçilmektedir;
- R_3 , lineer veya dallanmış bir C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grupları, C_3-C_{30} , tercihen C_4-C_{15} sikloalkil gruplarından seçilmektedir, daha da tercihen metil, etil, *n*-propil, *izo*-propil, *tert*-bütil, siklopentil, sikloheksilden seçilmektedir;
- 10 - Aynı veya farklı olan R_4 ve R_5 , lineer veya dallanmış C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grupları, C_3-C_{30} , tercihen C_4-C_{15} sikloalkil grupları, C_6-C_{30} , tercihen C_6-C_{15} aril gruplarından seçilmektedir, daha da tercihen metil, etil, *n*-propil, *izo*-propil, *tert*-bütil, siklopentil, sikloheksil, fenilden seçilmektedir;
- 15 - Y, bir çift değerli grubu $-(CH_2)_n-$ temsil etmektedir, burada n, 1 ila 5 aralığında olan bir tamsayıdır veya bir çift değerli grubu $-NR_6-$ temsil etmektedir, burada R_6 , bir hidrojen atomunu veya lineer veya dallanmış bir C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grubunu temsil etmektedir, daha da tercihen bir hidrojen atomudur; veya bir çift değerli grubu $-(CH_2)_m-R'-(CH_2)_m-$ temsil etmektedir, burada R' , isteğe bağlı olarak ikamelik bir aril grubunu, tercihen isteğe bağlı olarak ikamelik bir fenil grubunu temsil etmektedir, ve m, 0, 1 ve 2'dir;
- 20 - Aynı veya farklı olan X_1 ve X_2 , örneğin klor, brom, iyot, tercihen klor gibi bir halojen atomu temsil etmektedir; veya bunlar, lineer veya dallanmış C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grupları, tercihen metil, etil, $-OCOR_7$ grupları veya $-OR_7$ gruplarından seçilmektedir, burada R_7 , lineer veya dallanmış C_1-C_{20} , tercihen C_1-C_{15} alkil grupları, tercihen metil, etil, 25

Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip söz konusu kobalt kompleksine ve bunun preparasyonuna ilişkin ilave ayrıntılar, içeriği burada referans olarak dahil edilen şu

dokümanlarda bulunabilmektedir: WO 2003/018649 sayılı uluslararası patent başvurusu; IT 1,349,143, IT 1,349,142, IT 1,349,141 sayılı İtalya patent dokümanları; Ricci G. ve ark., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2005), Cilt 226, sayfa 235-241; Ricci G. ve ark., "Macromolecules" (2005), Cilt 38, sayfa 1064-1070; Ricci G. ve ark., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Cilt 690, sayfa 1845-1854; Ricci G. ve ark., "Advanced in Organometallic Chemistry Research" (2007), K. Yamamoto Ed., Nova Science Publisher, Inc. ABD, sayfa 1-36; Ricci G. ve ark., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Cilt 254, sayfa 661-676; Ricci G. ve ark., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., ABD, sayfa 39-81; Ricci G. ve ark., "Phosphorus: Properties, Health effects and the Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., ABD, sayfa 53-94.

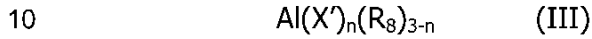
Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi, örneğin izole veya saflaştırılmış katı form, uygun bir çözücü ile çözünüş form veya uygun organik veya inorganik katılarda desteklenmiş form gibi, tercihen bir granüler veya toz fiziksel formuna sahip herhangi bir fiziksel formda, mevcut buluşa göre olduğu düşünülmelidir.

Ayrıca, genel formül (I) veya (II)'e sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip söz konusu kobalt kompleksi, *in situ*, başka bir deyişle doğrudan polimerizasyon ortamında hazırlanabilmektedir. Bu bağlamda, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip söz konusu kobalt kompleksi, ligand (örneğin aşağıdaki örnekte açıklandığı gibi elde edilen) ayrı bir şekilde indüklenmesiyle hazırlanabilmektedir, bileşik, kobalt [örneğin kobalt klorür (CoCl_2)] ve önceden seçilen 1,3-bütadiyenin, polimerizasyonun gerçekleştirildiği koşullar altında çalışarak polimerleştirilmesini içermektedir.

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu katalitik sistem, karbondan farklı bir element M' organik bileşiklerinden seçilen en az bir ko-katalizör içerebilmektedir, söz konusu element M', tercihen şunlardan olan Elementlerin Periyodik Tablonun gruplar 2, 12, 13 veya 14'e ait olan elementlerinden seçilmektedir: bor, alüminyum, çinko, magnezyum, galyum, kalay, daha da tercihen alüminyum, bor.

Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinlerinden veya çift dişli

fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda ve ko-katalizöre sahip kobalt kompleksini içeren katalitik sistemin formasyonu, genellikle ve tercihen bir inert sıvı ortamda, daha da tercihen bir hidrokarbon çözücünde gerçekleştirilmektedir. Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinlerden veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfine sahip kobalt kompleksinin ve ko-katalizörün seçimi, ayrıca kullanılan belirli yöntem, molekül yapılar ve istenilen sonuca göre değişkenlik gösterebilmektedir. Mevcut buluşun tercih edilen ilave yapılandırılmasına göre söz konusu ko-katalizör, genel formül (III)' e sahip alüminyum alkilerden seçilebilmektedir:



burada X', örneğin klorür, bromür, iyodür, florür gibi bir halojen atomunu temsil etmektedir; R₈, lineer veya dallanmış C₁-C₂₀ alkil grupları, sikloalkil grupları, aril gruplarından seçilmektedir, söz konusu gruplar, isteğe bağlanarak, bir veya daha fazla silikon veya germanyum atomları ile ikame edilmektedir; ve n, 0 ila 2 aralığında olan bir tamsayıdır

Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu ko-katalizör, Elementlerin Periyodik Tablosunun gruplar 13 veya 14'üne ait karbondan farklı bir element M' organo-oksijenlenmiş bileşikler, tercihen alüminyum, galyum, kalay ve organo-oksijenlenmiş bileşiklerinden seçilebilmektedir. Söz konusu organo-oksijenlenmiş bileşikler, M'nin organik bileşikler olarak tanımlanabilmektedir, burada ikincisi, en az bir oksijen atomuna, ve 1 ila 6 karbon atomuna, tercihen metile sahip bir alkil grubundan oluşan en az bir organik gruba bağlanmaktadır

Mevcut buluşun tercih edilen ilave bir yapılandırılmasına göre söz konusu ko-katalizör, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksi ile reaksiyona girebilen, bir yandan en az bir nötr bileşiği ve öte yandan ligand ile koordine metal (Co) barındıran bir katyon ve metal M' barındıran koordine olmayan organik anyondan oluşan bir iyonik bileşiği oluşturmak için bir tek- veya çok-değerli anyondan oluşturulabilen karbondan farklı bir element M'nin organometalik bileşikler veya organometalik bileşiklerinin karışımlarından seçilebilmektedir, burada negatif yük, bir çokmerkezli yapı üzerinde dağılımı genişletilebilmektedir.

Mevcut buluşun ve aşağıdaki istemlerin amacı doğrultusunda, "Elementlerin Periyodik Tablosu" teriminin, şu İnternet adresinde www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC

Periodic Table-1Jun12.pdf sağlanan, 22 Haziran 2007 tarihli "Elementlerin Periyodik Tablosu"nun IUPAC versiyonuna atfıa bulunmaktadı

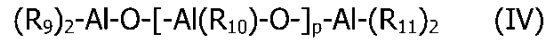
5 Mevcut tarifname ve bunu izleyen istemlerin amacıdoğrultusunda, "oda sıcaklığı" ifadesi 20°C ila 25°C arasındada değişen bir sıcaklığa atfıa bulunmaktadı

Mevcut buluşun amacıdoğrultusunda özellikle kullanığıolan genel formül (III)'e sahip alüminyum alkilerine dair spesifik örnekler, şunlardı tri-metil-alüminyum, tri-(2,3,3-tri-metil-bütil)-alüminyum, tri-(2,3-di-metilheksil)-alüminyum, tri-(2,3-di-metil-bütil)-alüminyum, tri-
10 (2,3-di-metil-pentil)-alüminyum, tri-(2,3-di-metilheptil)-alüminyum, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-alüminyum, tri-(2-metil-3-etil-heksil)-alüminyum, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-alüminyum, tri-(2-metil-3-propil-heksil)-alüminyum, tri-etil-alüminyum, tri-(2-etil-3-metil-bütil)-alüminyum, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-alüminyum, tri-(2,3-di-etil-pentil-alüminyum), tri-*n*-propil-alüminyum, tri-*izo*-propil-alüminyum, tri-(2-propil-3-metil-bütil)-alüminyum, tri-(2-*izo*-propil-3-metil-bütil)-
15 alüminyum, tri-*n*-bütil-alüminyum, tri-*izo*-bütil-alüminyum (TI-BA), tri-*tert*-bütil-alüminyum, tri-(2-*izo*-bütil-3-metil-pentil)-alüminyum, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-alüminyum, tri-(2,3,3-tri-metil-heksil)-alüminyum, tri-(2-etil-3,3-di-metil-bütil)-alüminyum, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-alüminyum, tri-(2-*izo*-propil-3,3-dimetil-bütil)-alüminyum, tri-(2-trimetilsilil-propil)-alüminyum, tri-2-metil-3-fenil-bütil)-alüminyum, tri-(2-etil-3-fenil-bütil)-alüminyum, tri-(2,3-di-metil-3-fenil-bütil)-alüminyum, tri-(2-fenil-propil)-alüminyum, tri-[2-(4-floro-fenil)-propil]-alüminyum, tri-[2-(4-kloro-fenil)-propil]-alüminyum, tri-[2-(3-*izo*-propil-fenil-tri-(2-fenilbütil)-alüminyum, tri-(3-metil-2-fenil-bütil)-alüminyum, tri-(2-fenil-pentil)-alüminyum, tri-[2-(penta-floro-fenil)-propil]-alüminyum, tri-(2,2-difenil-etil)-alüminyum, tri-(2-fenil-metil-propil)-alüminyum, tri-pentil-alüminyum, tri-heksil-alüminyum, tri-sikloheksil-alüminyum, tri-oktil-alüminyum, di-etil-alüminyum hidrür, di-*n*-propil-alüminyum hidrür, di-*n*-bütil-alüminyum hidrür, di-*izo*-bütil-alüminyum hidrür (DIBAH), di-heksil-alüminyum hidrür, di-*izo*-heksil-alüminyum hidrür, di-oktil-alüminyum hidrür, di-*izooktil*-alüminyum hidrür, etil-alüminyum di-hidrür, *n*-propil-alüminyum di-hidrür, *izo*-bütil-alüminyum di-hidrür, di-etil-alüminyum klorür (DEAC), mono-etil-alüminyum diklorür (EADC), di-metil-alüminyum klorür, di-*izo*-bütil-alüminyum klorür, *izo*-bütil-alüminyum diklorür, etilalüminyum seskuiklorür (EASC), ve ayrığa hidrokarbon ikamelerinden birinin, bir hidrojen atomu ile ikame edildiği karşığı gelen bileşikler ve hidrokarbon ikamelerinden biri veya ikisinin *izo*-bütil grubu ile ikame edildiği karşığı gelen bileşikler. Di-etil-alüminyum klorürü (DEAC), monoetil alüminyum diklorür (EADC), etilalüminyum seskuiklorürü (EASC) özellikle tercih edilmektedir.

Mevcut buluşa göre bir katalitik polimerizasyon sisteminin formasyonu için kullanıldığında genel formül (III)'e sahip alüminyum alkiler, tercihen, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksinde bulunan kobalt ve genel formül (III)'e sahip alüminyum alkilerinde bulunan alüminyum arasındaki molar oran 5 ila 5,000 aralığında, tercihen 10 ila 1,000 aralığında olabilecek şekilde orantılarda genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksi ile tercihen temasa getirilebilmektedir. Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden ve genel formül (III)'e sahip alüminyum alkilerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksinin, birbiriyle temasa getirildiği dizilim özellikle önemli olmamaktadır

Genel formül (III)'e sahip alüminyum alkilerde ilişkin ilave ayrıntılar, WO 2011/061151 sayılı Uluslararası patent başvurusunda bulunabilmektedir.

Mevcut buluşun özellikle tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu organo-oksijenlenmiş bileşikler, genel formül (IV)'ye sahip alüminoksanlardan seçilebilmektedir:



burada aynı veya farklı olan R_9 , R_{10} ve R_{11} , bir hidrojen atomu, örneğin klorür, bromür, iyodür, florür gibi bir halojen atomunu temsil etmektedir; veya bunlar, lineer veya dallanmış C_1 - C_{20} alkil grupları, sikloalkil grupları, aril gruplarından seçilmektedir, söz konusu gruplar, isteğe bağlı olarak bir veya daha fazla silikon veya germanyum atomu ile ikame edilmektedir; ve p , 0 ila 1,000 aralığında bir tamsayıdır

Bilindiği üzere alüminoksanlar, örneğin kontrollü koşullar altında bir alüminyum alkin veya bir alüminyum alkil halojenürün, örneğin alüminyum trimetilin alüminyum sülfat heksahidrat, bakır sülfat pentahidrat veya demir sülfat pentahidrat ile reaksiyonu olması durumunda su ile veya önceden belirlenmiş miktarlarda bulunan su barındıran diğer bileşikler ile reaksiyonu vasıtasıyla gibi teknikte bilinen prosesler vasıtasıyla elde edilebilen bir değişken O/Al oranına sahip Al-O-Al bağları barındıran bileşiklerdir.

Söz konusu alüminoksanlar ve özellikle metil alüminoksan (MAO), örneğin alüminyum trimetilin, alüminyum sülfat hidrat heksanında bir süspansiyona eklenmesi vasıtasıyla gibi

bilinen organometalik kimyasal prosesler vasıtasıyla elde edilebilen bileşiklerdir.

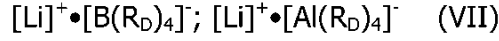
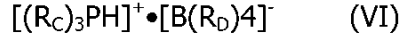
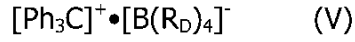
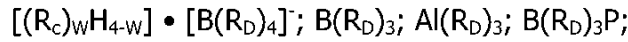
5 Mevcut buluşa göre bir katalitik polimerizasyon sisteminin formasyonu için kullanıldığı genel formül (IV)'e sahip alüminoksanlar, tercihen, genel formül (IV)'e sahip alüminoksanda bulunan alüminyum (Al) ve genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksinde bulunan kobalt arasındaki molar oran 10 ila 10,000 aralığında, tercihen 100 ila 5,000 aralığında olacak şekilde orantılarda genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksi 10 ile tercihen temasa getirilebilmektedir. Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden ve genel formül (IV)'e sahip alüminoksandaki seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksinin, birbiriyle temasa getirildiği dizilim özellikle önemli olmamaktadır

15 Genel formül (IV)'e sahip yukarıda tercih edilen alüminoksanlara ek olarak, mevcut buluşa göre bileşiğin tanınmayan genel formül (IV)'te alüminyum ikamesinde galyumun bulunduğu galloksanlar ve genel formül (IV)'te, metallosen komplekslerin mevcudiyetinde olefinlerin polimerizasyonunda kokatalizörler olarak kullanıldığı bilindiği alüminyum ikamesinde kalay bulunan stannoksanlar kapsayabilmektedir. Söz konusu galloksanlara ve stannoksanlara 20 ilişkin ilave ayrıntılar, örneğin US 5,128,295 ve US 5,258,475 sayılı Amerika patent dokümanlarında bulunabilmektedir.

Mevcut buluşun amaç doğrultusunda özellikle kullanıldığı olan genel formül (IV)'e sahip alüminoksanların spesifik örnekleri, şunlardır: metilalüminoksan (MAO), ethyl-alüminoksan, n-bütül-alüminoksan, tetra-izo-bütül-alüminoksan (TIBAO), tert-bütül-alüminoksan, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-alüminoksan (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-bütül)-alüminoksan (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-bütül)-alüminoksan (TTMBAO). Metilalüminoksan (MAO) özellikle tercih edilmektedir.

30 Genel formül (IV)'e sahip alüminoksanlara ilişkin ilave ayrıntılar, WO 2011/061151 sayılı Uluslararası patent başvurusunda bulunabilmektedir.

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu bileşikler veya bileşiklerin karışımları, örneğin aşağıdaki genel formüller (V), (VI) veya (VII) ile temsil edilenler gibi 35 alüminyum ve özellikle borun organik bileşiklerinden seçilebilmektedir:



5

10 burada w, 0 ila 3 aralığında bir tamsayıdır, her bir grup R_C , bağlanarak, 1 ila 10 karbon atomuna sahip bir alkil grubu veya bir aril grubu temsil etmektedir ve her bir grup R_D , bağlanarak, 6 ila 20 karbon atomuna sahip kısmen veya tamamen, tercihen tamamen florinlenmiş bir aril grubu temsil etmektedir, P, isteğe bağlanarak ikame edilen bir pirol radikali temsil etmektedir.

15

Mevcut buluşa göre bir katalitik polimerizasyon sisteminin formasyonu için kullanıldığında, genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşikler veya bileşiklerin karışımları, tercihen, genel formüller (V), (VI) veya (VII)'e sahip bileşiklerde veya bileşiklerin karışımlarında bulunan metal (M') ve genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksinde bulunan kobalt arasındaki molar oran 0.1 ila 15 aralığında, tercihen 0.5 ila 10 aralığında, daha da tercihen 1 ila 6 aralığında olacak şekilde orantılarda genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip bir kobalt kompleksi ile tercihen temasa getirilebilmektedir. Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden ve genel formüller (V), (VI) veya (VII)'e sahip bileşikler veya bileşiklerin karışımlarında, birbiriyle temasa getirildiği dizilim özellikle önemli olmamaktadır.

