



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59109
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 36/04, 212/06,
236/10, 4/48

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	751645
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.06.75
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	04.06.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.12.75
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	27.02.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.06.74

Ranska-Frankrike(FR) 74/19475

(71) Michelin & Cie (Compagnie Générale des Etablissements Michelin),
Clermont-Ferrand, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Yves de Zarauz, Gergovie, Le Cendre, Ranska-Frankrike(FR)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä butadienin tai isopreenin homopolymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi keskenään tai styreenin kanssa sekä menetelmässä käytetty katalyyttinen koostumus - Förfarande för homopolymerisering av butadien eller isopren eller kopolymerisering med varandra eller med styren samt vid förfarandet använd katalytisk komposition

Keksinnön kohteena on menetelmä butadienin tai isopreenin homopolymeroimiseksi keskenään tai styreenin kanssa homo- tai sekapolymeereiksi, joiden trans-1,4-sidosten määrä on suuri ja 1,2- tai 3,4-sidosten määrä on pieni, sekä menetelmässä käytetty katalyyttinen koostumus.

Ennestään tunnetaan useita katalyyttisiä systeemejä, jotka mahdollistavat korkeasti stereospesifisten dieenipolymeerien valmistamisen liuoksessa hiilivetyväliaineissa: korkea cis-1,4-sidosten pitoisuus (esimerkki: polybutadieeni, polyisopreeni), tai korkea trans-1,4- tai myös 1,2- tai 3,4-sidosten pitoisuus. Näin valmistetuilla polymeereilla, joiden trans-1,4-sidosten pitoisuus on korkea (yli 95 %), on hyvin voimakas taipumus kiteytyä tavanomaisissa lämpötiloissa. Ne käyttäytyvät pikemminkin muovimateriaalien tavalla kuin elastomeerien tavalla, ja tästä syystä ne eivät ole käyttökelpoisia elastisten esineiden, erikoisesti ulkorenkaiden valmistukseen käytettävien seosten pääasiallisena yhdisteenä.

Samoin on hyvin tunnettua, että parillisten dieenien polymeereillä tai

kopolymeereillä, joko keskenään tai vinyyliaromaattisten yhdisteiden kanssa ja jotka on valmistettu hiilivetyväliaineessa litium-katalyyttisen systeemin avulla, ei ole korkeaa steeristä puhtautta. Todellisuudessa litium-katalyyttisten systeemien avulla saaduilla polymeereillä ja kopolymeereillä on viskositeettiarvoilla 2 tai 3 dieeniosan 1,2- tai 3,4-ketjujen pitoisuus aina yli 6 % ja trans-1,4-ketjujen pitoisuus aina alle 60 %. Pitoisuudet ovat siis seuraavat:

- Polybutadieeneille ja butadieenin kopolymeereille,
 - 45-55 % trans-1,4
 - 7-12 % 1,2
 - 40-45 % cis-1,4
- Polyisopreneille ja isopreenin kopolymeereille
 - 10-25 % trans-1,4
 - 6-10 % 3,4
 - 70-85 % cis-1,4

Korkeammilla viskositeeteilla, vähintään 6, voidaan nähdä erikoisesti isopreenin ja sen kopolymeerien tapauksessa cis-1,4-pitoisuuden kasvavan aina 95 % asti aiheuttaen haittaa trans-1,4- ja 1,2- tai 3,4-pitoisuuksiin.

Litium-katalyyttisillä systeemeillä voidaan nostaa alla olevissa rajoissa ketjujen 1,2 tai 3,4 osuuksia verrattuna 1,4-ketjuihin turvautuen tiettyihin keinoihin, esim. modifioiden reaktiomiljöön polaarisuutta.

Sitävastoin ei ole olemassa menetelmiä vaihdella laajalla alueella ketjujen trans-1,4 pitoisuutta pitäen koko ajan hyvin alhaisella tasolla ketjujen 1,2 tai 3,4 pitoisuus.

Tällä keksinnöllä on tarkoitus parantaa tämä asia tarjoamalla keinon, jolla voidaan saada butadieeni- tai isopreenihomopolymeerejä tai -kopolymeerejä, joilla on korkea 1,4-trans-ketjujen pitoisuus yhdisteen dieeniosissa, joko polymeerin tai kopolymeerin koko ketjussa tai vain yhdellä osalla ketjun pituutta, ja joilla on hyvin heikko ketjujen 1,2- tai 3,4-pitoisuus.

Täten siis keksinnön eräänä tarkoituksena on saada aikaan toisaalta menetelmä homopolymeroida tai kopolymeroida butadieeniä tai isopreeniä joko keskenään tai styreenin yhdisteiden kanssa, jolloin tulokseksi saadaan tuotteita, joilla on suuri ketjujen 1,4-trans-pitoisuus ja samanaikaisesti alhainen ketjujen 1,2- tai 3,4-pitoisuus.

