



**NORGE**

(19) [NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 166040

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 F 20/00, 4/16

(83)

(21) Patentsøknad nr. **860764**  
(22) Inngivelsesdag 28.02.86  
(24) Løpedag 28.02.86  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreforingsdag -

(71)(73) Søker/Patenthaver **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,**  
1007 Market Street,  
Wilmington, DE 19898,US

(41) Alment tilgjengelig fra 02.09.86  
(44) Utlegningsdag 11.02.91  
(72) Oppfinner **IRA BERNARD DICKER,** Wilmington, DE,  
**WILLIAM BROWN FARNHAM,** Wilmington, DE,  
**WALTER RAYMOND HERTLER,** Kennett Square, PA,  
**EVAN DEAN LAGANIS,** Wilmington, DE, **DOTSEVI YAO SOGAH,** Wilmington, DE, **THOMAS WAYNE DEL PESCO,** Hockessin, DE, **PATRICK HENRY FITZGERALD,** Pitman, NJ, US

(74) Fullmektig **Tandbergs Patentkontor A-S,** Oslo.

(30) Prioritet begjært 01.03.85, US, nr 707193.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE VED OXYANION-KATALYSERT POLYMERISERING AV EN ELLER FLERE POLARE  $\alpha$ -OLEFINMONOMERER AV ACRYLTYPEN.**

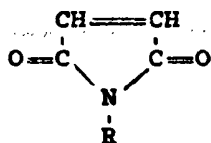
(57) Sammendrag

Fremgangsmåte ved oxyanion-katalysert polymerisering av minst én polar  $\alpha$ -olefinmonomer av acryltypen for fremstilling av polymerer som fortsatt er polymerisasjonsaktive. Monomeren eller monomerene bringes i kontakt med (i) en tetrakoordinert organosilisium-, organotinn- eller organogermanium-polymerisasjonsinitiator med minst ett initierende sete og (ii) en katalysator bestående av et salt omfattende et egnet kation og et oxyanion som kan danne en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 4041227, 4414372.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved polymerisering av minst én polar  $\alpha$ -olefinmonomer av acryltypen i nærvær av en katalysator bestående av et salt hvor anionet er et oxyanion som kan danne en konjugert syre med pKa (DMSO) på 5-24.

I US patentskrifter nr. 4 414 372, 4 417 034, 4 524 196 og 4 508 880 og US patentskrifter 4 711 942, 4 581 428, 4 681 918 og 4 628 094, som det nedenfor vil bli henvist til som "de ovennevnte US patentskrifter", beskrives fremgangsmåter for polymerisering av polare monomerer til såkalt "levende", dvs. polymerisasjonsaktive, polymerer. I enkelte av de ovennevnte patentskrifter beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av en "levende" polymer, ved hvilken man under polymerisasjonsbetingelser bringer minst én polar monomer i kontakt med (i) en polymerisasjonsinitiatorforbindelse omfattende et fireverdige metall som er valgt blant Si, Ge og Sn, og som har minst én aktiverende substituent eller aktiverende diradikal tilbundet, og (ii) en egnet cokatalysator. Det særpregede ved denne fremgangsmåte er at den gir tilstedeværelse i såvel den voksende polymer som i den dannede polymer av en gruppe som inneholder nevnte metall i "levende" ender og nevnte aktiverende substituent eller diradikal, eller en tautomer derav, i "ikke-levende" ender av polymeren, og initiatoren eventuelt har én eller flere substituenten som er inerte under polymerisasjonsbetingelser. I de ovennevnte US patentskrifter beskrives likeledes fremgangsmåter for polymerisering av monomerer valgt fra gruppen bestående av  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Y})\text{X}$ ,



og blandinger derav, hvor:

X er -CN, -CH=CHC(O)X' eller -C(O)X',

Y er -H, -CH<sub>3</sub>, -CN eller -CO<sub>2</sub>R, med det forbehold at

Y er -H eller -CH<sub>3</sub> når X er -CH=CHC(O)X',

X' er -OSi(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, -R, -OR eller -NR'R",

5 hver R<sup>1</sup>, uavhengig av de øvrige, er et hydrocarbylradikal som er et alifatisk, alicyklisk, aromatisk eller blandet alifatisk-aromatisk radikal inneholdende inntil 20 carbonatomer,

10 R er et hydrocarbylradikal som er et alifatisk, alicyklisk, aromatisk eller blandet alifatisk-aromatisk radikal som inneholder inntil 20 carbonatomer, og som eventuelt inneholder ett eller flere etheroxygenatomer i alifatiske segmenter derav og eventuelt inneholder én eller flere funksjonelle substituenten som er ureaktive under polymerisasjonsbetingelser, og

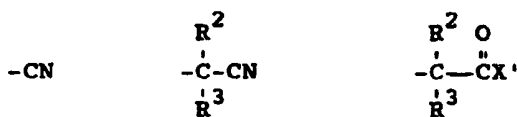
hver av substituentene R' og R" uavhengig av hverandre er valgt blant alkyl med 1-4 carbonatomer,

20 hvor man under polymerisasjonsbetingelser bringer én eller flere av disse monomerer i kontakt med:

(i) en initiator av formelen (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>MZ, hvor R<sup>1</sup> er som ovenfor angitt,

Z er en aktiverende substituent valgt fra gruppe bestående av

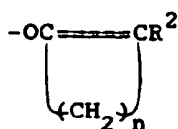
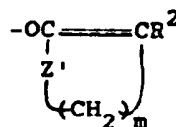
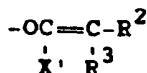
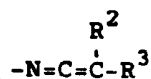
25



30



35



og blandinger derav, hvor:

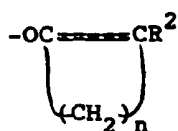
X' er som ovenfor angitt for monomeren,

hver av substituentene R<sup>2</sup> og R<sup>3</sup> uavhengig av hverandre er valgt blant H og hydrocarbyl, definert som for R ovenfor,

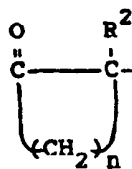
Z' er O eller NR', hvor R' er som ovenfor angitt, m er 2, 3 eller 4,

n er 3, 4 eller 5 og

M er Si, Sn eller Ge, med det forbehold at når Z er



eller



må M være Sn eller Ge, og

(ii) en cokatalysator som er en kilde for bifluorid-ioner HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, en kilde for fluorid-, cyanid- eller azidioner eller en egnet Lewis-syre, såsom f.eks. sinkklorid, -bromid eller -jodid, bortrifluorid, et alkylaluminiumoxyd eller et alkylaluminiumklorid,

hvorved det fåes en "levende" polymer med tilbakevendende enheter av monomeren eller monomerene. Disse fremgangsmåter kan ytterligere være kjennetegnet ved at:

(a) R<sup>1</sup> er H, med det forbehold at minst én gruppe R<sup>1</sup> ikke er H, og/eller