25

Özellikle genel formüller (I) veya (II)'deki X_1 ve X_2 alkilden farklı olduğunda genel formüller (V), (VI) veya (VII)'e sahip söz konusu bileşikler veya bileşiklerin karışımları, örneğin metilalüminoksan (MAO) gibi genel formül (IV)'e sahip bir alüminoksan ile, veya tercihen, genel formül (III)'e sahip bir alüminyum alkil ile, daha da tercihen örneğin tri-metil-alüminyum, tri-etil-alüminyum, tri-izo-bütillalüminyum (TIBA) gibi her bir alkil kalıntıda 1 ila 8 karbon atomuna sahip bir alüminyum trialkil ile kombinasyon halinde kullanılabilir.

35

Genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşikler veya bileşiklerin karışımları kullanıldığında, mevcut buluşa göre bir katalitik polimerizasyon sisteminin formasyonuna yönelik genellikle kullanılan yöntemlere dair örnekler, aşağıdaki listede niteliksel olarak şematize edilmektedir, ancak bunlar, hiçbir şekilde mevcut buluşun genel kapsamını sınırlanmamaktadır

(m₁) X₁ ve X₂'den en az birinin bir alkil grubu olduğu genel formüller (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksinin, bir nötr bileşiği oluşturmak için katyonu söz konusu alkil grup ile reaksiyona girebilen ve anyonu, hacimli olduğu, koordine olmadığı ve negatif yükün dağılımını genişletebildiği genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip en az bir bileşik veya bileşiklerin karışımları ile temas

(m₂) örneğin neredeyse stokiometrik miktarda veya kobalta (Co) göre biraz aşırı miktarda tris (pentaflorofenil)bor gibi genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşiklerden veya bileşiklerin karışımlarından seçilen bir güçlü Lewis asidi ile reaksiyonunun öncesinde gelen, genel formüller (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksinin, bir 10/1 ila 300/1 arasında bir molar fazlalıkta kullanılan, genel formül (III)'e sahip en az bir alüminyum alkil, tercihen bir alüminyum trialkil ile reaksiyonu;

(m₃) genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip söz konusu bileşik veya bileşiklerin karışımı veya genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip söz konusu bileşiğin veya bileşiklerin karışımını alüminyum, ve genel formüller (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip kobalt kompleksinin kobaltı arasındaki oran 0.1 ila 15, tercihen 1 ila 6 aralığında olacak miktarlarda, genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip en az bir bileşiğin veya bileşiklerin karışımını, bu şekilde elde edilen bileşime eklenmesinden önce gelen, 10/1 ila 1,000/1, tercihen 100/1 ila 500/1 aralığında bir molar fazlalıkta sahip, formüller (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksinin, R^m'nin bir linner veya dallanmış C₁-C₈ alkil grubu veya bunun karışımı olduğu, Z'nin bir halojen, tercihen klorürü veya bromür olduğu, ve m'nin 1 ila 3 aralığında bir ondalık sayı olduğu AlR^m_{mZ_{3-m}} formülü ile temsil edilen en az bir alüminyum alkil veya bir alkil alüminyum halojenür ile temas ve reaksiyonu.

Mevcut buluşa göre genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda sahip bir kobalt kompleksi ile reaksiyon vasıtasıyla bir iyonik katalitik sistemi üretebilen genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşiklere veya bileşiklerin karışımlarına dair örnekler açıklanmaktadır ancak burada içerikleri referans olarak dahil edilen aşağıdaki yayınlarda iyonik metallosen komplekslerinin formasyonuna atıfta bulunulmaktadır

- W. Beck ve ark., "Chemical Reviews" (1988), Cilt 88, sayfa 1405-1421;
- S. H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Cilt 93, sayfa 927-942;
- EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418044 sayılı Avrupa patent yayınları;
- WO 92/00333, WO 92/05208 sayılı yayınlarda Uluslararası patent başvurusu.

Özellikle mevcut buluşun amaç doğrultusunda kullanılabilecek, genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşikler veya bileşiklerin karışımlarına dair spesifik örnekler, şunlardır: tribütilamonyum-tetrakis-pentaflorofenil-borat, tribütilamonyum-tetrakis-pentaflorofenil-alüminat, tribütilamonyum-tetrakis-[(3,5-di-(triflorofenil))-borat, tribütilamonyum-tetrakis-(4-florofenil))-borat, N,N-dimetilbenzil-amonyum-tetrakis-pentaflorofenil-borat, N,N-di-metil-heksilamonyum-tetrakis-pentaflorofenil-borat, N,N-dimetilanilinyum-tetrakis-(pentaflorofenil)-borat, N,N-dimetilanilinyum-tetrakis-(pentafloro-fenil)-alüminat, di-(propil)-amonyum-tetrakis-(pentaflorofenil)-borat, di-(sikloheksil)-amonyum-tetrakis-(pentaflorofenil)-borat, tri-fenil-karbenyum-tetrakis-(pentaflorofenil)-borat, tri-fenilkarbenyum-tetrakis-(pentaflorofenil)-alüminat, tris(pentaflorofenil)bor, tris(penta-florofenil)-alüminyum, veya bunların karışımları. Tetrakis-pentaflorofenil-boratlar tercih edilmektedir.

Mevcut tarifnamenin ve aşağıdaki istemlerin amaç doğrultusunda "mol" ve "molar oran" terimi, moleküllerden oluşan bileşiklere atıfta bulunularak ve ayrıca molar oran için bilimsel olarak daha doğru olsa bile gram atom veya atomik oran terimlerini hariç tutan, atomlara ve iyonlara atıfta bulunularak kullanılmaktadır

Diğer katkı maddeleri veya bileşenler, spesifik uygulama gerekliliklerini yerine getirecek şekilde bunu uyarlaması için yukarıdaki katalitik sisteme isteğe bağlı olarak eklenebilmektedir. Bu şekilde elde edilen katalitik sistemler, dolayısıyla, mevcut buluşun kapsam dahilinde kapsandığı düşünülmelidir. Yukarıdaki katalitik sistemin preparasyonunda ve/veya formülasyonunda eklenebilen katkı maddeleri ve/veya bileşenler, örneğin şunlardır: inert

5 çözücüler, örneğin alifatik ve/veya aromatik hidrokarbonlar; alifatik ve/veya aromatik eterler; örneğin polimerize edilemeyen olefinlerden seçilen zayıf bir şekilde koordine eden katkı maddeleri (örneğin Lewis bazları) sterik olarak engellenmiş veya elektronik olarak zayıf eterler; halojenleştirici ajanlar, örneğin silikon halojenürler, tercihen klorinlenmiş halojenleşmiş hidrokarbonlar; veya bunların karışımları

Yukarıda halihazırda belirtildiği üzere söz konusu katalitik sistem, teknikte bilinen yöntemlere göre hazırlanabilmektedir.

10 Söz konusu katalitik sistem, örneğin, ayrı bir şekilde hazırlanabilmektedir (gerçekleştirilebilmektedir) ve sonrasında polimerizasyon ortamına dahil edilebilmektedir. Bu bağlamda söz konusu katalitik sistem, 10 saniye ile 10 saat aralığında, tercihen 30 saniye ile 5 saat aralığında olan bir süre boyunca 20°C ile 60°C aralığında olan bir sıcaklıkta, örneğin tolüen, heptan gibi bir çözücünün mevcudiyetinde, isteğe bağlı olarak diğer katkı maddelerinin ve yukarıdaki listeden seçilen bileşenlerin mevcudiyetinde, en az bir ko-katalizör ile genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip en az bir kobalt kompleksinin reaksiyona girmesi ile hazırlanabilmektedir. Söz konusu katalitik sistemin preparasyonuna dair ilave ayrıntılar, aşağıda sağlanan örneklerde bulunabilmektedir.

20

Alternatif olarak söz konusu katalitik sistem, *in situ*, başka bir deyişle doğrudan polimerizasyon ortamında hazırlanabilmektedir. Bu bağlamda söz konusu katalitik sistem, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksinin, ko-katalizörün ve polimerize edilecek önceden seçilmiş 1,3-bütadiyenin ayrı bir şekilde, polimerizasyonun gerçekleştirildiği koşullar altında dahil edilmesiyle hazırlanabilmektedir.

25

Mevcut buluşun amaç-kapsamında söz konusu katalitik sistemler, ayrıca, tercihen silikon ve/veya alüminyum oksitlerden, örneğin silika, alümina veya siliko-alüminatlardan oluşan inert katılarda desteklenebilmektedir. Genellikle, uygun bir inert sıvı ortamda, 200°C'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtarak aktive edilen taşıyıcı ve her iki bileşen, başka bir deyişle, mevcut buluşun amaç-kapsamında katalitik sistemin, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi ve ko-katalizör arasında teması içeren bilinen destekleme teknikleri, söz konusu katalitik sistemlerin desteklenmesi için kullanılabilmektedir. Mevcut buluşun amaç-

30

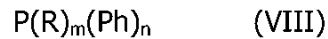
35

doğrultusunda, her iki bileşenin de desteklenmesi zorunlu değildir, çünkü genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi yalnızca, veya ko-katalizör, taşıyıcı yüzeyinde bulunabilmektedir. İkinci durumda yüzeyde eksik bileşen, sonrasında, polimerizasyon için aktif katalizörün oluşturulacağı anda desteklenmiş bileşen ile temasa getirilmektedir.

Genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi, ve katı ve genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi arasında ikincinin fonksiyonelleştirilmesi ve bir eş değerli bağ formasyonu vasıtasıyla bir katıda desteklenen burada temelli katalitik sistemler, ayrıca mevcut buluşun kapsamı dahilinde kapsamaktadır

Mevcut buluşun amacı kapsamındaki proseste kullanılabilen genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksinin ve ko-katalizörün miktarı gerçekleştirilecek polimerizasyon prosesine göre değişmektedir. Söz konusu miktar, genel formül (I) veya (II)'ye sahip engellenmiş alifatik fosfinler veya iki dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin ligandına sahip kobalt kompleksi, ve ko-katalizörde bulunan metal, örneğin ko-katalizörün genel formül (III)'e sahip alüminyum alkiler veya genel formül (IV)'e sahip alüminoksanlardan seçildiğinde alüminyum veya yukarıda gösterilen değerler dahilinde kapsanan, genel formüller (V), (VI) veya (VII)'ye sahip bileşiklerde veya bileşiklerin karışımlarından seçildiğinde bor arasında bir molar oranı elde etmek için herhangi bir durumda olmaktadır

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu tek dişli aromatik fosfin, genel formül (VIII)'e sahip aromatik fosfinlerden seçilebilmektedir:



burada:

- R, lineer veya dallanmış C_1-C_{16} , tercihen C_1-C_8 alkil grupları, C_3-C_{16} , tercihen C_3-C_8 sikloalkil grupları, isteğe bağlı olarak ikameli, allil gruplar, isteğe bağlı olarak ikameli fenilden seçilmektedir;
- Ph, isteğe bağlı olarak ikameli fenildir;

– birbirinden farklı olan m ve n 1 veya 2'dir, m+n = 3'tür.

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu tek dişli aromatik fosfin, şunlardan seçilebilmektedir: sikloheksil-difenilfosfin (PCyPh₂), *izo*-propil-difenilfosfin (PⁱPrPh₂), metil-difenilfosfin (PMePh₂), etil-difenilfosfin (PEtPh₂), n-propil-difenilfosfin (PⁿPrPh₂), dimetil-fenilfosfin (PMe₂Ph), dietil-fenilfosfin (PEt₂Ph), disikloheksil-fenilfosfin (PCy₂Ph), trifenilfosfin (PPh₃). Sikloheksil-difenilfosfin (PCyPh₂), *izo*-propil-difenilfosfin (PⁱPrPh₂) tercih edilmektedir.

Yüksek bir sterik engele sahip bir tek dişli aromatik fosfin, örneğin 153°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip sikloheksil-difenilfosfin (PCyPh₂), 150°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip *izo*-propil-difenilfosfin (PⁱPrPh₂) kullanıldığında, bir 1,2 yapısına sahip polibütadiyen bloğun daha yüksek bir kristallik derecesine sahip olduğu, başka bir deyişle %50'den daha yüksek veya buna eşit, tercihen %60 ila %80 aralığında bir sindiyotaktik triad içeriğine [% (rr)] sahip olduğu ve 70°C'den daha yüksek veya buna eşit, tercihen 95°C ila 140°C arasında olan bir kaynama noktasına (T_m) sahip olduğu, bir stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmektedir, daha düşük bir sterik engele sahip bir tek dişli aromatik fosfin, örneğin 136°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip metil-difenilfosfin (PMePh₂), 141°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip etil-difenilfosfin (PEtPh₂), 142°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip propil-difenilfosfin (PⁿPrPh₂), 127°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip dimetil-fenilfosfin (PMe₂Ph), 136°'ye eşit bir koni açısına (θ) sahip dietil-fenilfosfin (PEt₂Ph) kullanıldığında, bir 1,2 yapısına sahip polibütadiyen bloğun daha düşük bir kristallik derecesine sahip olduğu, başka bir deyişle, %50'den daha düşük veya buna eşit, tercihen %30 ila %40 aralığında bir sindiyotaktik triadlar içerisine [% (rr)] sahip olduğu ve 50°C ila 70°C aralığında bir kaynama noktasına (T_m) sahip olduğu bir stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmektedir. Koni açısı(θ), Tolman C. A. "Chemical Reviews" (1977), Cilt 77, sayfa 313-348 tarafından gösterilmektedir.

Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu proses, örneğin şunlardan seçilen bir inert organik çözücü mevcudiyetinde gerçekleştirilebilmektedir: doymuş alifatik hidrokarbonlar, örneğin bütan, pentan, heksan, heptan veya bunların karışımları; doymuş sikloalifatik hidrokarbonlar, örneğin siklopentan, sikloheksan veya bunların karışımları; mono-olefinler, örneğin 1-büten, 2-büten veya bunların karışımları; aromatik hidrokarbonlar, örneğin benzen, tolüen, ksilen veya bunların karışımları; halojenlenmiş hidrokarbonlar örneğin metilen klorür, kloroform, karbon tetraklorür, trikloroetilen, perkloroetilen, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, bromobenzen, klorotolüen veya bunların karışımları. Söz konusu solvent, tercihen doymuş alifatik hidrokarbonlardan seçilmektedir.

Alternatif olarak söz konusu proses, "yığılma prosesi" olarak bilinen prosese göre, çözücü olarak polimerize edilecek aynı 1,3-bütadiyen kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

- 5 Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu inert organik çözücünde polimerize edilecek 1,3-bütadiyenin konsantrasyonu, 1,3-bütadiyen ve inert organik çözücünün karışımının toplam ağırlığına göre, ağırlık cinsinden %5 ile ağırlık cinsinden %50, tercihen ağırlık cinsinden %10 ile ağırlık cinsinden %20 aralığında olabilmektedir.
- 10 Mevcut buluşun tercih edilen bir yapılandırılmasına göre söz konusu proses -70°C ile +120°C, tercihen -20°C ile +100°C aralığında bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir.

- Basınç ile ilgili olduğu sürece, polimerize edilecek karışım bileşenlerinin basınçta çalışması tercih edilebilir olmaktadır. söz konusu basınç, kullanılan polimerizasyon sıcaklığına göre
- 15 değişmektedir.

Söz konusu proses, kesintisiz veya kesikli olarak gerçekleştirilebilmektedir.

- Bazı örnekleyici ve kapsayıcı olmayan örnekler, mevcut buluşun daha iyi anlaşılmasına ve bunun
- 20 pratik yapılandırılmasına için sağlanmaktadır.

ÖRNEKLER

Reaktifler ve malzemeler

25

Buluşun aşağıdaki örneklerinde kullanılan reaktifler ve malzemeler, isteğe bağlı ön işlemleri ve bunların tedarikçileri ile birlikte aşağıdaki listede gösterilmektedir:

- kobalt diklorür (CoCl_2) (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- 30 - di-*tert*-bütilfosfin (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- di-*tert*-bütilmetilfosfin (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- di-*tert*-bütilsikloheksilfosfin (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- di-sikloheksil-*tert*-bütilfosfin (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- 1,2-bis-(difenilfosfin)etan (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- 35 - etanol (Carlo Erba, RPE): bu şekilde kullanılmaktadır veya magnezyum (Mg) üzerinde

damıtına ile anhidritlenmiş;

- pentan (Aldrich): saf, $\geq$ %99.5, bir inert atmosferde sodyumda (Na) damıtılmış
- 1,3-bütadiyen (Air Liquide): saf, $\geq$ %99.5, her bir üretimden önce buharlaştırılmış moleküler elekler ile paketlenen bir kolonun içinden geçirilerek kurutulmuştur, ve -20°C'ye
- 5 önceden soğutulmuş reaktörde yoğunlaştırılmıştır
- tolüen (Aldrich): saf, $\geq$ %99.5, bir inert ortamda sodyumda (Na) damıtılmıştır
- metilalüminoksan (MAO) (tolüen çözelti 10% ağırlık cinsiden) (Aldrich): bu şekilde kullanılmaktadır
- sulu çözeltide %37'de hidroklorik asit (Aldrich): bu şekilde kullanılmaktadır
- 10 - *iso*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- metil-difenilfosfin ($PMePh_2$) (Strem Chemicals): bu şekilde kullanılmaktadır
- tetrahidrofuran (THF) (Carlo Erba, RPE): potasyum/benzofenonda akışıcılığında korunmuştur ve sonrasında azot altında damıtılmıştır
- döteryumlanmış tetrakloroetan ($C_2D_2Cl_4$) (Acros): bu şekilde kullanılmaktadır
- 15 - döteryumlanmış kloroform ($CDCl_3$) (Acros): bu şekilde kullanılmaktadır

Analiz ve karakterizasyon yöntemleri

Aşağıdaki analiz ve karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır

20

Elementsel analiz

a) Co'nun Belirlenmesi

- 25 Mevcut buluşun amaç doğrultusunda kullanılan kobalt komplekslerinde kobaltın (Co) ağırlık miktarının belirlenmesi için, yaklaşık 30-50 mg'lık bir numunenin, bir azot akışaltında bir kuru-kutuda çalışan tam olarak ağırlıklı ve bir alikot, %40'ta 1 ml hidroflorik asit (HF), %96'da 0.25 ml sülfürik asit (H_2SO_4) ve %70'te 1 ml nitrik asit (HNO_3) karışımı ile birlikte, yaklaşık 30 ml'lik platin krozeye yerleştirilmiştir. Kroze, sonrasında bir plakada
- 30 böylelikle beyaz sülfürik dumanlar (yaklaşık 200°C) görünene kadar sıcaklığı arttırmaktadır. Bu şekilde elde edilen karışım, oda sıcaklığına (20°C-25°C) soğutulmuştur, %70'te 1 ml nitrik asit (HNO_3) eklenmiştir ve karışım, sonrasında dumanlar yeniden görünene kadar
- 35 Bir ilave iki kere dizilim tekrarlandıktan sonra bir saydam, neredeyse renksiz çözelti elde edilmiştir. 1 ml nitrik asit (HNO_3) ve yaklaşık 15 ml su, sonrasında soğuk eklenmiştir ve sonrasında karışım, yaklaşık 30 dakika boyunca 80°C'ye ısıtılmıştır. Bu şekilde hazırlanan

numune, bilinen bir konsantrasyonda çözeltiler ile kıyaslama vasıtasıyla, bir ICP-OES (optik tespit plazması) Thermo Optek IRIS Advantage Duo spektrometresi kullanılarak bir analitik enstrümantel belirlemenin gerçekleştirildiği bir çözeltiyi elde etmek için tam olarak ağrıklandırmış yaklaşık 50 g'lık bir ağrıktaki bir MilliQ saflığına sahip su ile seyreltilmiştir. Bu amaç doğrultusunda bir kalibrasyon hattı onaylı çözeltiler ile seyreltme vasıtasıyla elde edilen bilinen bir titreye sahip çözeltiler ölçülere, 0 ppm – 10 ppm aralığında her bir analit için hazırlanmıştır.

Yukarıda açıklandığı üzere hazırlanan numunenin çözeltisi, spektrofotometrik analiz gerçekleştirilmeden önce, referans olarak kullanılanlara yakın konsantrasyonlarda elde etmek için yeniden ağrıklandırılarak seyreltilmiştir. Tüm numuneler, iki kere hazırlanmıştır. Sonuçlar, ikinci testlerin tek verisi, ortalama değere göre %2'den daha fazla oranda farklılaşmadığı takdirde kabul edilebilir olarak düşünülmüştür.

b) Klor belirleme

Bu amaç doğrultusunda, mevcut buluşun amacı doğrultusunda kullanılan kobalt komplekslerinin yaklaşık 30 mg-50 mg'lık numuneleri, bir azot akımı altında bir kuru-kutuda 100 ml camlarda tam olarak ağrıklandırılmış 2 g sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve kuru-kutunun dışında 50 ml MilliQ su eklenmiştir. Karşıtı, yaklaşık 30 dakika boyunca manyetik çalkalama ile bir plakada kaynama noktasına getirilmiştir. Soğumaya bırakılmış seyreltilmiş sülfürik asit (H_2SO_4) 1/5, reaksiyon asit olana kadar eklenmiştir ve karşıtı, bir potansiyometre titratör ile 0.1 N gümüş nitrat (AgNO_3) ile titratlanmıştır.

c) Karbon, hidrojen ve fosforun belirlenmesi

Mevcut buluşun amacı doğrultusunda kullanılan kobalt komplekslerinde karbon, hidrojen ve fosforun ve ayrıca mevcut buluşun amacı doğrultusunda kullanılan ligandların belirlenmesi, bir Carlo Erba otomatik analiz cihazı Mod. 1106 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

^{13}C -HMR ve ^1H -HMR spektrumları

^{13}C -HMR ve ^1H -HMR spektrumları dahili standart olarak 103°C'de döteryumlanmış tetrakloroetan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) ve heksametildisiloksan (HDMS) kullanılarak veya dahili standart olarak 25°C'de döteryumlanmış kloroform (CDCl_3) ve tetrametilsilan (TMS) kullanılarak bir

nükleer manyetik rezonans spektrometre mod. Bruker Avance 400 vasfıyla kaydedilmiştir. Polimerik çözeltinin toplam ağırlığına göre ağırlık cinsinden %10'a eşit konsantrasyonlarına sahip polimerik çözeltiler bu amaç doğrultusunda kullanılmıştır.

- 5 Polimerlerin mikroyapısı başka bir deyişle, 1,4-cis birim içeriği (%), 1,2 birim içeriği (%) ve sindiyotaktik triad içeriği [(%) (rr)], Mochel, V. D., "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Cilt 10, Sayı 4, sayfa 1009-1018 tarafından literatürde gösterilene dayanarak yukarıdaki spektranın analizi ile belirlenmiştir.

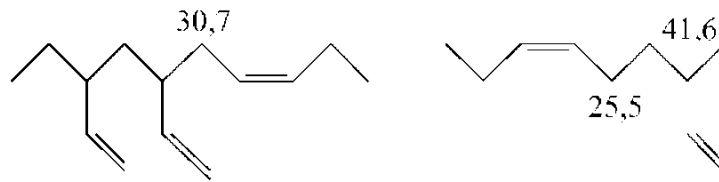
10 İki boyutlu ^{13}C -NMR spektrumları

İki boyutlu ^{13}C -NMR spektrumları dahili standart olarak 103°C'de döteryumlanmış tetrakloroetan ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) ve heksametildisiloksan (HDMS) kullanılarak bir nükleer manyetik rezonans spektrometre mod. Bruker Avance 400 vasfıyla kaydedilmiştir.

15

Sinyallerin katkıları uzun süreli proton-karbon korelasyonları (^1H - ^{13}C uzun süreli korelasyonlar") kurulmasına olanak sağlayan iki boyutlu HSQC ("Heteronükleer Single Kuantum Korelasyonu") ve HMBC ("Heteronükleer Çoklu Bağ Korelasyonu") NMR teknikleri, vasfıyla gerçekleştirilmiştir: bu şekilde bir 1,4-cis yapısına sahip polibütadiyen blok ve bir 1,2 yapısına sahip polibütadien blok arasındaki bağlantıları sinyal özellikleri tanımlanabilmektedir (bakınız Şekil A).

20



Şekil A

25

Ayrıca, iki boyutlu ^1H - ^1H COSY ("Korelasyon Spektroskopisi") NMR tekniği, bir 1,4-cis ve 1,2 birimlerine atfedilebilir olanlardan farklı olan bitişik 1,4-cis ve 1,2 birimlerin (başka bir deyişle, * ile gösterilen bağlantı birimleri) protonları kimyasal kaymalarını tanımlanmasına olanak sağlamıştır. Söz konusu ^1H - ^1H COSY teknik ile elde edilen veriler, yukarıda bahsedilen HSQC ve HMBC teknikleri ile elde edilen veriler ile çarpılarak farklı birimler arasındaki bağlantılara göre sinyalleri tanımlanması mümkün olmuştur.

30

I.R. Spektrumlar

I.R. spektrumlar (FT-IR), Thermo Nicolet Nexus 670 ve Bruker IFS 48 spektrofotometreler vasıtasıyla kaydedilmiştir.

5

Mevcut buluşta kullanılan ligandların I.R. spektrumlar (FT-IR), anhidroz potasyum bromürde (KBr) (KBr'nin diskleri) veya nujolun bir süspansiyonunda analiz edilmesi için ligandın dağılmasıyla elde edilmiştir.

- 10 Mevcut buluşta kullanılan kobalt komplekslerinin I.R. spektrumlar (FT-IR), anhidroz potasyum bromürde (KBr) (KBr'nin diskleri) veya nujolun bir süspansiyonunda analiz edilmesi için kobaltın kompleksinin dağılmasıyla elde edilmiştir.

- 15 Polimerlerin I.R. (FT-IR) spektrumları potasyum bromürün (KBr) tabletlerde polimerik filmlerden elde edilmiştir, söz konusu filmler, sıcak o-diklorobenzende analiz edilmesi için polimerin bir çözeltisinin bırakılmasıyla elde edilmektedir. Analiz edilen polimerik çözeltilerin konsantrasyonu, polimerik çözeltinin toplam ağırlığına göre ağırlık cinsinden %10'e eşit olmuştur.

20 Termal Analiz (DSC)

- DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) termal analizi, elde edilen polimerlerin kaynama noktası (T_m), cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalleşme sıcaklığı (T_c) belirlenmesi için, TA Aletlerinin bir diferansiyel taramalı kalorimetrisi DSC Q1000 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- Standart DSC ("Diferansiyel Taramalı Kalorimetri" – DSC STD) termal analizi, tam ölçüm aralığı üzerinden sıcaklıkta izotermal koşullar veya sabit varyasyonun kullanılmasıyla öngörmektedir. Bu koşullar altında birkaç dönüştürmelerin yorumlanması veya bazı proseslerin burada kapsanan enerjinin nicelleştirilmesi, oldukça karmaşık ve bazen imkansızdır. Bu zorlukları çözmek için Sıcaklık Modüle Diferansiyel Taramalı Kalorimetri" tekniği (TMDSC) getirilmiştir, burada zaman ile ilgili modülasyon olarak adlandırılan bir varyasyon, klasik sıcaklık profiline uygulanmaktadır. DSC STD ve TMDSC arasındaki temel fark, dolayısıyla, anlık ısıtma hızının sonuçta olan kesintisiz varyasyon ile, sıcaklığın basit lineer varyasyonuna göre üst üste bindirilen bir modüle sıcaklık profilin uygulamasıdır.

bulunmaktadır. Bu, ısı kapasitesi (Cp) gibi ısıtma hızında (başka bir deyişle ters ısı akışı) varyasyon ile ilgili olan olay ile verilen ısı akışına katkıının tanımlanmasında ve ters evrilmesine olanak sağlamaktadır. Toplam ısı akışı (sabit bir hızda ölçülen) ve ter ısı akışı arasındaki fark ile, ısı kapasitesi (başka bir deyişle ters ısı akışı) ilgili olmayan olay ile verilen katkıyı ayırtabilmektedir.

Uygulamada bu ayırma, aşağıdaki denkleme göre aynı sıcaklık aralığında gerçekleşen cam geçiş/erime/kristalleşme türünde proseslerini ayırt edilebilmesinden oluşmaktadır.

$$dH/dt = C_p (dT/dt) + f(T,t)$$

burada:

- dH/dt, toplam ısı akışıdır;
- Cp, ısı kapasitesidir;
- 15 -(dT/dt), ısıtma hızıdır;
- Cp(dT/dt), ters ısı akışıdır;
- f(T,t), ters olmayan ısı akışıdır.

20 Bu nedenlerden ötürü, Sıcaklık Modüle Diferansiyel Taramalı Kalorimetrisinin (TMDSC), cam geçiş sıcaklığından (s) (T_g) kristalleşme olayını ayırt edebilmek için soğutma döngüleri sırasında uygulandığı aşağıdaki termal döngüler uygulanmıştır.

25 Döngüler, ürünün sıcaklık yüzünden düşmediğini (T_{maks} = 155°C) temin etmek için yinelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda numunelere uygulanan termal döngü aşağıdaki gibi olmuştur (T = sıcaklık; v = tarama hızı)

- 30 - TMDSC (başka bir deyişle, Modüle DSC) ile her 60 saniye bir +/-0.47°C'de bir modülasyonda v = 3°C/dk'de T = 155°C ila T = -130°C arasında bir soğutma profilinden önce gelen standart taramada v = 10°C/dk'de T = 25°C ila T = 155°C arasında ısıtılmasında (1inci döngü);
- v = 10°C/dk'de T = -130°C ila T= 155°C arasında sonradan ısıtılmasında (standart tarama)
- 35 (2nci döngü);

- 2 dakika boyunca $T = 155^{\circ}\text{C}$ 'de numunenin korunması ve 1inci döngü (TMDSC) ile aynı prosedür ile sonradan soğutulması (3üncü döngü);
- 2nci döngü ile aynı prosedür (standart tarama) ile $T = -130^{\circ}\text{C}$ ile $T = 155^{\circ}\text{C}$ 'ye kuyruklanması (4üncü döngü).

5

Molekül ağırlığı belirleme

Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı (MW) belirlenmesi, aşağıdaki koşullar altında çalışan GPC ("Jel Geçirim Kromatografisi") vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir:

10

- Agilent 1100 pompa;
- I.R. Agilent 1100 detektör;
- PL Karışık A kolonları;
- çözücü/eluent: tetrahidrofur (THF);
- akış hızı 1 ml/dk
- sıcaklık 25°C ;
- molekül kütlesi hesaplama: Evrensel Kalibrasyon yöntemi.

15

Ağırlık ortalamal molekül ağırlığı (M_w) ve M_w/M_n oranında (M_n = sayısal ortalamal molekül ağırlığı) karşılaşılan polidispersiyon İndeksi" (PDI) raporlanmaktadır

20

Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Bu amaç doğrultusunda, analiz edilecek stereodüzenli diblok polibütadiyenin bir ince filmi, bir silikon substrat üzerinde döndürmeli kaplama vasıtasıyla söz konusu stereodüzenli diblok polibütadiyenin kloroform veya tolüen formunda bir çözeltinin bırakılmasıyla hazırlanmıştır

25

Analiz, N-MDT'nin bir NTEGRA Spektrumlar atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak dinamik temas olmadan (temaslı olmadığı mod veya dökme modu) gerçekleştirilmiştir. Söz konusu ince filmin yüzeyinin taraması sırasında ucun salınımının genişliğindeki varyasyonlar, bunun yüzeyi ile ilgili topografik bilgileri sağlamaktadır (YÜKSEKLİK görüntüsü). Ayrıca ucun salınımının faz varyasyonları söz konusu filmin yüzeyinde bulunan farklı türde malzemeler (malzemenin farklı fazları) arasında ayırt etmeye yönelik kullanılabilmektedir. Şekiller 19 ve 20, örneğin burada, Örnek 27'de elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyen için elde edilen veriyi göstermektedir (MM71).

30

35

Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

5 Dinamik Mekanik Analiz (DMA), 8 mm paralel plaka geometrisi ile donatılan Rheometrics Scientific'in bir RMS 800 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

10 Analiz edilecek numuneler, analiz edilmeden önce reometreye şarj edilmiştir ve 130°C'de termostat-düzenlenmiştir. Dört ardışık frekans etki alanı plakalar arasındaki numunenin şarj edilmesi ve sıkışması ile bağlantılı gerilimin tam gevşemesine ulaşmak için 100 rad/s ve 0.01 rad/s'de 130°C'de her bir numune için gerçekleştirilmiştir. Bir ilave frekans etki alanı dizisi, hem frekans hem de sıcaklık ile ilgili numunenin yanıtı çalışmak için 110°C, 90°C, 70°C, 50°C ve 30°C'de 100 rad/s ile 0.01 rad/s arasında bu frekans etki alanı dizisinin aşağı yönünde aynı numunede gerçekleştirilmiştir.

15 Bir karşılaştırma olarak, Örnek 19'da elde edilen polibütadiyen numunesine (G1168) [1,4-*cis* polibütadiyen (referans homopolimeri)] ek olarak yüksek bir 1,4-*cis* içeriğine sahip ticari polibütadiyenlerden elde edilen bir numune, başka bir deyişle Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40) aynı analize tabi tutulmuştur.

20 Bir örnek olarak burada sağlanan Şekil 15, Örnekler 20 (MM59), ve 21'in (MM57) stereodüzenli diblok polibütadiyenleri için ve Örnek 19 (G1168) ve Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40) için polibütadiyen referans numuneleri için elastic modülüs değerleri (G') göstermektedir.

25 ÖRNEK 1

CoCl₂'nin sentezi (P^tBu₃)₂

30 Etanolde (20 ml) bir tri-tert-bütilfosfin çözeltisi (1.14 g, 5.6 mmol), etanoldeki (30 ml) bir anhidroz kobalt diklorür (CoCl₂) çözeltisine (0.293 g, 2.26 mmol) çalkalanarak damla haline eklenmiştir.

35 Elde edilen süspansiyon, 20 saat boyunca çalkalanarak oda sıcaklığında (25°C) korunmuştur ve hemen sonrasında bir vakum filtresinde filtrelenmiştir. Filtrede kalan kalıntı vakum altında kurutulmuştur, fazla ve reaksiyona girmemiş kobalt klorürde (CoCl₂) tri-tert-bütilfosfinin

izlerini kaldırmak için düşük bir sıcaklıkta (-50°C) pentan (2 x 15 ml) ve etanol (2 x 10 ml) ile yıkanmıştır.