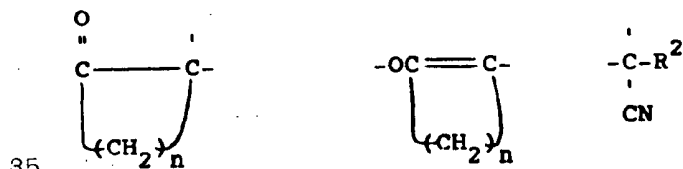
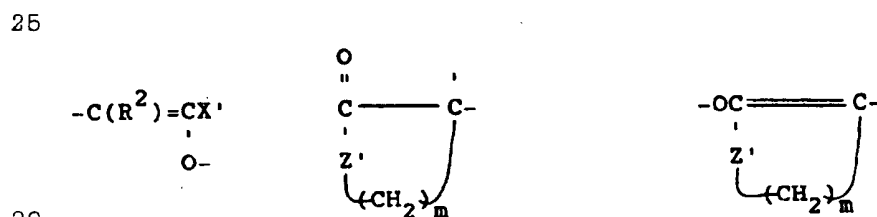
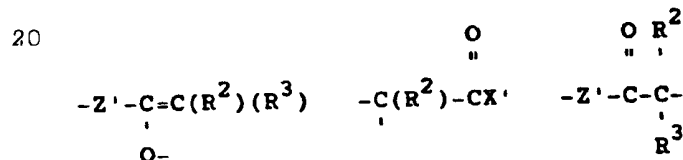
(b) R er et polymert radikal som inneholder minst 20 carbonatomer, og som eventuelt inneholder ett eller flere etheroxygenatomer i alifatiske segmenter derav og eventuelt inneholder én eller flere funksjonelle substituentter som er ureaktive under polymerisasjonsbetingelser, og/eller

(c) minst én av eventuelle grupper R i monomeren inneholder én eller flere reaktive substituentter av formelen  $-Z'(O)C-C(Y^1)=CH_2$ , hvor  $Y^1$  er H eller  $CH_3$ , og  $Z'$  er som ovenfor angitt, og/eller

(d) initiatoren har formelen  $(R^1)_2M(Z^1)_2$  eller  $O[M(R^1)_2Z^1]_2$ , hvor  $R^1$  og M er som ovenfor angitt og  $Z^1$  er  $-OC=C-R^2$

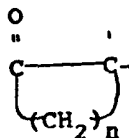
hvor  $X'$ ,  $R^2$  og  $R^3$  er som ovenfor angitt, og/eller

(e) minst én av eventuelle grupper R,  $R^2$  og  $R^3$  i initiatoren inneholder én eller flere initierende substituentter av formelen  $-Z^2-M(R^1)_3$ , hvor M og  $R^1$  er som ovenfor angitt og  $Z^2$  er et diradikal valgt blant



og blandinger derav, hvor  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $X'$ ,  $Z'$ ,  $m$  og  $n$  er som oven-

gitt, med det forbehold at når  $Z^2$  er



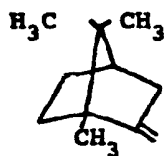
5

må  $M$  være  $\text{Sn}$  eller  $\text{Ge}$ , og/eller

(f)  $Z$  er valgt fra gruppen bestående av  $-\text{SR}$ ,  
 $-\text{OR}(\text{NR}'\text{R}'')_2$ ,  $-\text{OR}(\text{OR}^1)_2$ ,  $\text{OR}[\text{OSi}(\text{R}^1)_3]_2$  og blandinger derav,  
 hvor  $R$ ,  $R^1$ ,  $R'$  og  $R''$  er som ovenfor angitt og/eller

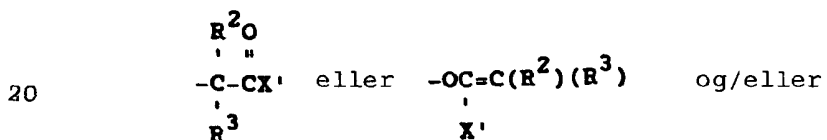
10

(g)  $R^2$  og  $R^3$  sammen danner en gruppe

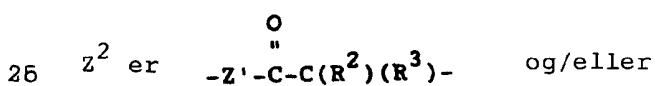


15

med det forbehold at  $Z$  er

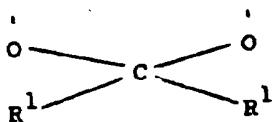


20

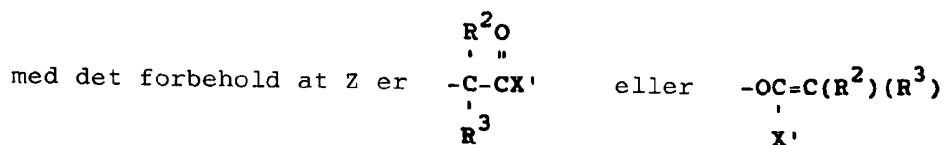


(h)  $X'$  og den ene eller den andre av substituentene  
 $R^2$  og  $R^3$  sammen danner en gruppe

30



35



og/eller  $Z^2$  er  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}(\text{R}^2)\text{-CX}}$

Skjønt disse fremgangsmåter ligner på anionisk polymerisasjon, gjør det seg gjeldende betydelige ulikheter av kommersiell betydning, som også påpekt i de ovennevnte US patentskrifter. Disse ulikheter innbefatter evnen til å copolymerisere methacrylat- og acrylatmonomerer eller kombinasjoner av acrylatmonomerer, f.eks. ethyl- og sorbylacrylater, til relativt monodisperse copolymerer. Slike copolymerer er det vanskelig eller umulig å fremstille ved kjente fremgangsmåter såsom anionisk polymerisasjon eller fri-radikal-polymerisasjon. Mens anioniske polymerisasjonsprosesser som gir relativt monodisperse monomerer, utføres ved lave temperaturer, vanligvis ved temperaturer godt under  $-10^{\circ}\text{C}$ , hvilket krever kostbart kjøleutstyr for kommersiell drift, er polymerisasjonsprosessene ifølge de nevnte patentskrifter anvendelige over et bredt temperaturområde fra  $-100^{\circ}\text{C}$  til  $150^{\circ}\text{C}$ , og de kan lett anvendes for mange kommersielt viktige monomerer ved temperaturer omkring romtemperatur.

I US patentskrift nr. 4 628 094 beskrives visse tris-(disubstituert-amino)-sulfoniumperfluoralkoxyder, deriblant tris-(dimethylamino)-sulfoniumtrifluormethoxyd og bruken av denne forbindelse som en katalysator i polymerisasjonsprosessen ifølge US patentskrifter nr. 4 414 372 og 4 417 034. Denne anvendelse faller utenfor rammen av den foreliggende oppfinnelse, da tris-(dimethylamino)-sulfoniumtrifluormethoxyd ikke er noe salt som omfatter et oxyanion som kan danne en tilsvarende syre (konjugert syre) med den nødvendige pKa.

Det har nu vist seg at salter hvor anionet er et oxyanion som kan danne en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24, er anvendelige som katalysatorer ved de fremgangsmåter som er beskrevet i de ovennevnte US patentskrifter, sammen med de der beskrevne initiatorer, for dannelselse av de samme "levende" polymerer. At disse salter er anvendelige som katalysatorer ved disse fremgangsmåter er overraskende, fordi

de ikke er anvendelige ved konvensjonelle anioniske prosesser for polymerisering av de samme typer monomerer. De som katalysatorer virkende salter oppviser den fordel at de lar seg fremstille lett og økonomisk.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes det således en fremgangsmåte ved polymerisering av minst én polar  $\alpha$ -olefinmonomer av acryltypen, hvor monomeren eller monomerene bringes i kontakt med (i) en tetrakoordinert organosilisium-, organotin- eller organogermanium-polymerisasjonsinitiator med minst ett initierende sete og (ii) en katalysator bestående av et salt omfattende et egnet kation og et anion. Fremgangsmåten er karakteristisk ved at det som katalysator anvendes et salt hvor anionet er et oxyanion, som kan danne en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24.