Elde edilen katı kalıntı vakumun altında gece boyunca kurutulmuştur, böylelikle 0.75 g bir açık-mavi katı elde edilmiştir (şarj edilen kobalt klorürde (CoCl₂) temeli %62.1'e eşit verim).
Elementsel analiz [bulunan (hesaplanan)]: Co: %11.09 (%11.03); Cl: %13.01 (%13.27); P: %11.41 (%11.59)).

FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2954 (m) ; 2924 (s); 2854 (m); 1465 (s); 1378 (m).

10 ÖRNEK 2

COCl₂'nin sentezi (P^tBu₂Me)₂

Etanolde (10 ml) bir di-tert-bütilmetilfosfin çözeltisi (1.35 g, 8.4 mmol), etanolde (25 ml) bir anhidroz kobalt diklorür (CoCl₂) çözeltisine (0.37 g, 2.8 mmol) eklenmiştir. Mavi bir süspansiyon hemen oluşturulmuştur, bu, 24 saat boyunca çalkalanarak oda sıcaklığında (25°C) korunmuştur ve sonrasında bir vakum filtresinde filtrelenmiştir.

Filtrede kalan mavi kalıntı küçük miktarlarda etanol ve pentan ile yıkanmıştır ve hemen sonrasında kaynama noktasında pentan ile kesintisiz olarak ekstraksiyona tabi tutulmuş bir mavi katı elde edilmiştir, böylelikle kristal formunda bir katı elde edilmiştir. Söz konusu kristaller, bu amaçla kullanılan şişenin tabanındaki ekstraksiyon prosesi sırasında doğrudan oluşturulmuştur, ilave kristaller, hemen sonrasında, pentan çözeltisinin kaldırılması ve -30°C'ye unun soğutulması vasıtasıyla elde edilmiştir, böylelikle mavi renkli kristal formunda bir 0.88 g katı elde edilmiştir (şarj edilen kobalt klorür (CoCl₂) temelli %70.3'e eşit verim).

Elementsel analiz [bulunan (hesaplanan)]:): Co: %13.70 (%13.09); Cl: %16.30 (%15.75); P: %13.50 (%15.75).

FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2963 (s), 2949 (s), 2905 (m), 2873 (m), 1475 (s), 1396 (m), 1372 (s), 1304 (s), 1182 (w), 1127 (s), 1101 (s), 1047 (m), 1025 (m), 943 (m), 886 (s), 818 (s), 759 (m), 726 (w), 641 (m), 485 (w), 471 (w), 455 (m), 414 (w).

ÖRNEK 3

COCl₂'nin sentezi (PCy^tBu₂)₂

Etanolde (20 ml) bir di-tert-bütilsikloheksilfosfin çözeltisi (2.0 g, 8.8 mmol), etanolde (40 ml) anhidroz kobalt diklorür çözeltisine (CoCl_2) (0.53 g, 4.1 mmol) eklenmiştir. 48 saat boyunca çalkalanarak oda sıcaklığında (25°C) korunmuş bir mavi süspansiyon oluşturulmuştur, ve hemen sonrasında bir vakum filtresinde filtrelenmiştir.

5

Filtrede kalan mavi kalıntı küçük miktarlarda etanol ve pentan ile yıkanmıştır, vakum altında kurutulmuştur ve hemen sonrasında kaynama noktasında pentan ile kesintisiz bir şekilde ekstraksiyona tabi tutulmuştur, böylelikle 1.84 g mavi mikrokristalli katı elde edilmiştir (şarj edilen kobalt diklorür (CoCl_2) temelli %76.5'e eşit verim).

10 Elementsel analiz [bulunan (hesaplanan)]: Co: %10.20 (%10.05); Cl: %12.30 (%12.09); P: %10.80 (%10.56).

ÖRNEK 4

15 CoCl_2 'nin sentezi (PCy_2tBu)₂

Di-sikloheksil-tert-bütilfosfin (2.0 g, 7.9 mmol), etanolde (40 ml) bir anhidroz kobalt diklorür (CoCl_2) çözeltisine (0.49 g, 3.8 mmol) eklenmiştir.

20 Birkaç dakikadan sonra, 48 saat boyunca çalkalanarak oda sıcaklığında (25°C) korunmuş mavi bir çözelti oluşturulmuştur. Elde edilen kalıntı etanol (3 x 10 ml) ile yıkanmıştır ve vakum altında yeniden kurutulmuştur, böylelikle 2.1 g mavi mikrokristalli katı (şarj edilen kobalt diklorür (CoCl_2) temelli %86.5'e eşit verim).

25 Elementsel analiz [bulunan (hesaplanan)]: Co: %9.10 (%9.23); Cl: %11.30 (%11.10); P: %9.90 (%9.70).

ÖRNEK 5

CoCl_2 'nin sentezi (dppe)

30

Etanolde (50 ml) bir 1,2-bis(difenilfosfin)etan süspansiyonu (2.1 g, 5 mmol), etanolde (25 ml) bir anhidroz kobalt diklorür (CoCl_2) çözeltisine (0.55 g, 4.2 mmol) eklenmiştir: süspansiyonun rengi, koyu mavi renginden turkuaza değişmiştir.

35 Elde edilen süspansiyon, 3 saat boyunca akış sıcaklığında (25°C) dolaştırılır, oda sıcaklığında

soğutulmuştur ve hemen sonrasında bir vakum filtresinde filtrelenmiştir.

Filtrede kalan kalıntı etanol ve sonrasında pentan ile birkaç kere yıkanmıştır ve sonrasında gece boyunca oda sıcaklığında (25°C) vakum altında kurutulmuştur, böylelikle, 1.96 g katı

5 ürün elde edilmiştir (şarj edilen kobalt diklorür (CoCl₂) temelli %88'e eşit verim).

Elementsel analiz [bulunan (hesaplanan)]: Co: %11.20 (%10.87); Cl: %13.25 (%13.08); P: %11.30 (%11.42).

FT-IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3053 (m) ; 1485 (m) ; 1435 (s) ; 1159 (m) ; 1104 (s) ; 998 (m) ; 966 (m) ; 744 (s) ; 694 (s); 546 (m); 509 (sm).

10

ÖRNEK 6 (MM46)

1,4-cis polibütadiyenin sentezi (referans homopolimeri)

15 Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7.0 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve bu şekilde elde edilen çözeltinin sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki metilalüminoksan (MAO) (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks CoCl₂(P^tBu₃)₂ (2.68 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyon; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.4 mg'ye eşit) Örnek 1'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, 40 dakika boyunca manyetik çalkalama ile 20°C'de korunmuştur. Sonrasında polimerizasyona, birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesi ile su verilmektedir. Elde edilen polimer, sonrasında, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle %96.8'e eşit bir 1,4-cis birim içeriğine sahip 1,4 g

20

25 polibütadiyen elde edilmiştir: prosesin ve elde edilen polibütadiyenin ilave özellikleri Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 1(a), elde edilen polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 7 (MM48)

Bir 1,4-cis/sindiyotaktik 1,2 yapı ile stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°)

35 yoğunlaştırılmıştır. 7.0 ml tolüen, hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı

- 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2 (\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2.68 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.4 mg'ye eşit), Örnek 1'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) *izo*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 5 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 100 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 35.9/64.1): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.
- Şekil 1 (b), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Şekil 2, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

ÖRNEK 8 (MM49)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

- Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 7.0 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2 (\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2.68 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.4 mg'ye eşit), Örnek 1'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) *izo*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 12 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 93 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol

çözeltilsinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 54.5/45.5): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

5

Şekil 1(c), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Şekil 3, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarını göstermektedir.

10

ÖRNEK 9 (MM47)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

15

Yaklaşık 1.4 g’ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7.0 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C ’ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g’ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2.68 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.4 mg’ye eşit), Örnek 1’de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg’ye eşit; molar oran $\text{P/Co} = 1.2$) *izo*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C ’de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 80 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 68/32): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

25

30

Şekil 1(d), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

35

Şekil 4, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 5, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

5

ÖRNEK 10 (MM53)

1,4-*cis* polibütadiyenin sentezi (referans homopolimer)

- 10 Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C 'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2.25 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 4.5
- 15 mg'ye eşit), Örnek 2'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, 40 dakika boyunca 20°C 'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyona, birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle %96.9'a eşit bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna
- 20 sahip 1.035 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir: prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 6(a), elde edilen polibütadiyenin FT-IR diyagramını göstermektedir.

- 25 Şekil 7, elde edilen polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

ÖRNEK 11 (MM54)

Bir 1,4-*ci*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

30

- Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C 'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2.25 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 4.5
- 35

mg'ye eşit), Örnek 2'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) *izo*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 12 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 93 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 39.4/60.6): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 8, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarını göstermektedir.

ÖRNEK 12 (G1173)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $CoCl_2(P^iBu_2Me)_2$ (2.25 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 4.5 mg'ye eşit), Örnek 2'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) *izo*-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 30 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 48/52): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 6(b), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Şekil 9, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

5

ÖRNEK 13 (MM64)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip stereodüzenli diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

10

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 7.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2.25 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 4.5 mg'ye eşit), Örnek 2'de açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.4 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) metil-difenilfosfin (PMePh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 360 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle bir 1,4-*cis* yapılarına sahip bir polibütadiyen bloğuna ve bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 45.4/54.6); prosesin ve

25 elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

ÖRNEK 14 (MM50)

1,4-*cis*-polibütadiyenin sentezi (referans homopolimer)

30

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$ (3.2 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 6.4 mg'ye

35

eşit), Örnek 4'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 1.4 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) *metil*-difenilfosfin (PMePh₂) eklendikten sonra 180 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle 5 suverilmektedir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, böylelikle %97.1'e eşit bir 1,4-*cis* birim içeriğine sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir: prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

10

Şekil 6(c), elde edilen polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 15 (MM60)

15 Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) 20 metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks CoCl₂ (PCy₂^tBu)₂ (3.2 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 6.4 mg'ye eşit), Örnek 4'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (PⁱPrPh₂) eklendikten sonra 5 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. 25 Polimerizasyon, ilave bir 10 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapılarına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapılarına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok 30 polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 26.7/73.3): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 6(d), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

35

ÖRNEK 16 (G1174)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

5 Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$ (3.2 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 6.4 mg'ye eşit), Örnek 4'te açıklanmış gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 25 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 58.7/41.3): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

20

Şekil 10(a), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 17 (MM65)

25

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$ (3.2 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 6.4 mg'ye eşit), Örnek 4'te açıklanmış gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.4 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) metil-difenilfosfin (PMePh_2) eklendikten sonra 5 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur.

35

Polimerizasyon, ilave bir 247 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 28.4/71.6): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

Şekil 10(b), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 18 (MM66)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g’ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C’ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g’ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3.2 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 6.4 mg’ye eşit), Örnek 4’te açıklanmış gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.4 mg’ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) metil-difenilfosfin (PMePh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C’de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 227 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 75/25): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

Şekil 10(c), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 19 (G1168)

1,4-*cis* polibütadiyenin sentezi (referans homopolimer)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°)
5 yoğunlaştırılmıştır. 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı
20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit)
metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks
 $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9
mg'ye eşit), Örnek 3'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, 200 dakika boyunca
10 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, sonrasında birkaç damla
hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle sonlandırılmıştır. Sonrasında elde edilen
polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin
eklenmesi ile koagüle edilmiştir, %97'ye eşit bir 1,4-*cis* birim içeriğine sahip bir 1.4 g
15 polibütadiyen elde edilmiştir: prosesin ve elde edilen polibütadiyenin ilave özellikler Tablo
1'de gösterilmektedir.

Şekil 15, elde edilen polibütadiyenin elastik modülüsünü (G') göstermektedir.

Şekil 16, elde edilen polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

20

ÖRNEK 20 (MM59)

Bir 1,4-*cis*-sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

25 Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°)
yoğunlaştırılmıştır. 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı
20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit)
metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks
 $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9
30 mg'ye eşit), Örnek 3'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde
(0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin
(P^iPrPh_2) eklendikten sonra 5 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur.
Polimerizasyon, ilave bir 10 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla
hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle sonlandırılmıştır. Sonrasında elde edilen
35 polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin

eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 31.4/68.6): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

5

Şekil 13(a), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

Şekil 14, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumlarını göstermektedir.

10

Şekil 15, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin elastik modülüsünü (G’) göstermektedir.

15 ÖRNEK 21 (MM57)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g’ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C’ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g’ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9 mg’ye eşit), Örnek 3’te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg’ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 25 dakika boyunca 20°C’de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 80 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 62.5/37.5): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

35 Şekil 15, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin elastik modülüsünü (G’)

göstermektedir.

Şekil 10(d), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

5

Şekil 11, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

ÖRNEK 22 (MM58)

10 Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9 mg'ye eşit), Örnek 3'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 45 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 60 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 85.1/14.9): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

25

Şekil 13(b), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

30

Şekil 12, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin DSC diyagramını göstermektedir.

ÖRNEK 23 (MM68)

35 Bir 1,4-*cis*-sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9 mg'ye eşit), Örnek 3'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.4 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) metil-difenilfosfin (PMePh_2) eklendikten sonra 5 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur.

10 Polimerizasyon, ilave bir 145 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok

15 polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 33.9/66.1): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 13(c), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

20

ÖRNEK 24 (MM69)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

25 Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 6.5 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{COCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2.9 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.9

30 mg'ye eşit), Örnek 3'te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.48 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.4 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) metil-difenilfosfin (PMePh_2) eklendikten sonra 20 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 130 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen

35 polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin

eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapısına sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 84/16): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

5

Şekil 13(d), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 25 (MM67)

10

1,4-*cis* polibütadiyenin sentezi (referans homopolimer)

Yaklaşık 1.4 g’ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C’ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g’ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ (2.65 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.3 mg’ye eşit), Örnek 5’te açıklandığı gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, 120 dakika boyunca 20°C’de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle sonlandırılmıştır. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, %97.2’lik bir 1,4-*cis* birim içeriğine sahip bir 0.765 g polibütadiyen elde edilmiştir: prosesin ve elde edilen polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1’de gösterilmektedir.

25 Şekil 17(a), elde edilen polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 26 (MM70)

Bir 1,4-*cis*/sindiyotaktik 1,2 yapısına sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

30

Yaklaşık 1.4 g’ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmıştır. 7 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C’ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g’ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ (2.65 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.3 mg’ye eşit),

35

Örnek 5'te açıklanmış gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 12 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 138 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 35.9/64.1): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 17(b), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu göstermektedir.

ÖRNEK 27 (MM71)

Bir 1,4-*cis*-sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip sindiyotaktik diblok polibütadiyenin sentezi (buluş)

Yaklaşık 1.4 g'ye eşit 2 ml 1,3-bütadiyen, bir 25 ml test tüpünde düşük bir sıcaklıkta (-20°) yoğunlaştırılmış 7 ml tolüen hemen sonrasında eklenmiştir ve elde edilen çözelti sıcaklığı 20°C'ye getirilmiştir. Bir tolüen çözeltisindeki (6.3 ml; 1×10^{-2} mol, yaklaşık 0.58 g'ye eşit) metil-alüminoksan (MAO) sonrasında eklenmiştir ve hemen sonrasında kompleks $CoCl_2(dppe)$ (2.65 ml tolüen çözeltisi, 2 mg/ml konsantrasyonda; 1×10^{-5} mol, yaklaşık 5.3 mg'ye eşit), Örnek 5'te açıklanmış gibi elde edilmiştir. Tüm karışım, bir tolüen çözeltisinde (0.55 ml; 1.2×10^{-5} mol, yaklaşık 2.7 mg'ye eşit; molar oran P/Co = 1.2) izo-propil-difenilfosfin (P^iPrPh_2) eklendikten sonra 30 dakika boyunca 20°C'de manyetik çalkalama ile korunmuştur. Polimerizasyon, ilave bir 120 dakika daha devam etmiştir ve sonrasında birkaç damla hidroklorik asit barındıran 2 ml metanolün eklenmesiyle suverilmiştir. Sonrasında elde edilen polimer, %4 antioksidan Irganox® 1076 (Ciba) barındıran bir 40 ml metanol çözeltisinin eklenmesi ile koagüle edilmiştir, bir 1,4-*cis* yapıya sahip bir polibütadiyen bloğu ve bir sindiyotaktik 1,2 yapıya sahip bir polibütadiyen bloğuna sahip 1,4 g stereodüzenli diblok polibütadiyen elde edilmiştir (molar oran 55.5/44.5): prosesin ve elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ilave özellikler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Şekil 17(c), elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin FT-IR spektrumunu

göstermektedir.

Şekil 18, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları göstermektedir.

5

Şekil 19 ve Şekil 20, elde edilen stereodüzenli diblok polibütadiyenin, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ile elde edilen yükseklik görüntüsünü ("YÜKSEKLİK GÖRÜNTÜSÜ") ve faz görüntüsünü ("FAZ GÖRÜNTÜSÜ") göstermektedir.