Fortrinnsvis danner oxyanionet en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 6-21, aller helst 8-18. Det foretrekkes også at den fremstilte polymer er "levende" eller polymerisasjonsaktiv i den forstand at polymerisasjonsprosessen kjennetegnes ved tilstedeværelse, i den voksende polymer og i den dannede polymer, av en gruppe som inneholder det ovennevnte metall i "levende" eller polymerisasjonsaktive ender og den aktive-rende substituent eller det aktiverende diradikal eller en tautomer derav, i "ikke-levende" ender av polymeren.

Med konjugert syre menes den syre som dannes ved protonering av det katalytiske oxyanion. Eksempelvis er acetatanionets konjugerte syre eddiksyre, mens biacetatanionets konjugerte syre er eddiksyre-dimer. Med den konjugerte syres pKa (DMSO) menes den negative logaritme av den konjugerte syres surhetskonstant, målt i dimethylsulfoxyd (DMSO) ved 25°C. Metoder for bestemmelse av pKa-verdier for diverse sure forbindelser, deriblant oksyurer, er rikelig beskrevet i litteraturen, blant annet av F.G. Bordwell et al., i J. Org. Chem., 45, 3305 (1980); 46, 4327 (1981); 47, 3224 (1982); og 49, 1424 (1984). En generell redegjørelse for pKa og virk-

ningen av oxyanioner i organiske oppløsningsmidler er gitt av M. M. Davis i "Acid-Base Behaviour in Aprotic Organic Solvents." Natl. Bur. Stand. Monograph, s. 105 (1968).

Oxyanionsalter som er anvendelige ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, inneholder kationer som er inerte under polymerisasjonsbetingelser, men som gjør katalysatoren tilgjengelig i polymerisasjonsmediet. Mediet kan innbefatte ett eller flere oppløseliggjørende midler, såsom kronethere. Kationene kan være vedhengende funksjoner på en polymer ryggrad, såsom f.eks. i polyaminsalter. Fortrinnsvis er kationet et kvartært ammoniumkation eller tris-(dialkylamino)-sulfonium-kation (TAS-kation) eller et alkalimetall eller jordalkalimetall. Enda mer foretrukket er det at kationet er tetralkylammonium eller tris-(dialkylamino)-sulfonium (TAS) hvor alkylgruppen inneholder 1-20 carbonatomer, fortrinnsvis 1-8 carbonatomer. Aller helst er kationet tetraethylammonium, tetra-(n-butyl)-ammonium eller tris-(dimethylamino)-sulfonium.

Oxyanionkilder som er særlig anvendelige ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, innbefatter salter av carboxylsyrer og bicarboxylsyrer, sulfinsyrer, fosfinsyrer og fosforsyrer, fenoler og bifenoler, nitrose syrer og cyansyrer, trihydrocarbylsilanoler og høyere oligomere former av disse syrer med den ovennevnte pKa. Innbefattet blant slike syrer er de av formelen  $[Q(X^1OH)_p]_q$ , hvor  $X^1$  er C(O), S(O) eller en enkeltbinding, p er et helt tall og er minst 1, q er et helt tall og er minst 1, fortrinnsvis 1 eller 2, og Q, av valens p, er CN, N(O), P(O), PH(O),  $R^4$  eller  $R_3^4Si$  hvor hver  $R^4$ , uavhengig av de øvrige, er hydrocarbyl med 1-20 carbonatomer eller et polymert radikal inneholdende minst 20 carbonatomer, som eventuelt har substituenten som er inerte under polymerisasjonsbetingelser eller som eventuelt er avbrutt, i alifatiske segmenter, av ett eller flere heteroatomer, såsom etheroxygenatomer eller thioethersvovelatomer eller én eller flere ketogruupper. Fortrinnsvis er  $X^1$  gruppen C(O) eller en enkeltbinding, mens Q er  $R^4$ , som fortrinnsvis er hydrocarbyl med 1-8 carbon-

atomer eller substituert  $C_{1-8}$ -hydrocarbyl, og q er 1 eller 2. Det er enda mer foretrukket at Q er  $R^4$  som er fenyl, substituert fenyl eller alkyl med 1-8 carbonatomer. Foretrukne anioner er også anioner med mer enn ett reaktivt sete. Representative eksempler på oxyanionkatalysator med mer enn ett reaktivt sete er acetat, biacetat, benzoat, bibenzoat, cyanat, nitritt, 4-nitrofenolat- og bi-(4-nitrofenolat)-anioner. Representative substituenten som er inerte under polymerisasjonsbetingelser, innbefatter  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-CH_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-Cl$ ,  $-F$ ,  $-O_2SCH_3$  og  $-N(CH_3)_2$ , med det forbehold at når substituenten er  $-F$ , er carbonatomet i nabostilling til  $-X^1$ - usubstituert.

Som det allerede vil fremgå klart av det ovenstående innbefatter anionene som er anvendelige som katalysatorer ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, assosierte eller hydrogenbundne anioner, såsom bianioner som lar seg danne ut fra én eller flere av de ovennevnte syrer, f.eks. ved behandling av et monoanionsalt eller en beslektet base, såsom tetrabutylammoniumhydroxyd, med én eller flere av de ovennevnte syrer. Slike oxyanioner blir vanligvis foretrukket ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Ikke-begrensede eksempler på slike oxyanioner er bicarboxylater av formelen  $(RCO_2)_2H$ , hvor R er som ovenfor angitt (hver R kan velges uavhengig av de øvrige), såsom biacetat-, bibenzoat-, bi-(4-nitrobenzoat)- og bi-(4-dimethylaminobenzoat)-anioner, bi-(4-nitrofenolat)- og bifenolat-anioner, og av formelen  $RCO_2HF$ , hvor R er som ovenfor angitt, såsom acetobifluorid-anioner.

Da likevekter antas å opprettes mellom mono- og bianioner og syren eller syrene, innbefatter anvendelige oxyanionkatalysatorer også salter av mono- og/eller bianioner og deres konjugerte syrer. Foretrukne oxyanionkatalysatorer fremstilles ved tilsetning til én ekvivalent av en monooxyanionkilde av fra 0,1 til 2 ekvivalenter, fortrinnsvis ca. 1 ekvivalent, av monooxyanionets konjugerte syre. Denne behandling resulterer i partiell eller fullstendig overføring av monoanion til bianion. Skjønt bruk av mer enn 2 ekvivalenter konjugert syre i visse tilfeller kan aksepteres, må man være oppmerksom på at syren kan reagere med initiatoren og derved redusere konsentrasjonen av initiatortil under den ønskede konsentrasjon.

Derfor må det unngåes vesentlige overskudd av konjugert syre. Sagt på en annen måte kan det godtas små mengder fri konjugert syre som forblir bundet til mono- og/eller bioxyanionsaltene som en følge av fremstillingsprosessen, uten at det skjer  
5 noen skadelig innvirkning på polymerisasjonsprosessen. Dette er vist i eksempler 14 og 46.

Representative oxyanionkildeforbindelser som er anvendbare ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, innbefatter  
10 TAS-saltene og tetramethyl-, tetraethyl- og tetra-(n-butyl)-ammonium-saltene av de følgende anioner (pKa-verdiene for de tilsvarende konjugerte syrer er angitt i parentes, dersom de er kjent): nitritt  $\text{ONO}^-$ , cyanat  $\text{CNO}^-$ , acetat (11,5), cyanoacetat (6,3), benzoat (10,5), 3-klorbenzoat (9,5), 4-klorbenzoat (10,1), 4-methoxybenzoat (11,0), 4-cynaobenzoat (8,9),  
15 4-nitrobenzoat (9,0), 3-nitrobenzoat (9,2), 2-nitrobenzoat (8,1), 4-trifluormethylbenzoat (9,5), 4-methylsulfinylbenzoat (9,1), 4-nitrofenolat (11,0), 3-nitrofenolat (13,7), 2-nitrofenolat (11,9), 4-fluorfenolat (17,6), 4-cynaofenolat (13,1), 2,4,6-triklorfenolat (10,2), fenolat (18,1), 4-methoxyfenolat (18,2), 4-ethoxyfenolat (23,8), p-toluensulfinat, pentafluorfenolat (8,8), pentaklorfenolat (7,1), d-10-kamforsulfinat, picolinat, acrylat (10,5), pentanoat, octanoat, trimethylacetat, 2-ethylhexanoat, 2-methylfenolat, 4-methylfenolat, 6-trifluormethyl-4-thiahexanoat, trimethylsilanolat,  
20 salicylat (6,8), N-methyl-p-toluensulfonamidat, fenylfosfinat, og de ovenfor angitte anioner.