10

TABLO 1

Engellenmiş alifatik fosfinler veya çift dişli fosfinlerden seçilen en az bir fosfin liganda ve aromatik fosfinlere sahip kobalt komplekslerini içeren katalitik sistemler ile 1,3-bütadiyenin polimerizasyonu

Örnek	T (°C)	Süre (dk)	Verim (g)	Dönüştürme (%)	1,4- <i>cis</i> /1,2 (molar oran)	(<i>rr</i>) ^(b) (%)	T _m ^(c) (°C)	T _c ^(d) (°C)	T _g ^(e) (°C)	M _w (g/mol)
6 (MM46)	20	40	1.04	74	96.8 ^(a)	-	-11.1	-33.5	-108.0	220000
7 (MM48)	20	105	1.4	100	35.9/64.1	72.7	-12.8 ^(cs) 121.9 ^(ch)	-42.4 ^(ds) 93.2 ^(dh)	-107 ^(es) - 15.8 ^(eh)	187000
8 (MM49)	20	105	1.4	100	54.5/45.5	69.2	-14.9 ^(cs) 116.1 ^(ch)	-47.6 ^(ds) 90.1 ^(dh)	-107.5 ^(es) -20.2 ^(eh)	125000
9 (MM47)	20	105	1.4	100	68/32	68.5	-16.5 ^(cs) 112.5 ^(ch)	-56.5 ^(ds) 86.3 ^(dh)	-106.8 ^(es) -19.8 ^(eh)	130500
10 (MM53)	20	40	1.035	73.9	96.9 ^(a)	-	-14.7	-38.4	-109	300500
11 (MM54)	20	105	1.4	100	39.4/60.6	70.9	-13.1 ^(cs) 113.8 ^(ch)	-45.8 ^(ds) 99.8 ^(dh)	-108.0 ^(es) -17.8 ^(eh)	226800
12 (G1173)	20	55	1.4	100	48/52	68.5	-10.7 ^(cs) 107.0 ^(ch)	-50.0 ^(ds) 77.1 ^(dh)	-108.2 ^(es) -19.6 ^(eh)	230000
13 (MM64)	20	385	1.4	100	45.4/54.6	17.9	-14.1 ^(cs) n.d. ^(ch)	-37.2 ^(ds) n.d. ^(dh)	-107.6 ^(es) -23.9 ^(eh)	215500
14 (MM50)	20	180	1.4	100	97.1	-	-10.6	-29.9	-110	170000
15 (MM60)	20	15	1.4	100	26.7/73.3	74.7	-11.8 ^(cs) 126.5 ^(ch)	-32.1 ^(ds) 110.4 ^(dh)	-106.8 ^(es) -16.8 ^(eh)	157000
16 (G1174)	20	50	1.4	100	58.7/41.3	72.9	-12.7 ^(cs) 118.4 ^(ch)	-35.3 ^(ds) 103.5 ^(dh)	-107.0 ^(es) -15.4 ^(eh)	152000
17 (MM65)	20	252	1.4	100	28.4/71.6	18.7	-12.5 ^(cs) n.d. ^(ch)	-34.8 ^(ds) n.d. ^(dh)	n.d. ^(es) n.d. ^(eh)	165000
18 (MM66)	20	252	1.4	100	75/25	20.3	-13.0 ^(cs) n.d. ^(ch)	-37.0 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108.9 ^(es) -23.9 ^(eh)	160000
19 (G1168)	20	200	1.4	100	97	-	-8.2	-32.8	-109.5	145700
20 (MM59)	20	15	1.4	100	31.4/68.6	73.9	-9.4 ^(cs) 122.1 ^(ch)	-32.6 ^(ds) 105.3 ^(dh)	-107.9 ^(es) -16.4 ^(eh)	139500
21 (MM57)	20	105	1.4	100	62.5/37.5	71.8	-12.6 ^(cs) 115.9 ^(ch)	-41.2 ^(ds) 99.8 ^(dh)	-108.5 ^(es) -18.6 ^(eh)	137000
22 (MM58)	20	105	1.4	100	85.1/14.9	70.3	-14.8 ^(cs) 112.0 ^(ch)	-49.3 ^(ds) 86.0 ^(dh)	-109.0 ^(es) -19.3 ^(eh)	150000
23 (MM68)	20	150	1.4	100	33.9/66.1	20.1	-10.6 ^(cs) n.d. ^(ch)	-31.5 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108.4 ^(es) -22.7 ^(eh)	160000
24 (MM69)	20	150	1.4	100	84/16	19.5	-10.3 ^(cs) n.d. ^(ch)	-30.8 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108.7 ^(es) -23.3 ^(eh)	165000
25 (MM67)	20	120	0.765	54.6	97.2	-	-8.8	-28.7	-111.0	350000
26 (MM70)	20	150	1.4	100	35.9/64.1	76.4	-9.5 ^(cs) 130.8 ^(ch)	-29.8 ^(ds) 114.6 ^(dh)	-110.2 ^(es) -14.1 ^(eh)	330000
27 (MM71)	20	150	1.4	100	55.5/44.5	75.7	-9.4 ^(cs) 129.3 ^(ch)	-29.5 ^(ds) 114.1 ^(dh)	-110.8 ^(es) -14.8 ^(eh)	328000

(a): % 1,4-*cis*;

(b): ¹³C-NMR analizi ile belirlenen bir 1,2 sindiyotaktik yapıya sahip

polibütadiyen blokta sindiyortatik triad içeriği [% (rr)];

(c): erime noktası

(d): kristalleşme sıcaklığı

(e): cam geçiş sıcaklığı

5

(cs): bir 1,4-cis yapısına sahip bloğun erime noktası

(ch): bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip bloğun erime noktası

(ds): bir 1,4-cis yapısına sahip bloğun kristalleşme sıcaklığı

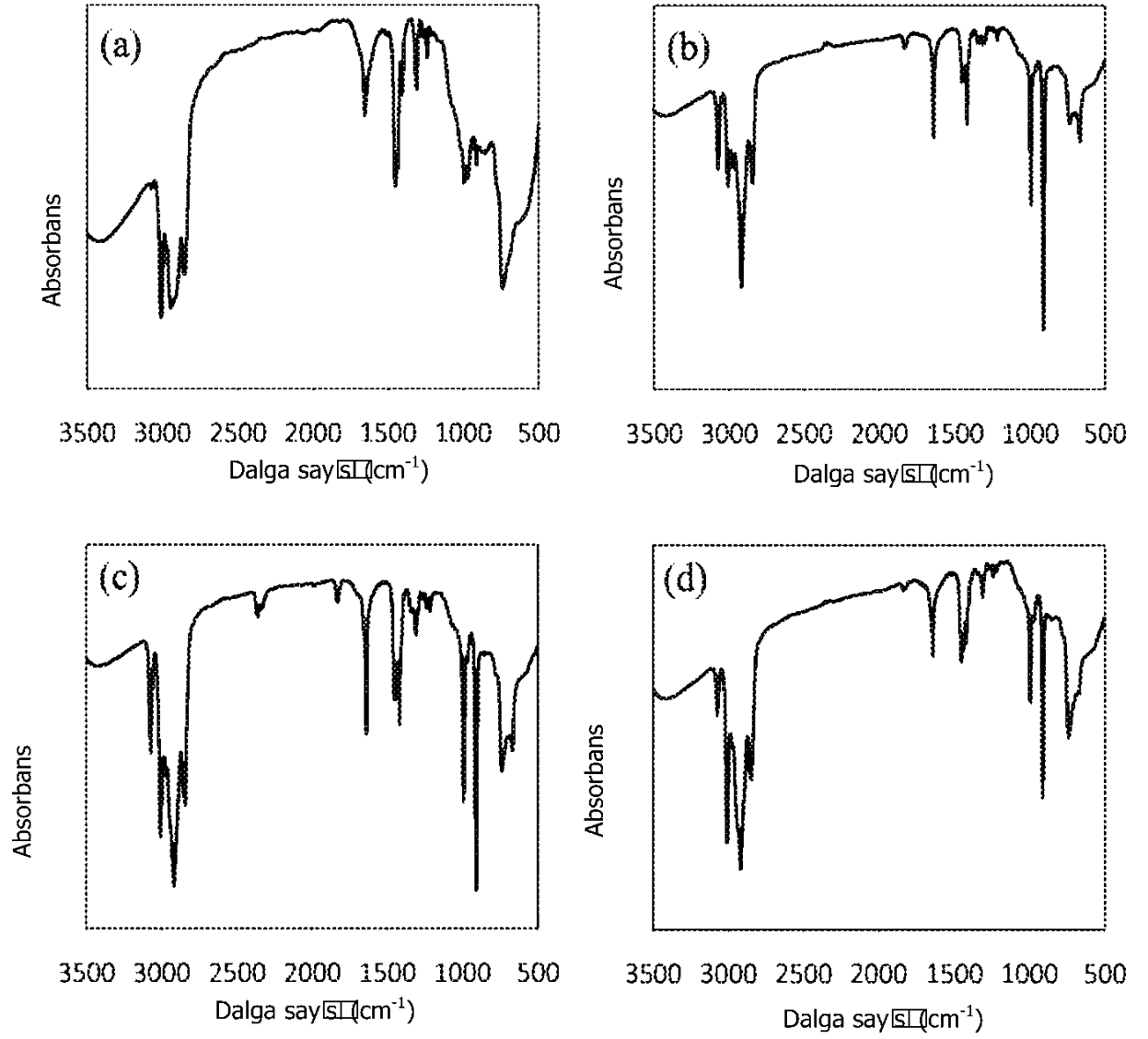
(dh): bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip bloğun kristalleşme sıcaklığı

(es): bir 1,4-cis yapısına sahip bloğun cam geçiş sıcaklığı

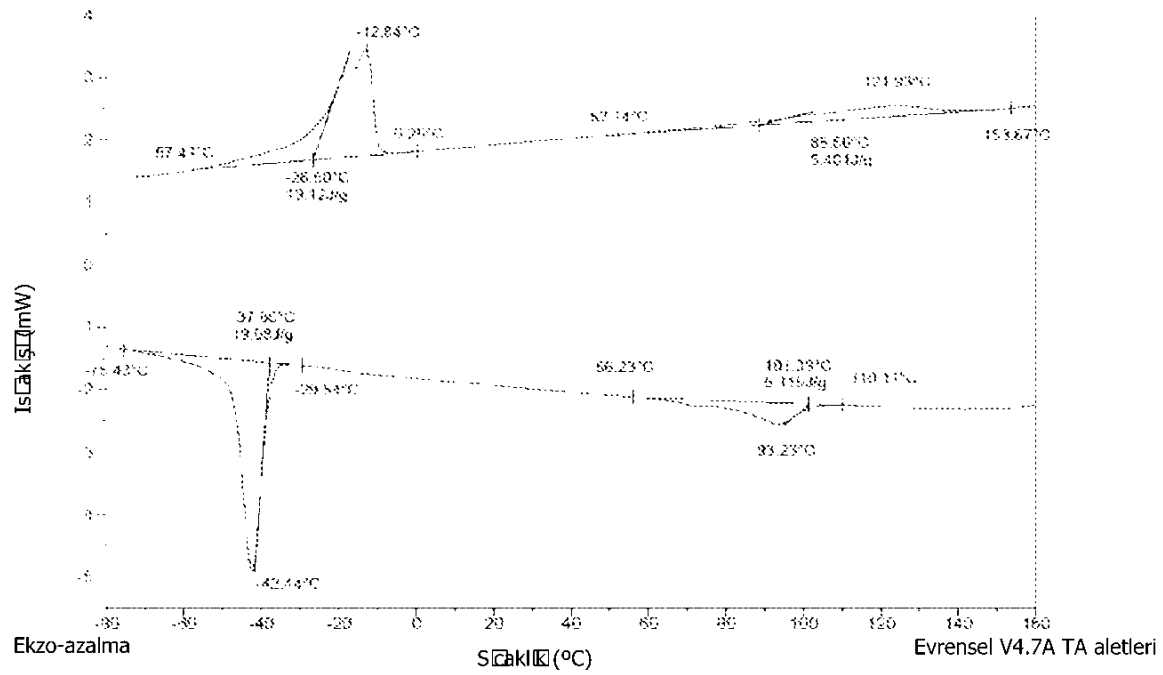
10

(eh): bir 1,2 sindiyotaktik yapısına sahip bloğun cam geçiş sıcaklığı

n.d.: belirlenmemiştir.

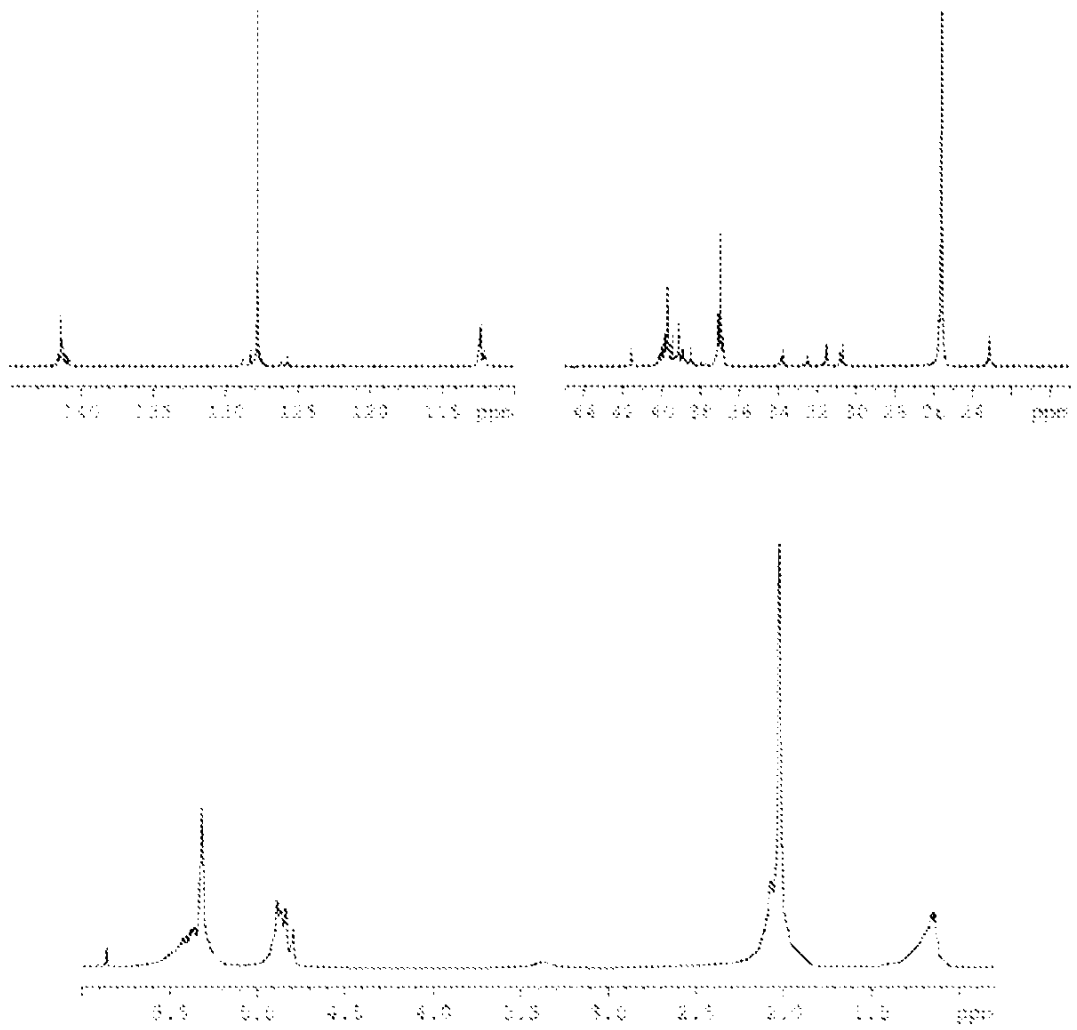
**Şekil 1**

Elde edilen polibütadiyenlerin FT-IR spektrumları (a) MM46 (Örnek 6); (b) MM48 (Örnek 7); (c) MM49 (Örnek 8); (d) MM47 (Örnek 9)



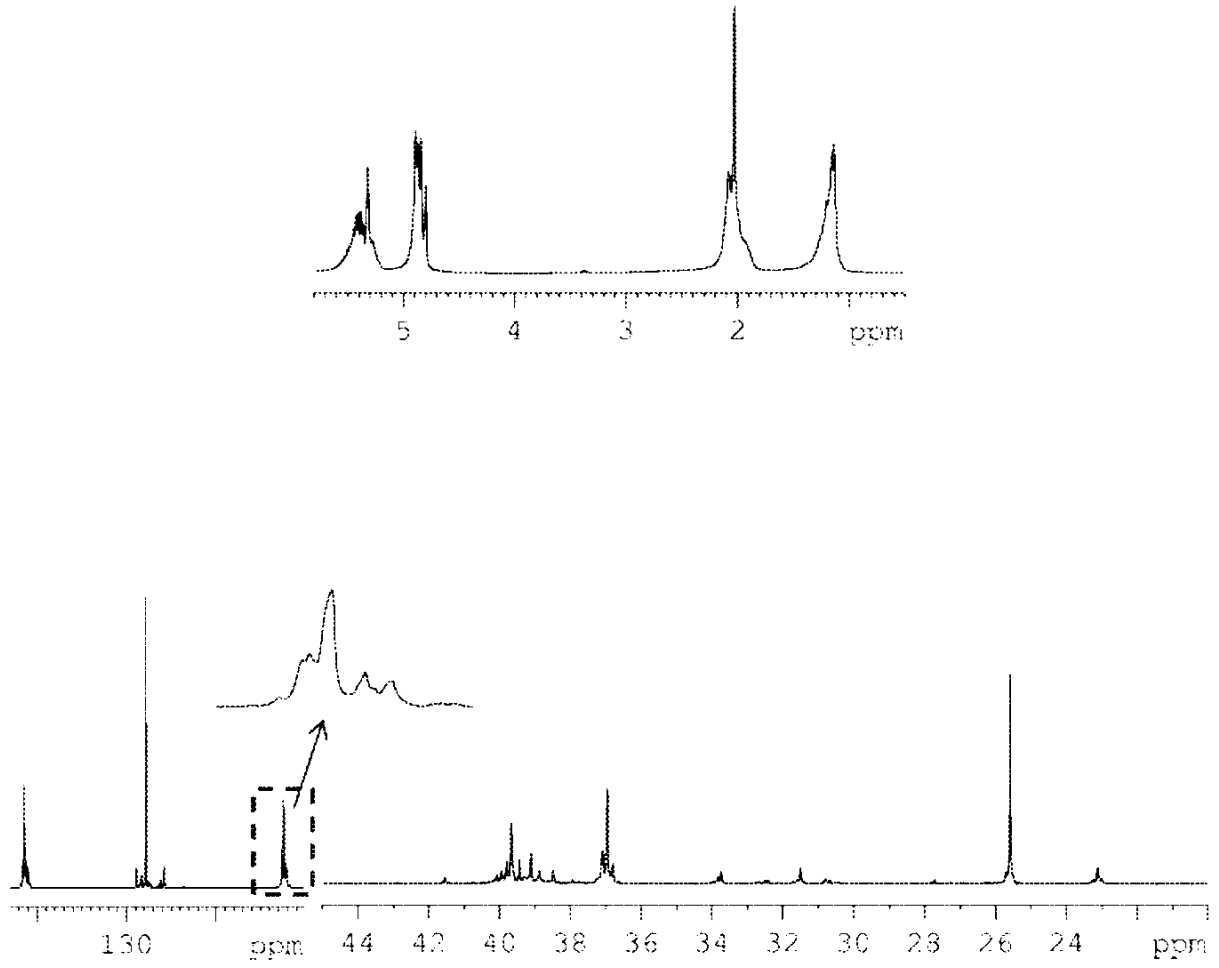
Şekil 2

Örnek 7'nin stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM48) DSC diyagramı



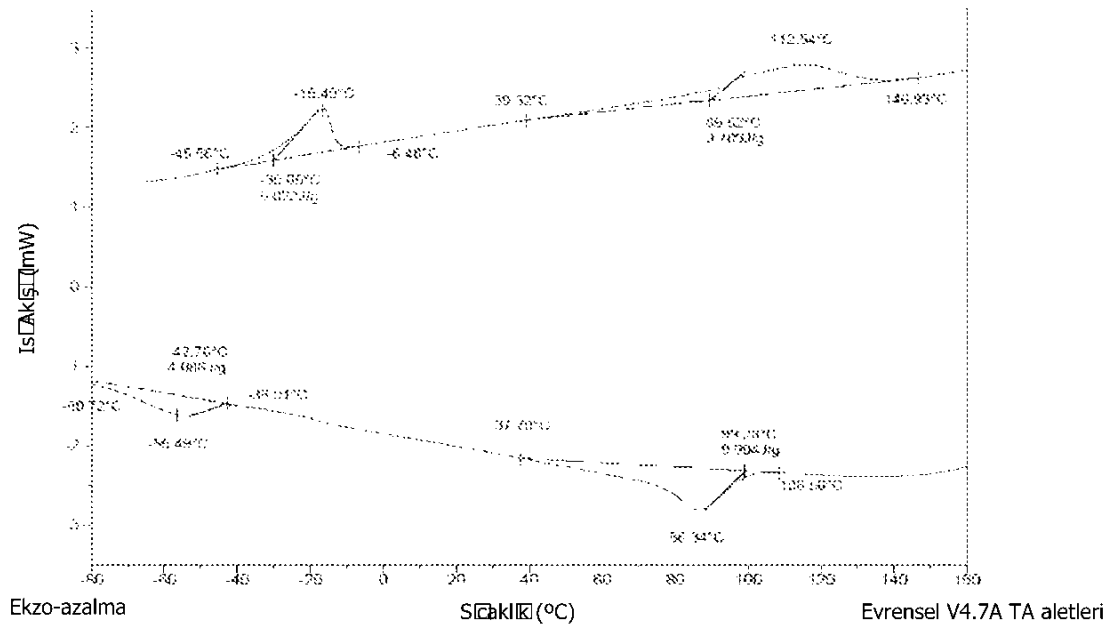
Şekil 3

Örnek 8'in stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM49) ^{13}C -NMR spektrumu (yukarıda) ve ^1H -NMR spektrumu (aşağıda)



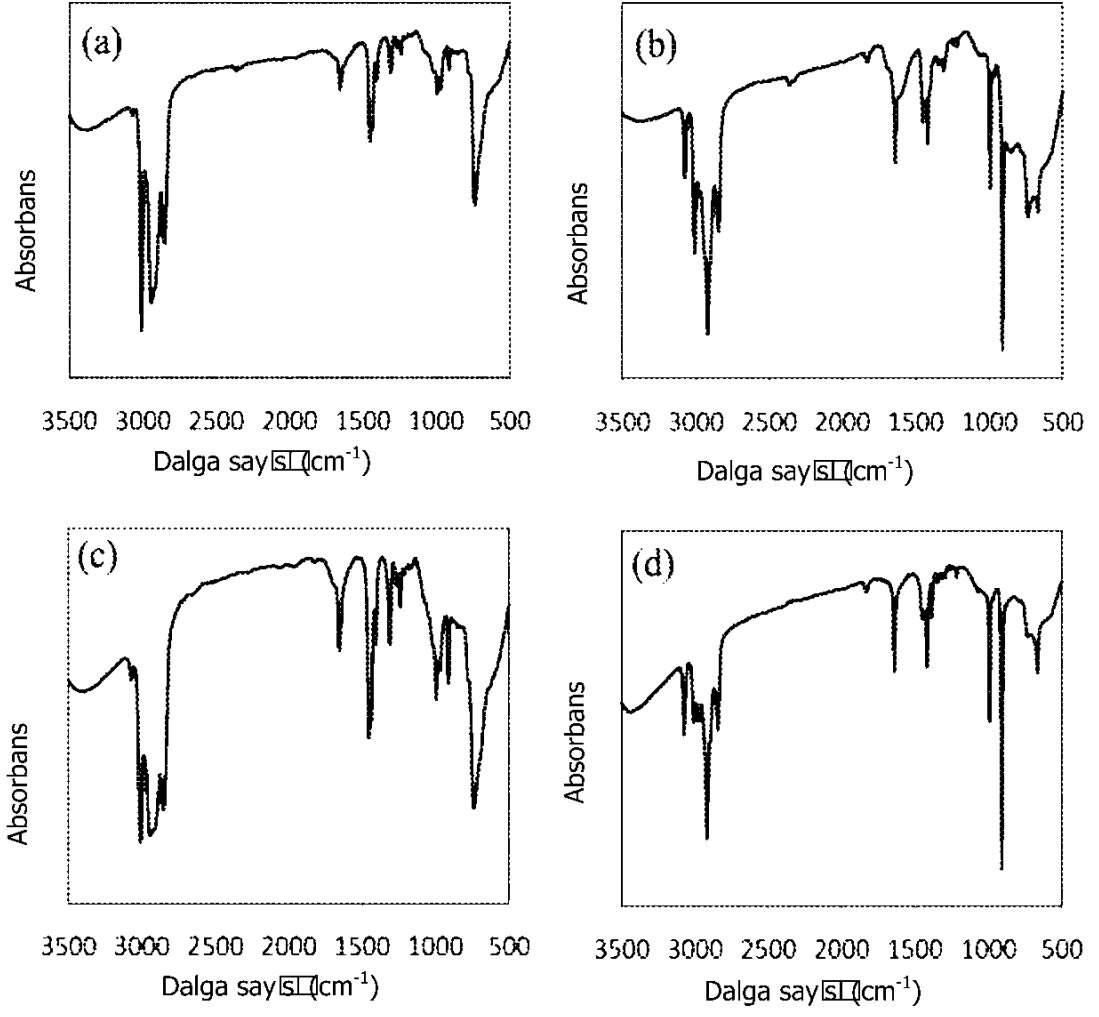
Şekil 4

Örnek 9'un stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM47) ^{13}C -NMR spektrumu (yukarıda) ve ^1H -NMR spektrumu (aşağıda)



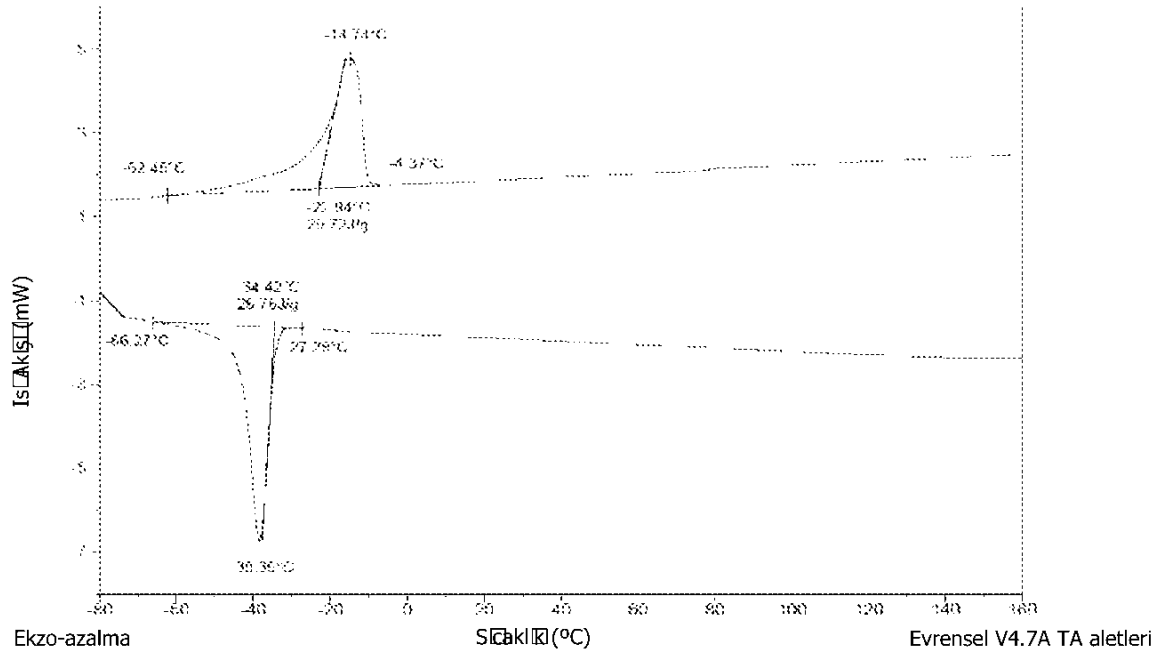
Şekil 5

Örnek 9'un stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM47) DSC diyagramı



Şekil 6

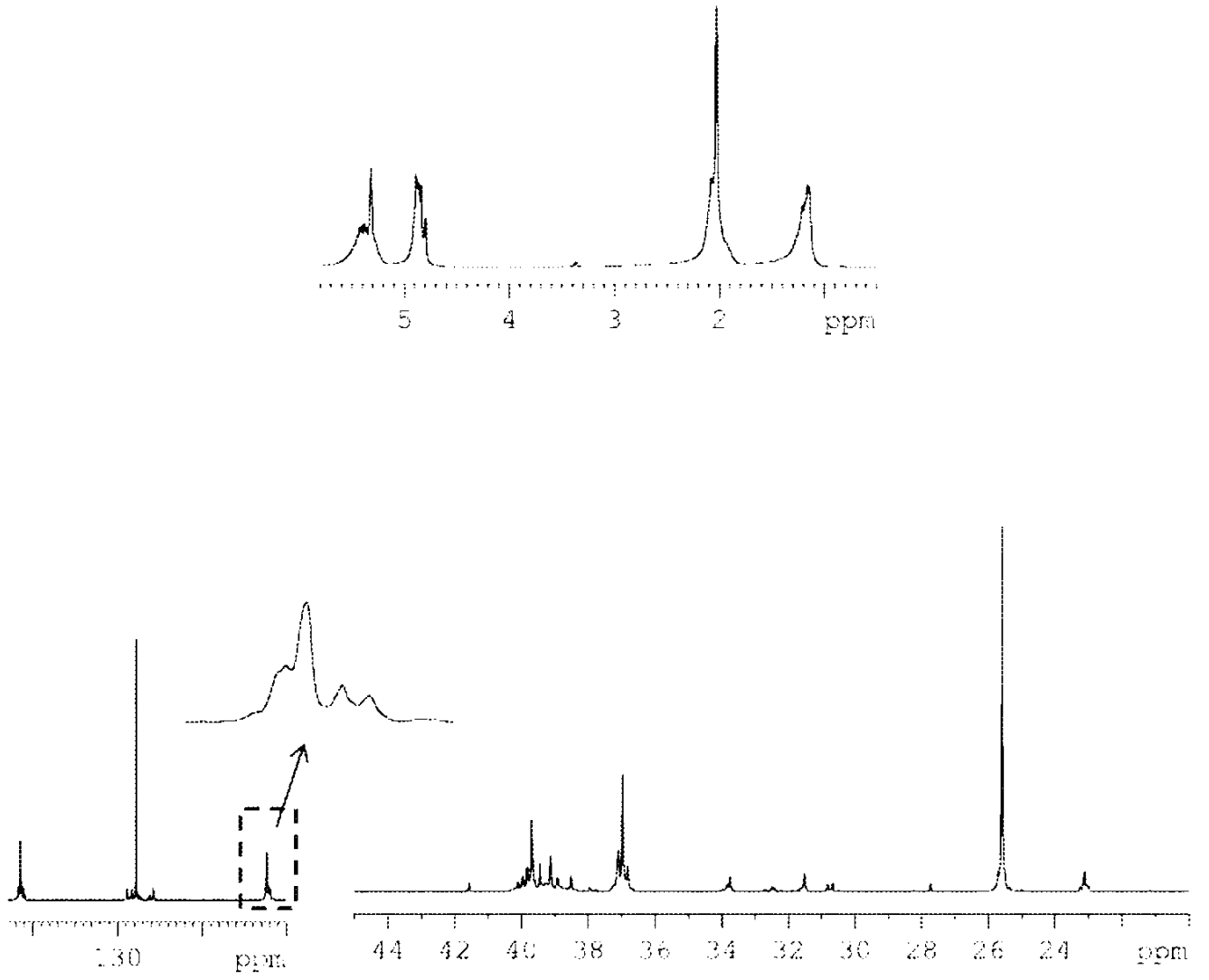
Elde edilen polibütadiyenlerin FT-IR spektrumları (a) MM53 (Örnek 10); (b) G1173 (Örnek 12); (c) MM50 (Örnek 14); (d) MM60 (Örnek 15)



Şekil 7

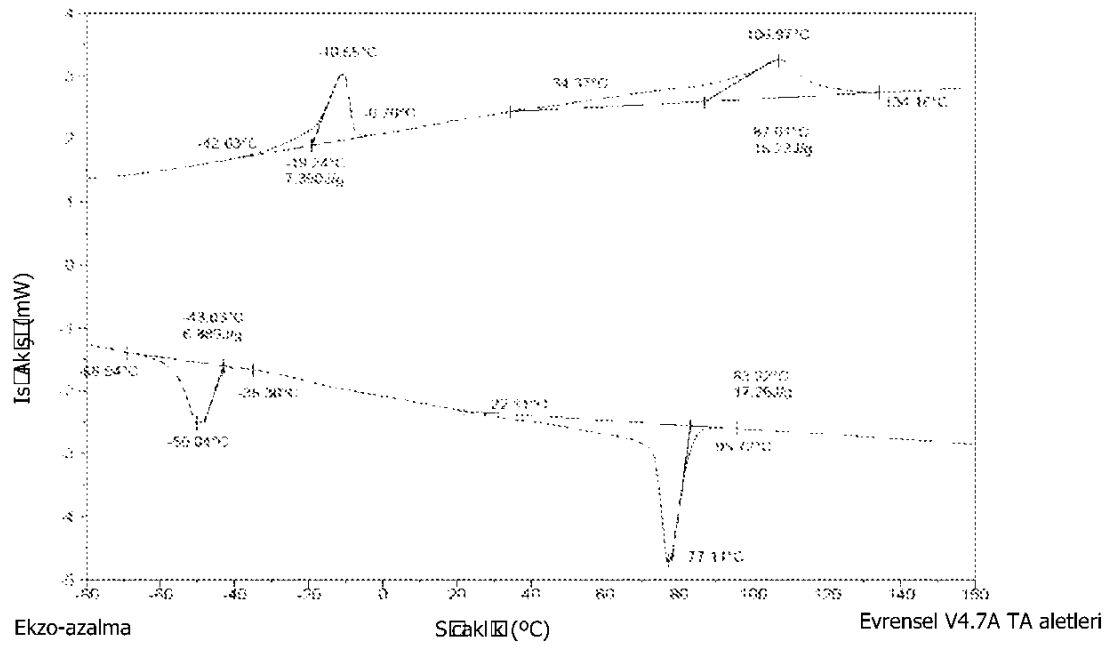
Örnek 10'un stereodüzenli diblok polibütayenin