Som vist og beskrevet i de etterfølgende eksempler blir monomeren fortrinnsvis tilført reaksjonsbeholderen etter  
30 at kildeforbindelsen for oxyanionkatalysatoren, initiatoren og eventuelt oppløsningsmiddel er blitt tilført. Kildeforbindelsen for oxyanionkatalysatoren kan tilføres som en oppløsning i et egnet ikke-vandig oppløsningsmiddel, såsom tetrahydrofuran, toluen, trifluormethylbenzen eller acetonitril. Alternativt kan en oppløsning av kildeforbindelse for monooxyanionkatalysator behandles in situ (i reaksjonsbeholderen) med  
35 én eller flere oksysyrer med pKa-verdi i det ovennevnte område, for dannelse av anioner som ovenfor beskrevet. Konsentrasjo-

nen av katalysator og konsentrasjonene av initiator og monomer som benyttes under polymerisasjonen, er de samme som i de ovennevnte US patentskrifter, og det er også de øvrige betingelser som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Som vist i det nedenstående eksempel 48 er oxyanionkatalysatorene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, også anvendelige ved en fremgangsmåte hvor utvalgte kjedeoverføringsmidler benyttes.

I de følgende eksempler ble polymerproduktene molekylvekter ( $\bar{M}_w$  og  $\bar{M}_n$ ) målt ved gelgjennomtrengningskromatografi (GPC). Polymerens polydispersitet er definert ved  $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ . Med mindre annet er angitt ble alle "levende" polymerprodukter som ble oppnådd, gjort polymerisasjonsaktive ved at de ble utsatt for fuktig luft eller methanol før molekylvektene ble bestemt. Alle temperaturer er regnet i grader Celcius.

#### Eksempel 1

##### Polymerisasjon av methylmethacrylat katalysert av trimethylsilanolationer

25 mg kaliumtrimethylsilanolat oppløst i tetrahydrofuran (THF) ble satt til 0,70 ml [(1-methoxy-2-methyl-1-propenyl)-oxy]-trimethylsilan (MTS). 5 ml methylmethacrylat (MMA) ble satt til denne blanding ved hjelp av en sprøyte. Temperaturen steg umiddelbart og nådde 65°C. Etter at temperaturen var sunket til 30°C ble 4 ml MMA tilsatt. Temperaturen steg på ny til 65°C, og oppløsningen ble meget viskøs, hvilket indikerte ytterligere polymerisasjon av den først dannede "levende" polymer. Etter 1,25 h ble ytterligere 4 ml MMA tilsatt. Ingen eksoterm ble iaktatt.

#### Eksempel 2

##### Del A. Trimethylsilyl-p-toluensulfinat

20,6 g (0,13 mol) p-toluensulfinsyre ble oppslemmet i 25 ml hexametyldisilazan. Denne blanding ble kokt med tilbakeløpskjøling i 2 timer under nitrogen, på hvilket tidspunkt utviklingen av ammoniakk opphørte. Den resulterende uklare oppløsning ble så avkjølt til romtemperatur, før flyktige

bestanddeler ble fjernet under et vakuum på 0,025 mm. Den tilbakeblivende olje ble så fraksjonert i kraftig tørret glassapparat, hvorved man fikk 18,2 g trimethylsilyl-p-toluensulfinat (61% utbytte) som en farveløs olje. K.p. 65-67°C

5 (0,065 mm);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,2 (s,  $-\text{SiMe}_3$ , 9H), 2,3 (s,  $\text{CH}_3$ -Ph-, 3H), og 7,3 ppm (ABq.  $J = 8,4$  Hz.  $\Delta\nu_{1-3} = 27,3$  Hz,  $\text{pH-H}'\text{s}$ . 4H).

Analyse beregnet for  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{SiS}$ : C=52,59; H=7,06; Si=12,30.

Funnet: C=52,19; H=6,86; Si=11,92.

10 Del B. Tris-(dimethylamino)-sulfonium(TAS)-p-toluensulfinat

12,00 g (52,5 mmol) trimethylsilyl-p-toluensulfinat fra Del A ble dryppet til en omrørt oppløsning av 14,47 g (52,5 mmol) tris-(dimethylamino)-sulfonium (TAS)-trimethyl-15 difluorsilicat i 50 ml "avgasset" acetonitril kjølt til 0°C under nitrogen. Den resulterende oppløsning ble omrørt i 30 minutter, før den ble oppvarmet til romtemperatur. De flyktige bestanddeler ble fjernet under et vakuum på 0,025 mm, hvorved man fikk 16,58 g tris-(dimethylamino)-sulfonium-p-toluensulfi-20 nat i form av et hvitt, krystallinsk fast stoff.

Sm.p. 90-96°C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,30 (s,  $\text{CH}_3$ -Ph-, 3H), 2,81 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ , 18H) og 7,37 (ABq,  $J = 5,9$  Hz,  $\Delta\nu_{1-3} = 38,4$  Hz, Ph-H's, 4H);  $^{19}\text{F}$  NMR viste at det ikke var fluorholdige foruren-25 sninger tilstede.

26 Analyse beregnet for  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ : C=48,87; H=7,89; N=13,15; S=20,07.

Funnet: C=48,77; H=8,03; N=13,63; S=19,72.

Del C. Polymerisasjon av methylmethacrylat katalysert av TAS-p-toluensulfinat

30 Til en oppløsning av 5 ml MMA og 0,7 g MTS i tetrahydrofuran (THF) ved 23°C ble det satt en oppløsning av 0,05 g av katalysatorforbindelsen fremstilt i Del B, i 1:1 THF/acetonitril. Temperaturen steg langsomt til ca. 47°C. Etter 4535 minutter ble det tilsatt ytterligere 5 ml MMA, og temperaturen steg som tidligere. Etter 1 time ved romtemperatur ble en tredje 5 ml porsjon MMA tilsatt, og temperaturen steg til ca. 44°C, hvilket indikerte ytterligere polymerisasjon, dvs.

en klar indikasjon av at polymeren var "levende". Ved avdampning av flyktige bestanddeler ble det oppnådd 18,8 g polymer. GPC:  $\bar{M}_w$  3390,  $\bar{M}_w$  4820, D 1,42.

5 Da TAS-d-10-kamfersulfinat ble benyttet istedenfor TAS-p-toluensulfinat i Del C, ble eksoterm polymerisasjon av MMA oppnådd på tilsvarende måte.

### Eksempel 3

#### Del A. Tris-(dimethylamino)-sulfonium-4-nitrofenolat

10 11,5 ml (60 mmol) [(4-nitrofenyl)-oxy]-trimethylsilan ble dryppet til en omrørt oppløsning av 16,5 g TAS-trimethyl-difluorsilicat i 60 ml avgasset acetonitril og kjølt til  $-10^{\circ}\text{C}$  under nitrogen. Reaksjonsblandingen ble omrørt i 1 time ved  $-10^{\circ}\text{C}$  og deretter tillatt å oppvarmes til omgivelsenes tempera-  
15 tur. Flyktige bestanddeler ble fjernet under vakuum, hvorved det ble erholdt 18,5 g av en gul olje. Elementæranalyse og  $^1\text{H}$  NMR og  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) bekreftet at den ønskede forbindelse var oppnådd, og at renheten var god.

#### Del B. Polymerisasjon av MMA katalysert av TAS-4-nitrofenolat

20 En oppløsning av 0,75 g (4,31 mmol) MTS i 15 ml THF ble behandlet med en THF-oppløsning av 0,05 g av TAS-4-nitrofenolat fremstilt i Del A i 0,5 ml THF. 5 ml MMA ble så tilsatt med en sprøyte. Den eksoterme temperaturøkning ble bragt under  
25 kontroll ved hjelp av et kjølebad. Etter 1 time ved romtemperatur ble ytterligere 5 ml MMA tilsatt, og det inntraff på ny en temperaturøkning. Etter avkjøling og fjerning av oppløsningsmiddel ble det erholdt 11,5 g av den forventede polymer.  
30 GPC:  $\bar{M}_w$  1890,  $\bar{M}_w$  2180, D 1,15.

### Eksempel 4

#### Del A. Tris-(dimethylamino)-sulfoniumacetat

35 14 ml (94 mmol) (acetyloxy)-trimethylsilan ble dryppet til en omrørt oppløsning av 24,7 g (87,7 mmol) TAS-trimethyl-difluorsilicat i 75 ml avgasset acetonitril, kjølt til  $-10^{\circ}\text{C}$  under nitrogen. Oppløsningen ble omrørt i 30 minutter ved  $0^{\circ}\text{C}$ , oppvarmet til omgivelsenes temperatur og inndampet under

vakuum, hvorved man fikk 20,6 g av hvitt, fast stoff som ved elementæranalyse og  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) viste seg å være den ønskede forbindelse.

5 Del B. Polymerisasjon av MMA katalysert av TAS-acetat

Til en oppløsning av 0,75 g MTS i THF ble det satt 0,05 g TAS-acetat, fremstilt under Del A, oppløst i THF. ml MMA ble tilsatt, og den eksoterme reaksjon som fant sted, ble bragt under kontroll ved hjelp av et kjølebad. Etter 1 time ble 5 ml MMA tilsatt, og temperaturen steg til  $45^\circ\text{C}$ .  
10 Etter 1 time ble en tredje 5 ml porsjon MMA tilsatt, og på ny fulgte en eksoterm reaksjon. Etter fjerning av flyktige bestanddeler ble det erholdt 19,6 g av den forventede polymer. GPC:  $\bar{M}_n$  2920,  $\bar{M}_w$  9260, D 3,17.

15 Eksempel 5

Del A. Tetraethylammonium-4-nitrofenolat

En blanding av 13,9 g (0,10 mol) 4-nitrofenol og 250 ml benzen ble behandlet med 14,7 g (0,10 mol) tetraethylammoniumhydroxyd, som ble tilsatt i form av en 20%ig vandig  
20 oppløsning. Blandingen ble kokt med tilbakeløpskjøling, inntil alt vann var blitt fjernet ved azeotrop destillasjon. Opp-løsningen ble tillatt å avkjøles, under kontinuerlig omrøring. Ved henstand ble det erholdt 25,4 g av et gult fast stoff,  
25 som ble omkrystallisert fra THF.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) bekreftet at den ønskede forbindelse var blitt oppnådd.

Del B. Polymerisasjon av MMA katalysert av tetraethylammonium-4-nitrofenolat

Til en oppløsning av 0,75 g MTS i 20 ml THF ble det  
30 satt 0,075 g tetraethylammonium-4-nitrofenolat, fremstilt under Del A, og den resulterende blanding ble behandlet med 5 ml MMA. Den eksoterme reaksjon som ble oppnådd, ble regulert til under  $35^\circ\text{C}$  ved hjelp av et kaldt bad og langsom MMA-tilsetning. Etter 1 time ved romtemperatur ble det tilsatt 5 ml  
35 MMA. Det fant sted en eksoterm reaksjon, og den ovenstående prosedyre ble gjentatt. Etter 1 time ved romtemperatur ble en tredje 5 ml porsjon MMA tilsatt, og en eksoterm reaksjon fant på ny sted. Etter fjerning av flyktige bestanddeler ble det erholdt 17,8 g av den forventede polymer.

PGC:  $\bar{M}_n$  2900,  $\bar{M}_w$  3950, D 1,36.

Eksempel 6

Polymerisasjon av methylnmethacrylat  
katalysert av tetraethylammoniumnitritt

5 Tetraethylammoniumnitritt ble fremstilt ved omsetning  
av sølvnitrat med tetraethylammoniumklorid i vann. Til en  
omrørt oppløsning av 0,87 g (1,0 ml; 5 mmol) MTS og 20  $\mu$ l  
1 M tetraethylammoniumnitritt/acetoneitril i 20 ml acetoneitril  
ble det tilsatt 10 g (10,8 ml; 100 mmol) methylnmethacrylat  
10 (renset ved å være blitt ført over nøytralt aluminiumoxyd  
under argon). 1 time etter avsluttet eksoterm reaksjon ble  
en alikvot tatt ut for analyse ved GPC. Poly(methylnmethacry-  
latet) (PMMA) viste seg ved GPC å ha en  $\bar{M}_n$  på 1880, en  $\bar{M}_w$   
på 2470 og en D på 1,32 (teoretisk  $\bar{M}_n$  2100), idet mindre enn  
1% utgjordes av en bestanddel med høy molekylvekt ( $\bar{M}_n =$   
15 1 333 000). Tilsetning av 5 g (5,4 ml; 50 mmol) methylnmethacry-  
lat ga en eksoterm reaksjon. Etter 30 minutter ble 3 ml metha-  
nol tilsatt, og oppløsningen ble inndampet i vakuum til 15,2  
g fast poly(methylnmethacrylat). Det erholdte PMMA hadde en  
20  $\bar{M}_n$  på 2630, en  $\bar{M}_w$  på 3170 og en D på 1,20 (teoretisk  $\bar{M}_n =$   
3100), med mindre enn 1% av en bestanddel med høy molekylvekt  
( $\bar{M}_n = 1\ 839\ 000$ ).

Eksempel 7

25 Polymerisasjon av methylnmethacrylat  
katalysert av tetrabutylammoniumnitritt

Til en omrørt oppløsning av 20  $\mu$ l 1 M tetrabutylammo-  
niumnitritt/acetoneitril i 25 ml tetrahydrofuran ble det tilsatt  
10 g (10,8 ml; 100 mmol) methylnmethacrylat, renset som angitt  
30 i eksempel 6. Etter at 3 ml av monomeren var blitt tilsatt,  
ble tilsetningen stanset i 1 time, hvoretter en alikvot av  
reaksjonsblandingen ble tatt ut for analyse for bestemmelse  
av polymerdannelsen. GPC-analysen viste ingen påvisbare mengder  
polymer. Deretter ble det tilsatt 0,87 g (1,0 ml; 5 mmol)  
35 MTS, hvilket ga en eksoterm reaksjon. Det gjenværende methyln-  
methacrylat ble så tilsatt. Etter 1 time ble en alikvot av  
reaksjonsblandingen tatt ut for GPC-analyse. Analysen ga en  
 $\bar{M}_n$  på 2070, en  $\bar{M}_w$  på 2450 og en D på 1,18 (teoretisk  $\bar{M}_n =$   
2100). Det ble så tilsatt 5 g (5,4 ml; 50 mmol) methylnmeth-

- acrylat, hvorved det inntraff en eksoterm polymerisasjon, som indikerte at polymeren var "levende". Ved fjerning av oppløsningsmidlet i vakuum ble det erholdt 16,5 g fast poly(methylmethacrylat) med en  $\bar{M}_n$  på 2840, en  $\bar{M}_w$  på 3690 og en D på 1,30 (teoretisk  $\bar{M}_n = 3100$ ).