(MM53) DSC diyagramı



Şekil 8

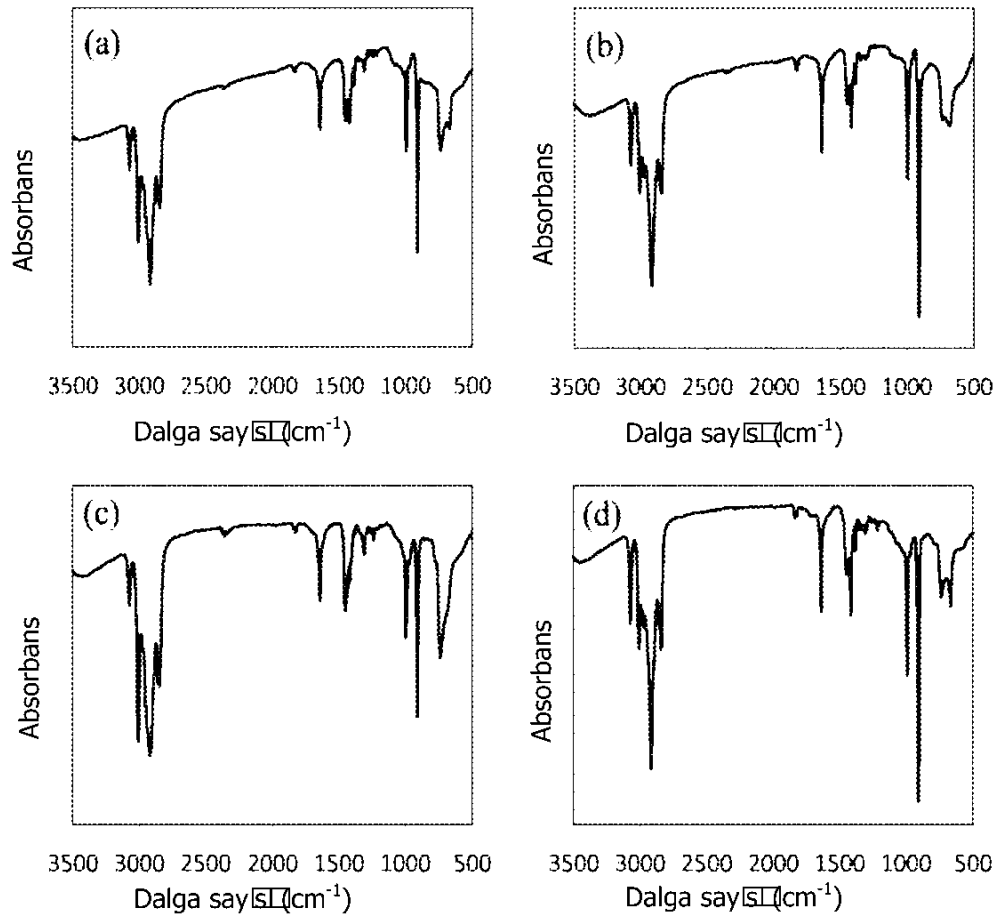
Örnek 11'in stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM54) ^{13}C -NMR spektrumu (yukarıda) ve ^1H -NMR spektrumu (aşağıda)



Şekil 9

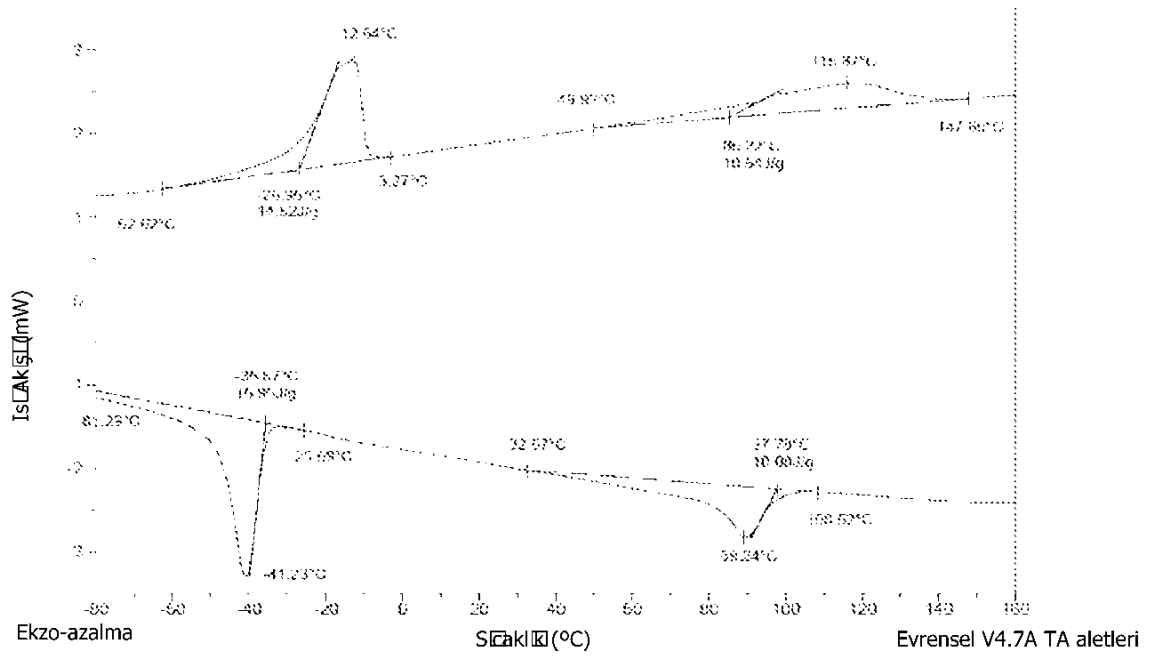
Örnek 12'nin stereodüzenli diblok polibütadiyeninin

(G1173) DSC diyagramı



Şekil 10

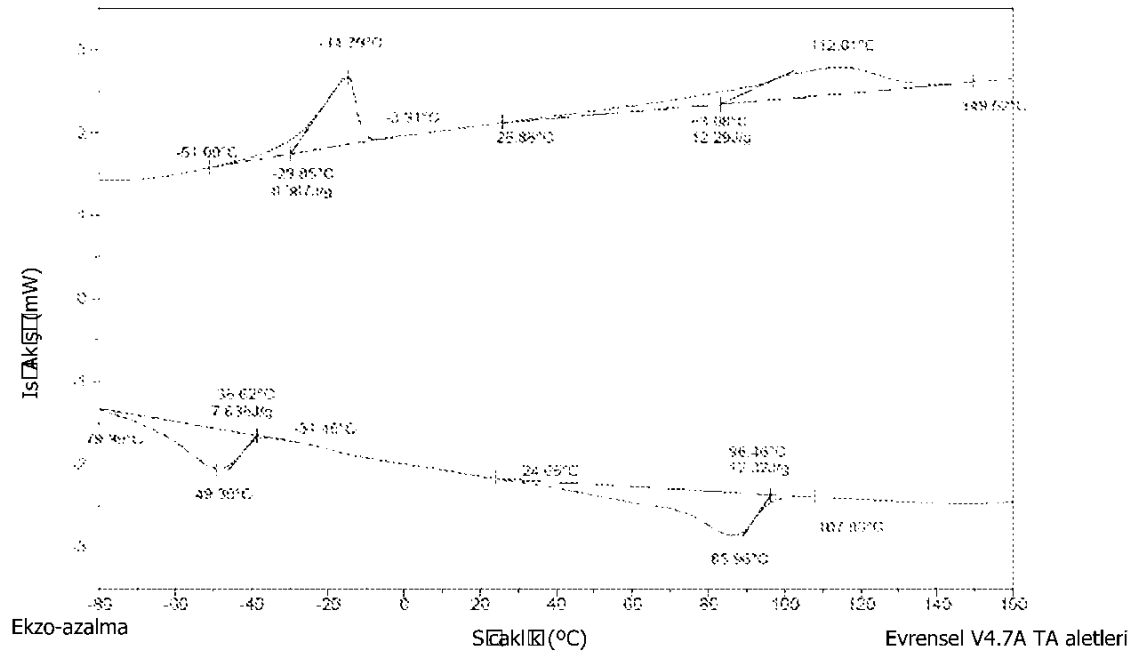
Elde edilen polibütadiyenlerin FT-IR spektrumları (a) G1174 (Örnek 16); (b) MM65 (Örnek 17); (c) MM66 (Örnek 18); (d) MM57 (Örnek 21)



Şekil 11

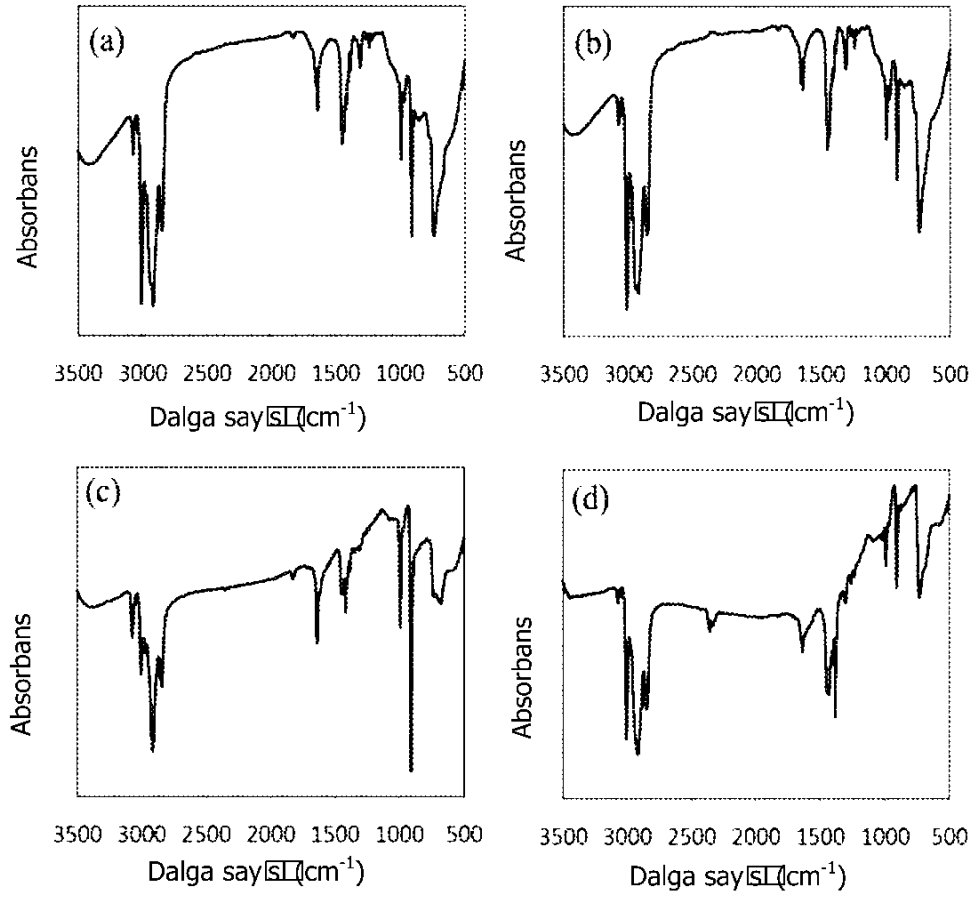
Örnek 21'in stereodüzenli diblok polibütadiyeninin

(MM57) DSC diyagramı



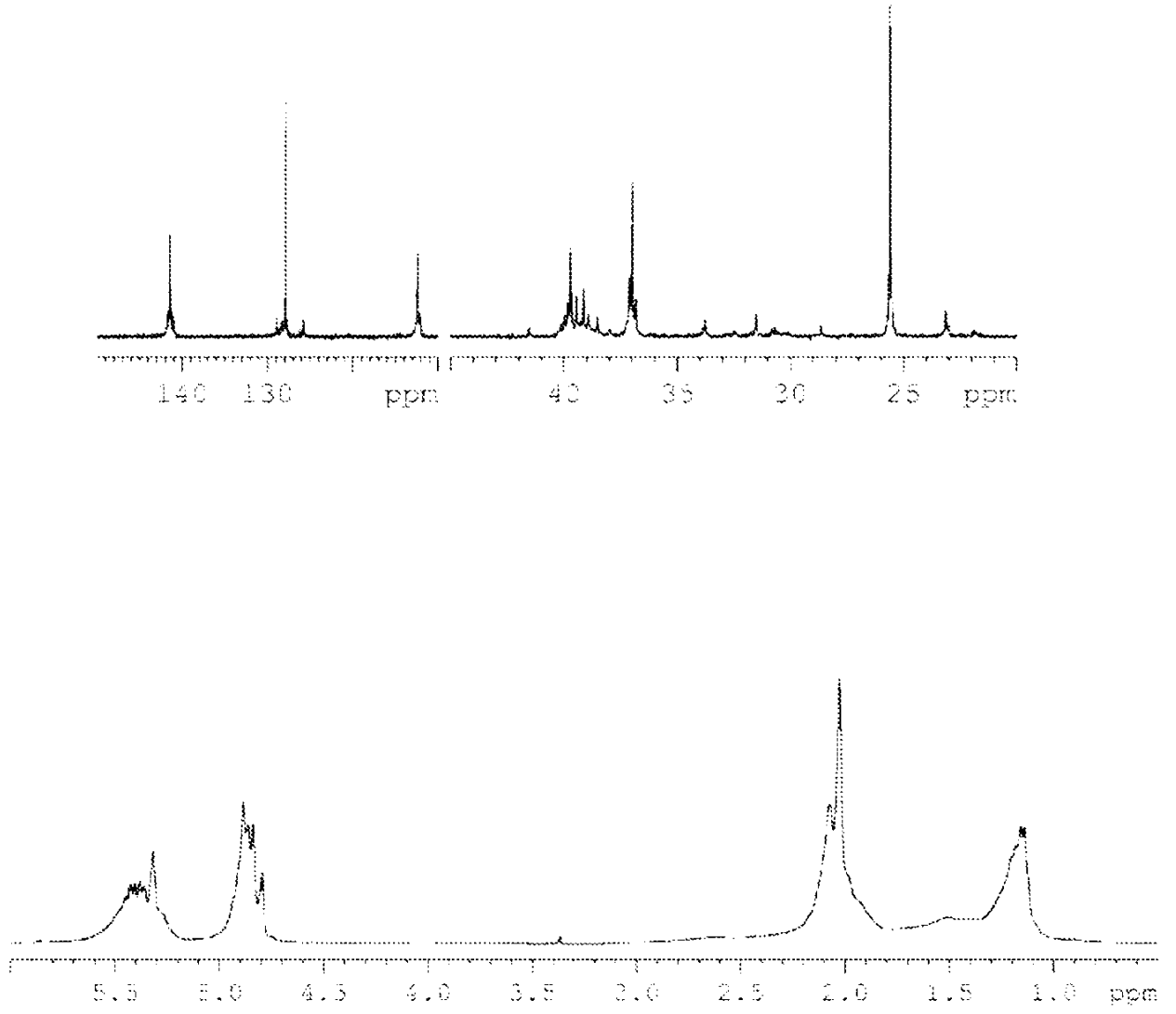
Şekil 12

Örnek 22'nin stereodüzenli diblok polibütadiyeninin
(MM58) DSC diyagramı

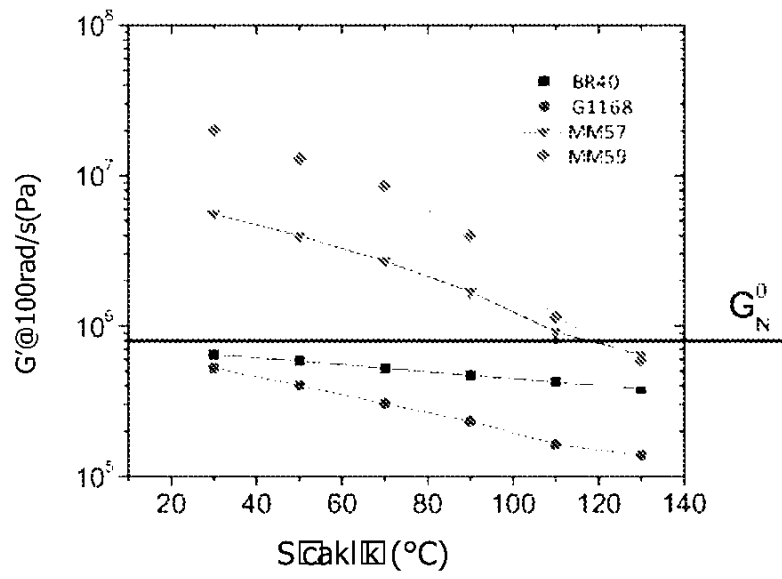


Şekil 13

Elde edilen polibütadiyenlerin FT-IR spektrumları (a) MM59 (Örnek 20); (b) MM58 (Örnek 22); (c) MM68 (Örnek 23); (d) MM69 (Örnek 24)

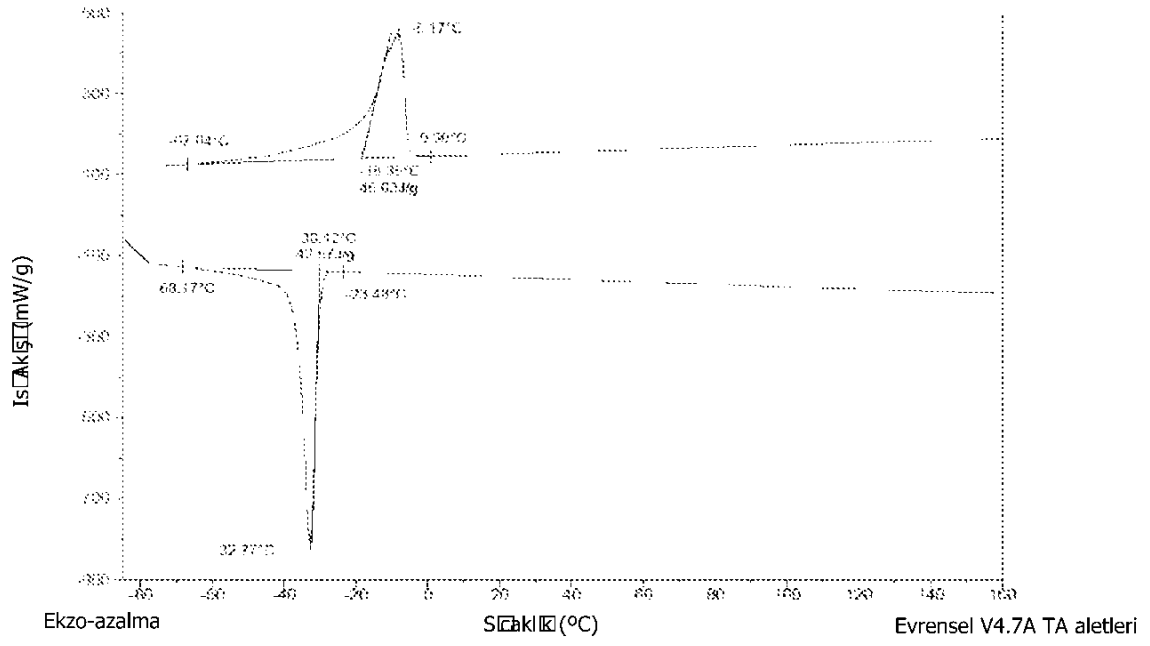
**Şekil 14**

Örnek 20'nin diblok polibütadiyeninin (MM59) ^{13}C -NMR spektrumu (yukarıda) ve ^1H -NMR spektrumu (aşağıda)