#### Eksempel 8

##### Polymerisasjon av methylmethacrylat katalysert med tetraethylammoniumcyanat

- Til en oppløsning av 20  $\mu$ l 1 M tetraethylammoniumcyanat/acetoneitril i 25 ml tetrahydrofuran ble det tilsatt 10 g (10,8 ml; 100 mmol) methylmethacrylat, rensert som angitt i eksempel 6. 3 minutter etter at monomeren var blitt tilsatt ble tilsetningen stanset i 1 time, hvorefter en alikvot av reaksjonsblandingen ble tatt ut for analyse for bestemmelse av polymerdannelsen. GPC-analysen viste ingen påviselige mengder polymer. Det ble så tilsatt 0,87 g (1,0 ml; 5 mmol) MTS, hvorved man fikk en eksoterm reaksjon. Den gjenværende mengde methylmethacrylat ble så tilsatt. Etter 1 time ble en alikvot av reaksjonsblandingen tatt ut for GPC-analyse. Denne ga en  $\bar{M}_n$  på 2690, en  $\bar{M}_w$  på 3240 og en D på 1,20 (teoretisk  $\bar{M}_n = 2100$ ).

- Det ble så tilsatt 5 g (5,4 ml; 50 mmol) methylmethacrylat, hvorved det fant sted en eksoterm polymerisasjon, som indikerte at polymeren var "levende". Ved fjerning av oppløsningsmidlet i vakuum fikk man 16,5 g fast poly(methylmethacrylat) med en  $\bar{M}_n$  på 4130, en  $\bar{M}_w$  på 5360 og en D på 1,30 (teoretisk  $\bar{M}_w = 3100$ ).

#### Eksempel 9

##### Polymerisasjon av butylacrylat katalysert med tetraethylammoniumcyanat

- Til en omrørt oppløsning av 0,44 g (0,5 ml; 2,5 mmol) MTS og 20  $\mu$ l 1 M tetraethylammoniumcyanat/acetoneitril i 40 ml tetrahydrofuran ble det tilsatt langsomt 32 g (35,8 ml; 250 mmol) butylacrylat, som var blitt rensert ved at det var blitt ledet gjennom en kort søyle av nøytralt aluminiumoxyd under aragon. Den eksoterme polymerisasjon fant sted langsomt

under monomertilsetningen og akselererte etter at monomeren var blitt tilsatt. Ytterligere to tilsetninger av 20 ml 1 M tetraethylammoniumcyanat/acetonitril ble foretatt. Dette førte til en svak eksoterm for den første tilsetning og ingen eksoterm for den siste tilsetning. Etter tilsetning av 3 ml methanol ga fordampning i vakuum 36 g væskeformig residuum. NMR-analyse viste tilstedeværelse av 92,2% poly(butylacrylat) og 7,8% butylacrylat. GPC-analyse av polymeren ga en  $\bar{M}_n$  på 9510, en  $\bar{M}_w$  på 23900 og en D på 2,52 (teoretisk  $\bar{M}_n = 12\ 900$ ).

#### Eksempel 10

##### Polymerisasjon av ethylacrylat katalysert av tetrabutylammoniumcyanat

Til en oppløsning av 0,87 g (1,0 ml; 5 mmol) MTS og 20  $\mu$ l 1 M tetrabutylammoniumcyanat/tetrahydrofuran i 20 ml tetrahydrofuran ble satt til 10 g (10,8 ml; 100 mmol) ethylacetat, rensert som beskrevet i eksempel 6. Den første eksoterm svant hen etter at 2 ml monomer var tilsatt og tok seg opp igjen etter at hele mengden av monomer var blitt tilsatt, hvilket bragte temperaturen opp i 58°C. Etter 1 time ga tilsetning av 5 g (5,4 ml; 50 mmol) ethylacrylat ingen eksoterm. Etter 30 minutter ble det tilsatt 3 ml methanol, og oppløsningen ble inndampet i vakuum, hvorved man fikk 10 g væskeformig poly(ethylacrylat). NMR-analyse av polymeren viste tilstedeværelse av spor av ethylacrylat. GPC-analyse viste en bimodal fordeling, med en hovedfraksjon med en  $\bar{M}_n$  på 6780, en  $\bar{M}_w$  på 14 800 og en D på 2,18 (teoretisk  $\bar{M}_n = 2100$ ).

#### Eksempel 11

##### Polymerisasjon av methylmethacrylat katalysert av tetrabutylammoniumcyanat

Til en oppløsning av 0,87 g (1,0 ml; 5 mmol) MTS og 71 mg (0,25 mmol) tetrabutylammoniumcyanat i 20 ml acetoneitril ble det satt 10 g (10,8 ml; 100 mmol) methylmethacrylat, rensert som angitt i eksempel 6. Den eksoterme polymerisasjon fortsatte under hele monomertilsetningen. En time etter endt tilsetning ble 5 g (5,4 ml; 50 mmol) methylmethacrylat tilsatt,

hvilket førte til en eksoterm polymerisasjon. Etter 30 minutter ble det tilsatt 3 ml metanol, og oppløsningen ble inndampet i vakuum, hvorved det ble erholdt 16,3 g fast poly(methylmethacrylat). GPC-analyse viste en bimodal fordeling (maksima ved 2818 og 12 590), med en  $\bar{M}_n$  på 2930, en  $\bar{M}_w$  på 6690 og en D på 3,03 (teoretisk  $\bar{M}_n = 3100$ ).

#### Eksempler 12-46

Generell prosedyre for polymerisasjon  
av methylmethacrylat katalysert av diverse  
tetra-(n-butyl)-ammoniumoxyanionsalter

Til en 100 ml rundkolbe inneholdende en omrørt oppløsning av 30 ml tetrahydrofuran og 0,20 ml (1,0 mmol) [(1-methoxy-2-methyl-1-propenyl)-oxy]-trimethylsilan (MTS) ble det satt varierende mengder middel (se tabell 1) og deretter 0,02 mmol tetrabutylammoniumoxyanion-katalysator (oppløst i et oppløsningsmiddel i en konsentrasjon i området fra 0,28 til 0,55 M). Etter 5 minutter ble 5,0 ml (46,7 mmol) methylmethacrylat tildryppet med en hastighet på 1,0 ml/min. Reaksjonsblandingen undergikk en eksoterm reaksjon. Nøyaktig én time etter det tidspunktet da topptemperaturen ble iaktatt, ble det tatt ut en 0,5 ml prøve av polymeroppløsningen (A), hvorefter 5,0 ml (46,7 mmol) methylmethacrylat ble tilsatt med en hastighet på 1,0 ml/min. En tilsvarende, men vanligvis noe lavere maksimaltemperatur ledsaget den resulterende eksoterm. En time etter den maksimale eksoterme temperatur ble en andre 0,5 ml prøve av polymeroppløsningen (B) tatt ut, og en tredje 5,0 ml porsjon (46,7 mmol) methylmethacrylat ble tilsatt med en hastighet på 1,0 ml/min. Den tredje 0,5 ml prøve av polymeroppløsningen (C) ble tatt ut enten én time etter den maksimale eksoterme temperatur eller 16 timer senere (den neste morgen). En fjerde 5,0 ml porsjon (46,7 mmol) methylmethacrylat ble tilsatt (alt på en gang) etter oppholdet på 16 timer. Dersom denne tilsetning ikke ble etterfulgt av en eksoterm, ble en acetonitriloppløsning av 0,01 mmol av tetrabutylammoniumkatalysatoren tilsatt, og hele polymeroppløsningen ble gjort polymerisasjonsinaktiv med metanol etter ytterligere

to timer. Polymeren ble utfelt fra hexan, tørret ved 80°C/20 mm, og en sluttprøve av polymeren (F) ble tatt ut. De fire polymerprøver ble så analysert ved GPC.

5 De anvendte katalysatorer og de oppnådde resultater er oppført i tabell 1. For eksempler 12, 14, 15 og 46 er det vist molare mengder av biacetat, bibenzoat, acetat og eddiksyre. Bibenzoat/benzoesyrekatalysatoren ifølge eksempel 46 ble fremstilt in situ ved tilsetning til en oppløsning av tetrabutylammoniumbenzoat av ca. 1,7 mol benzoesyre pr. mol  
10 benzoatsalt. Katalysatorene ifølge eksempler 45 og 46 ble oppløst i toluen istedenfor i acetonitril.

15

20

25

30

35

TABELL 1

Eks.	Oxyanionkatalysator	$\bar{n}_n$ (A) (Teor.)	$\bar{n}_n$ (A)/D (Malt)	$\bar{n}_n$ (B) (Teor.)	$\bar{n}_n$ (B)/D (Malt)	$\bar{n}_n$ (C) (Teor.)	$\bar{n}_n$ (C)/D (Malt)	$\bar{n}_n$ (F) (Teor.)	$\bar{n}_n$ (F)/D (Malt)
12	0,7 Biacetat/ 0,3 Acetat	4780	i. t.	9460	i. t.	18 720	18 300 <sup>1</sup> /2,08	-	-
13	Benzoat	4780	4500/1,38	9510	10 500/1,49	14 140	15 200/1,81	18 900	15 300/1,83
14	1,0 Biacetat 0,2 Eddiksyre	4780	4450/1,28	9430	8 370/1,35	14 285	13 200/1,46	18 900	17 000/1,54
15	0,7 Acetat/ 0,3 Biacetat	4780	4860/1,32	9420	9 560/1,50	14 230	17 200/1,54	19 100	18 600/1,51
16	4-cyanobenzoat	4780	4080/1,49	9560	7 510/1,44	14 490	13 900/1,26	19 543	11 800/1,48
17	4-nitrobenzoat	4780	4470/1,51	9590	9 500/1,32	14 550	12 900/1,62	19 704	13 700/1,52
18	Picolinat	4780	4350/1,50	9473	7 110/1,59	14 400	11 900/1,61	19 331	14 900/1,67
19	Acrylat	4780	4710/1,29	9473	9 040/1,59	14 374	13 900/1,61	19 434	12 600/1,84
20	4-methoxybenzoat <sup>2</sup>	4780	4830/1,27	9575	10 000/1,28	14 607	14 700/1,30	19 782	14 100/1,42
21	Fenolat	4780	3340/2,62	-	-	-	-	-	-
22	2-nitrobenzoat <sup>3</sup>	4780	i. t.	9600	10 100/1,98	14 200	8 630/2,13	-	-
23	4-klorbenzoat	4780	4660/1,61	9505	8 200/1,72	14 452	14 000/1,72	19 528	14 800/2,12
24	4-methylbenzen- sulfinat	4780	i. t.	9460	7 860/1,18	14 330	12 700/1,26	19 314	12 700/1,27
25	2-nitrofenolat	4780	6410/1,14	9560	11 800/1,17	14 460	18 100/1,30	19 455	17 600/1,31
26	3-nitrofenolat	4780	4860/1,06	9650	9 960/1,16	14 550	19 300/1,14	19 300	Trimodal
27	Bi-(4-nitrofenolat)	4780	4850/1,04	9560	9 610/1,06	14 49C	15 200/1,12	19 530	18 900/1,39
28	4-trifluormethyl- benzoat	4780	4410/1,10	9620	8 580/1,06	14 570	14 100/1,07	19 580	17 000/1,20

8

10

15

20

25

30

35

TABELL 1 (forts.)

Eks.	Oxyanionkatalysator	$\bar{M}_n$ (A) (Teor.)	$\bar{M}_n$ (A)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (B) (Teor.)	$\bar{M}_n$ (B)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (C) (Teor.)	$\bar{M}_n$ (C)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (P) (Teor.)	$\bar{M}_n$ (P)/D (Målt)
29	p-toluen-4 sulfinat	4780	4370/1,24	9600	9 100/1,09	14 500	9 950/1,16	-	-
30	4-cyanofenolat	4780	4940/1,09	9580	Bimodal	-	-	-	-
31	2,4,6-triklor- fenolat	4780	4420/1,36	9680	8 650/1,21	14 500	13 500/1,25	19 500	13 400/1,31
32	Pentafluorfenolat	4780	4210/1,25	9500	7 890/1,15	14 500	-	19 300	14 600/1,32
33	3-nitrobenzoat	4780	3370/1,43	9500	7 120/1,22	14 500	-	19 300	17 800/1,33
34	3-klorbenzoat	4780	4340/1,18	9500	8 960/1,11	14 500	13 600/1,17	19 300	17 600/1,35
35	4-(methylsulfonyl)- benzoat	4780	4170/1,24	9500	8 420/1,17	14 500	13 900/1,21	19 300	15 500/1,31
36	4-fluorfenolat	4780	5190/1,10	9500	10 200/1,35	14 500	-	19 300	14 600/1,92
37	4-methoxyfenolat	4780	5350/1,11	9500	11 200/1,27	14 500	-	19 300	15 700/1,92
38	Pentaklorfenolat	4780	3470/1,43	-	-	-	-	-	-
39	Cyanoacetat	4780	6160/1,55	-	-	-	-	-	-
40	N-methyl-p-toluen- sulfonamidat	4780	4510/1,07	9500	9 370/1,33	14 500	17 800/1,48	19 300	14 200/1,67
41	Fenylfosfinat	4780	5300/1,11	9500	10 700/1,26	14 500	17 300/1,42	19 300	15 800/1,53
42	4-nitrofenolat	4780	4930/1,16	9500	9360/1,28	14 500	14 900/1,34	-	-
43	Bi-(3-klorbenzoat)	4780	4650/1,03	9500	9030/1,05	14 500	14 000/1,09	19 300	19 000/1,18

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5

TABELL 1 (forts.)

Eks.	Oxyanionkatalysator	$\bar{M}_n$ (A) (Teor.) (Målt)	$\bar{M}_n$ (A)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (B) (Teor.) (Målt)	$\bar{M}_n$ (B)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (C) (Teor.) (Målt)	$\bar{M}_n$ (C)/D (Målt)	$\bar{M}_n$ (F) (Teor.) (Målt)	$\bar{M}_n$ (F)/D (Målt)
44	Bifenolat	4780	4470/1,06	9500	7910/1,23	14 500	12 600/1,29	19 000	13 200/1,36
45	Benzoat	4780	4170/1,52	9420	4540/1,48	-	-	-	-
46	1,0 Bibenzoat/0,7 Benzoesyre	4780	4680/1,06	9500	8170/1,12	14 500	14 200/1,16	19 300	13 900/1,23

1. 10 ml MMA tilsatt

2. 0,01 mmol katalysator benyttet (50% av de normale)

3. Den annen alikvot monomer tilsatt etter 1 dag; den tredje tilsatt den neste dag.

4. Utført i dimethylformamid istedenfor i THF; den tredje alikvot MMA ble tilsatt den neste dag.

D = polydispersitet

i.t. = ikke tilgjengelig

- = Ingen monomer tilsatt i dette trinn.