Şekil 15

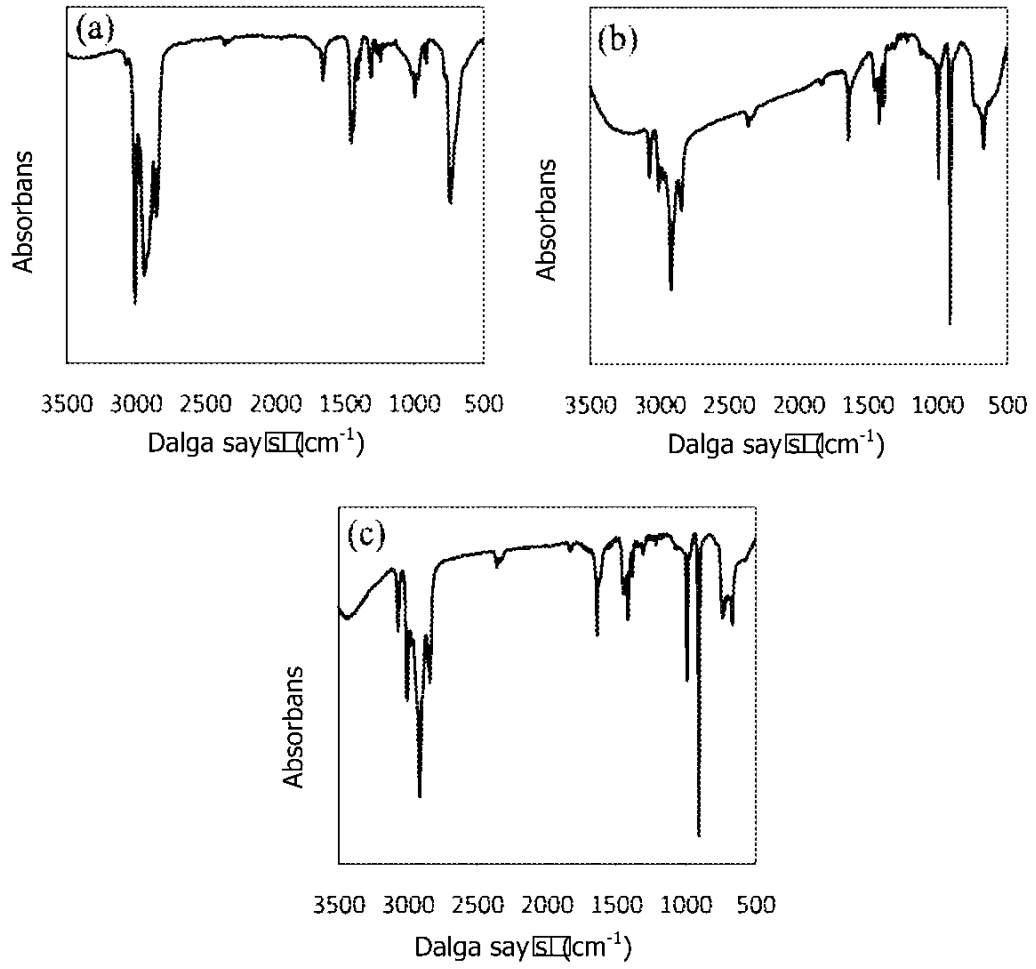
Örnekler 20 (MM59) ve 21'in (MM57) stereodüzenli diblok polibütadiyenleri için ve polibütadiyen referans numunesi Europrene NEOCIS® BR40 (BR40) için Örnek 19'un (G1168) referans polibütadiyeni için sıcaklığa göre 100 rad/s'te elastik modülüsler (G')



Şekil 16

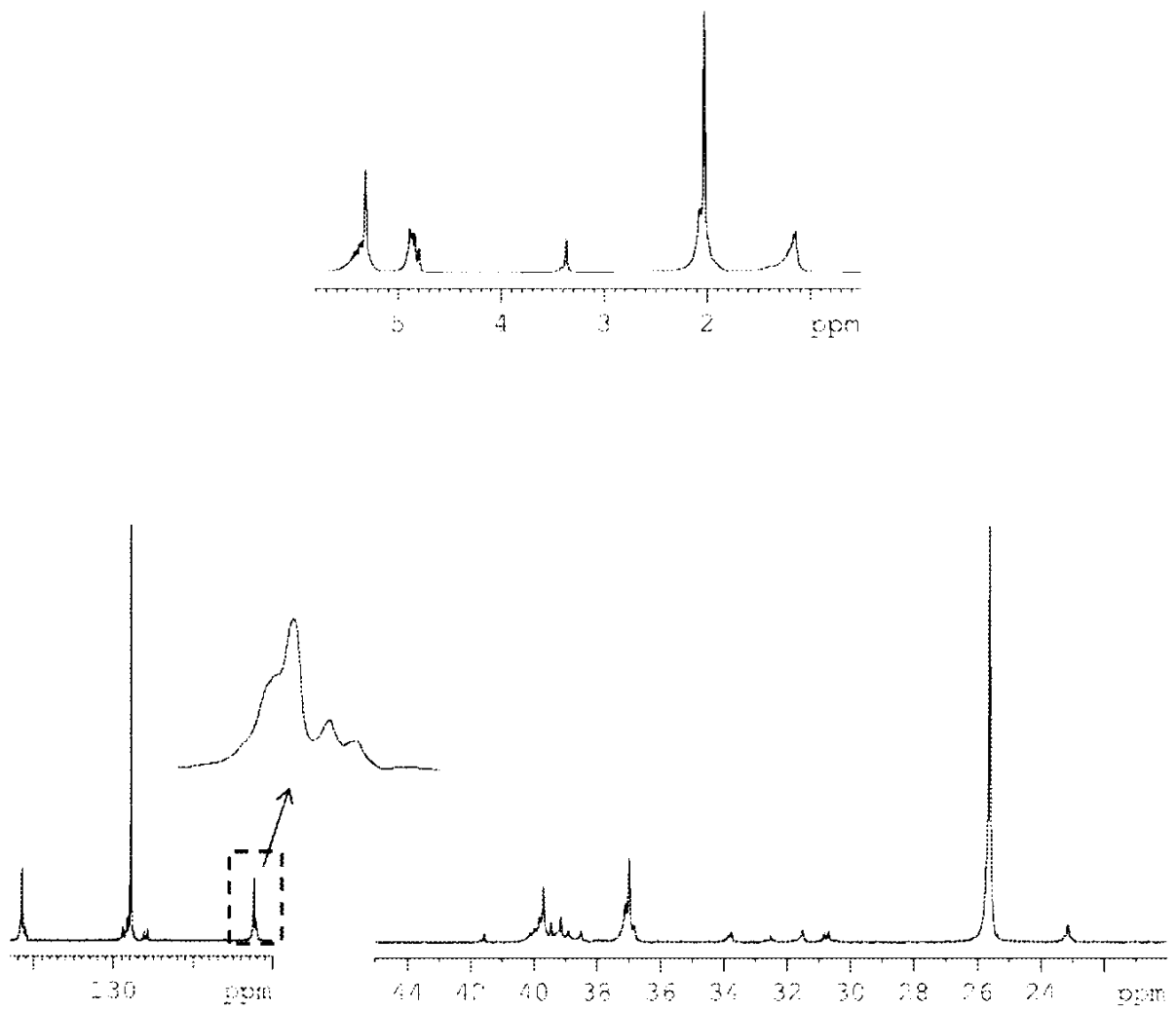
Örnek 19'un stereodüzenli diblok polibütadiyeninin

(G1168) DSC diyagramı



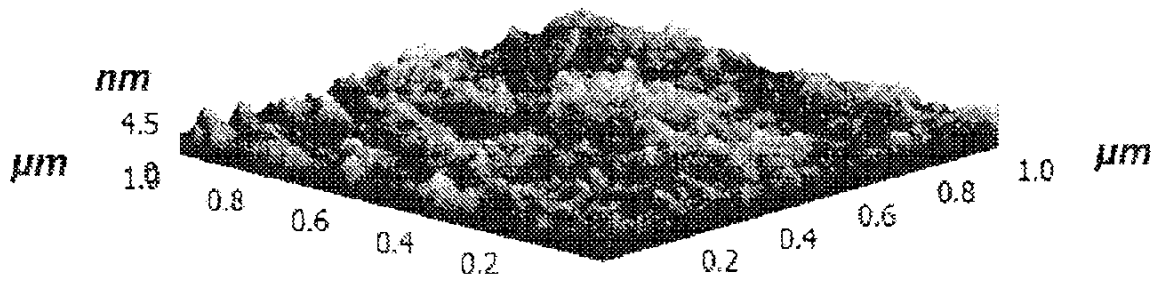
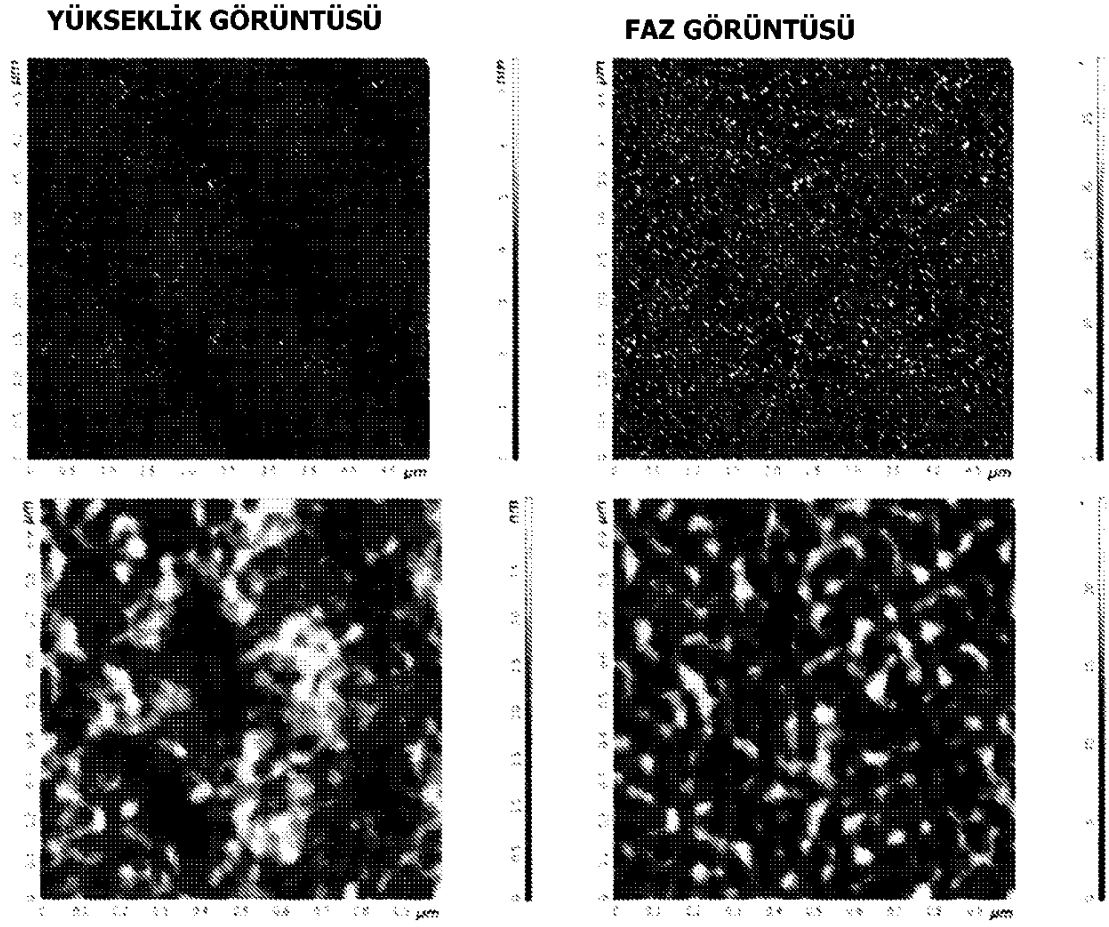
Şekil 17

Elde edilen polibütadiyenlerin FT-IR spektrumları (a) MM67 (Örnek 25); (b) MM70 (Örnek 26); (c) MM71 (Örnek 27)



Şekil 18

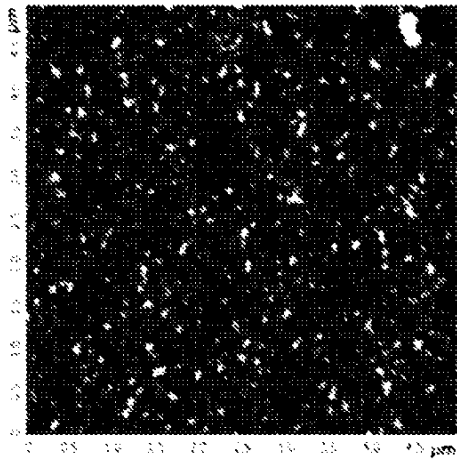
Örnek 27'nin stereodüzenli diblok polibütadiyeninin (MM71) ^{13}C -NMR spektrumu (yukarıda) ve ^1H -NMR spektrumu (aşağıda)



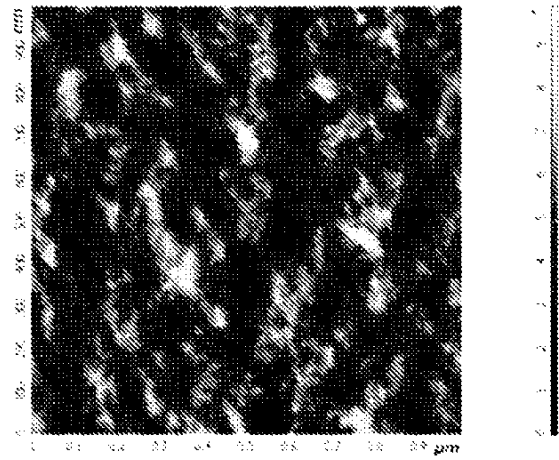
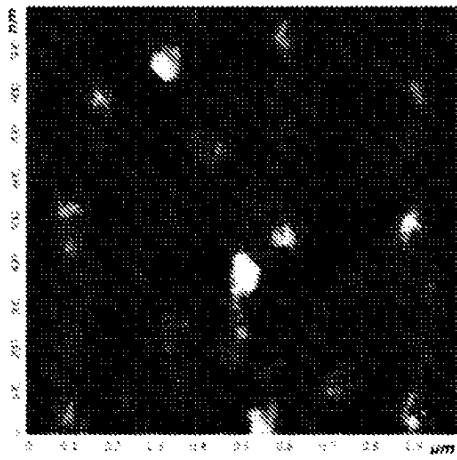
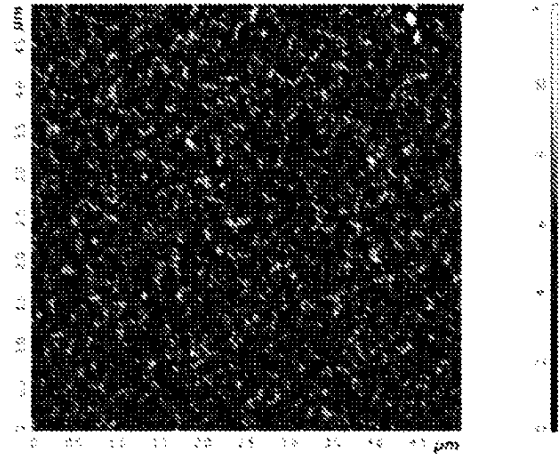
Şekil 19

Örnek 27'nin stereodüzenli diblok polibütadiyenin (MM71) Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

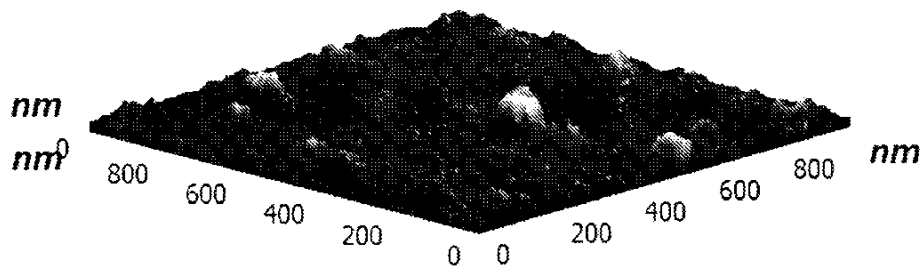
YÜKSEKLİK GÖRÜNTÜSÜ



FAZ GÖRÜNTÜSÜ



Ortalama Karekök, Kare 1.6 nm



Şekil 20

Örnek 27'nin stereodüzenli diblok polibütadiyenin (MM71) Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)