Eksempel 47

Polymerisasjon av methacrylatmonomerer katalysert av diverse tetra-(n-butyl)-ammoniumoxyanionsalter

5 5 g av et fluorert methacrylat av formelen  
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}_f$  hvor  $\text{R}_f$  er perfluoralkyl med 1-20 carbon-  
10 atomer, eller en blanding av slike, ble blandet med 0,2 ml  
(1 mmol) MTS-initiator. Til denne blanding ble det langsomt  
tilsatt 0,2 ml av en oppløsning av tetra-(n-butyl)-ammonium-  
saltet oppløst i trifluormetylbenzen (TFB) (0,01 mol salt  
til 10 g TFB). Polymerisasjonen utviklet varme, og hastigheten  
med hvilken det utviklet seg uklarhet i polymerisasjonssystemet  
ble benyttet for bedømmelse av katalysatorens effektivitet,  
15 som vist i tabell 2, hvor effektiviteten øker etter en skala  
fra 0 (ingen påvisbar polymerisasjon) til 10.

Salter ble fremstilt etter kjente metoder, vanligvis ved omsetning av de konjugerte syrer med tetra-(n-butyl)-ammoniumhydroxyd (TBA-hydroxyd).

20 TBA-saltene av adipinsyre og borsyre avstedkom liten eller ingen polymerisasjon av den fluorerte methacrylatmonomer. Da denne monomer ble erstattet med 2-ethylhexylmethacrylat, ble det imidlertid iaktatt kraftig polymerisasjon med disse salter. Det viste seg også at basen tetra-(n-butyl)-ammoniumhydroxyd katalyserte polymerisasjon av 2-ethylhexylmethacrylat  
25 men ikke polymerisasjon av den fluorerte methacrylatmonomer.

TBA-saltene av  $\text{R}_f\text{CO}_2\text{H}$ , for eksempel  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  og av p-toluensulfonsyre avstedkom liten eller ingen polymerisasjon. pKa-verdiene for disse syrer er lavere enn 5, og saltene faller  
30 utenfor rammen av oppfinnelsen.

35

166040

24

TABELL 2

	<u>Konjugert syre</u>	<u>Bedømmelse</u>
5	Eddiksyre	10
	Pivalinsyre	7
	Valeriansyre	8
	Hexansyre	8
	Octansyre	7
10	2-ethyl-hexansyre	
	Benzoesyre	4
	o-toluensyre	5
	Adipinsyre	0
	$R_fCO_2H$	0
15	$R_fCH_2CO_2H$	2
	p-toluensulfonsyre	0
	$(C_8F_{17}CH_2CH_2O)_2PO_2H$	1
	$H_3PO_4$	3
	$R_fCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2H$	6
20	$H_3BO_4$	0
	Fenol	3
	o-fenoxybenzoesyre	1
	p-anissyre	2
25	p-toluensyre	2

Eksempel 48

Polymerisasjon av MMA i nærvær av  
2-methylfenylacetonitril som kjede-

30 overføringsmiddel og katalysert av 3-klorbenzoat

Til en oppløsning av 0,1 ml (0,5 mmol) MTS og 20  $\mu$ l  
0,46 M tetrabutylammonium-m-klorbenzoat i 30 ml tetrahydrofu-  
ran ble det satt en oppløsning av 459 mg (0,466 ml; 3,5 mmol)  
2-methylfenylacetonitril i 10,8 ml (100 mmol) methylmethacry-  
35 lat. Etter at det monomere kjedeoverføringsmiddel var blitt  
tilsatt begynte en langsom eksoterm reaksjon, og temperaturen

steg gradvis til 22°C, hvorefter den sank langsomt. NMR-analyse viste 94% overføring til polymer. Ved utfelning fra vandig methanol fikk man 9,6 g poly(methylmethacrylat).

GPC:  $\bar{M}_n$  4420,  $\bar{M}_w$  10 700, D 2,42 (teoretisk  $\bar{M}_n$  uten bruk av

5 kjedeoverføringsmiddel = 18 900; for initiering bare med 2-methylfenylacetonitril = 2816).

U.V.:  $k_{258} = 0,054$  svarende til en  $\bar{M}_n$  på 3190 pr. fenylgruppe.

#### Beste utførelse av oppfinnelsen

10 Den måte å utføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på som for tiden ansees som den beste, er illustrert i eksempler 2-8, 10, 12-20, 22-29, 31-37 og 40-48. Det vil imidlertid forstås at den beste måte å utføre fremgangsmåten på vil avhenge av en rekke faktorer, hvilket vil være åpenbart for  
15 en fagmann på området. Eksempelvis vil - som det vil fremgå klart av eksempel 47, tabell 2 - oxyanionene variere med hensyn til katalysatoraktivitet. For visse applikasjoner, spesielt kommersielle applikasjoner, vil det være vesentlig å ta i betraktning slike faktorer som polymerisasjonstemperatur,  
20 oppløsningsmedium, reaktorstørrelse og -type, initiator, monomer(er), ønsket polymerisasjonshastighet, omdannelse, utbytte, tilbakeløpsmuligheter og polymerbearbeidelse. Hva man må ha klart for seg er - idet det på ny vises til tabell 2 - at de mest aktive oxyanionkatalysatorer ikke nødvendigvis er de beste  
25 katalysatorer for enhver anvendelse. Valget av katalysator vil derfor avhenge av den rolle katalysatoren vil spille i totalskjemaet for den polymerisasjon som skal utføres. Dessuten vil valget av katalysator - som det vil sees av tabell 1 (eksempler 12-46) - innvirke på visse egenskaper, såsom molekylvekten og polydispersiteten (D) av den fremstilte polymer  
30 og levetiden for de "levende" ender av polymerkjedene.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved polymerisering av minst én polar  $\alpha$ -olefinmonomer av acryltypen, hvor monomeren eller monomere bringes i kontakt med (i) en tetrakoordinert organosilisium-, organotinn- eller organogermanium-polymerisasjonsinitiator med minst ett initierende sete og (ii) en katalysator bestående av et salt omfattende et egnet kation og et anion,  
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes et salt hvor anionet er et oxyanion som kan danne en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
15 k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes et salt hvis oxyanion kan danne en konjugert syre med formelen  $[Q(X^1OH)_p]_q^-$ , hvor  
Q, av valens p, er CN, N(O), P(O), PH(O),  $R^4$  eller  $R_3^4Si$ ,  
20 hver  $R^4$ , uavhengig av de øvrige, er hydrocarbyl med 1-20 carbonatomer eller et polymert radikalsom inneholder minst 20 carbonatomer,  
 $X^1$  er C(O), S(O) eller en enkeltbinding, og p og q er hele tall og er minst 1.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en katalysator hvor oxyanionet er et monooxyanion.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
30 k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes en katalysator hvor oxyanionet er et bioxyanion, eventuelt i blanding med en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
35 k a r a k t e r i s e r t v e d at det benyttes en katalysator

lysator hvor oxyanionet utgjøres av en blanding av mono- og bioxyanioner, eventuelt i blanding med en konjugert syre med en pKa (DMSO) på 5-24.

5

6. Fremgangsmåte ifølge krav 3 - 5, karakterisert ved at det anvendes en katalysator hvor oxyanionet er et carboxylat.

10

15

20

25

30

35