Keksinnön toinen tavoite on saada aikaan katalyyttinen koostumus.

Keksinnön mukainen katalyyttinen koostumus sisältää:

- a) litiumorgaanisen initiaattorin
- b) kokatalysaattorin, joka sisältää barium- tai strontiumyhdisteen ja organometallisen yhdisteen alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien II B

tai III A metalleista, jotka ovat sinkki tai kadmium (II B) tai alumiini tai boori (III A).

Litiumorgaanisella initiaattorilla tarkoitetaan ensi kädessä jokaista organometallista yhdistettä, joka sisältää yhden tai useampia hiili-litium-sidoksia, toiseksi kaikkia litiumin ja tiettyjen polynukleaaristen aromaattisten hiilivetyjen ioni-radikaalisia yhdistelmiä, kolmanneksi itse litiummetallia, sekä lopuksi oligomeerisiä tuotteita, jotka on saatu yhdistämällä litium parilisiin dieeneihin tai substituotuihin styreeneihin.

Esimerkkeinä litiumorganisesta initiaattorista voidaan mainita seuraavat yhdisteet:

Alifaattiset organolitiumit kuten etyyllitium, n-butyylitium, isobutyylitium, sek-butyylitium, ter-butyylitium, isopropyylitium, n-amyylitium, isoamyylitium; alkeeniset organolitiumit kuten alkyylitium, propenyylitium, isobutenyylitium, "elävät" polymeerit polybutadienyylitium, polyisoprenyylitium, polystyryylitium; dilitiumpolymetyleenit kuten 1,4-dilitiobutaani, 1,5-dilitiopentaani, 1-20-dilitioeikosaani; aromaattiset organolitiumit kuten bentsyylitium, fenyylitium, 1,1-difenyylimetyylitium; polylitiumit, jotka on saatu metallisen litiumin reaktioista aryylisubstituotujen etyleeniyhdisteiden, kuten 1,1-difenylietyleenin, trans-stilbeenin, tetrafenylietyleenin kanssa; radikaaliset ionit kuten litiumnaftaleeni, litiumantra-seeni, litiumkryseeni, litiumdifenyyli, samoin kuin yhdellä tai useammalla alkyylillä substituoidut derivaatat.

Mitä tulee kokatalysaattorin rakenneosiin, tarkoitetaan "barium- tai strontiumyhdisteellä": hydridejä H_2Ba ja H_2Sr , orgaanisten happojen mono- tai polyfunktionaalia suoloja, kaavojen $(R_1-COO)_2Ba$ tai $-Sr$, $R_2-(COO)_2Ba$ tai $-Sr$ mukaisia, joissa R_1 ja R_2 ovat orgaanisia radikaaleja, joista ensimmäinen on monovalenttinen ja toinen divalenttinen ja jotka eivät ole herkkiä inaktivoimaan orgaanista litiuminitiaattoria, ja vastaavia tiohappoja, samoin mono- tai polyfunktionaalisia alkoholaatteja ja vastaavia tiolaatteja; mono- tai polyfunktionaalisia fenolaatteja ja vastaavia tiofenolaatteja; bariumin tai strontiumin alkoholi- ja fenoli happojen suoloja ja vastaavia tiotuotteita; bariumin tai strontiumin β -diketonaatteja kuten bariumin tai strontiumin reaktiotuotteet asetyyliasetonin, dibentsyylimetaanin, fenyyli-trifluori-asetonin, bentsyylitri-fluori-asetonin, bentsyyliaetonin kanssa; bariumin tai strontiumin orgaanisia johdannaisia kuten 1,1-difenylietyleenin, 1,2-asenaftyleenin, tetrafenyylibutaanin, α -metyylistyreenin johdannaisia tai vielä sellaisia kuten barium- tai strontiumdifenyyli, barium- tai strontium-bis-syklopentadienyyli, barium- tai strontiumtrialkyylisilyyli, barium- tai strontiumtrifenyylisilyyli; orgaaniset sekä johdannaiset kuten fenyylibariumjodidi, metyylistrontiumjodidi, sekundäärysten amiinien barium- tai strontiumsuolat; ketonimetalliyhdisteet kuten barium- tai

strontiumbentsofenoni, tai strontiumsinnamoni ja vastaavat alkyylituotteet, samoin kuin rikki-pitoiset homologit; bariumin tai strontiumin naftaleeni-, antra-seeni-, kryseeni-, difenyyli-yhdisteet.

Esimerkkeinä ryhmien II B tai III A organometallisista yhdisteistä voidaan mainita:

Dialkyylisinkki tai -kadmium kuten dietyylisinkki, dietyylikadmium; halogenoidut tai halogenoimattomat organoalumiinit kuten trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini, dietyylialuminiumkloridi, etyylialuminiumdikloridi, etyylialuminiumseskvikloridi, metyylialuminiumseskvikloridi; dialkyylialuminiumhydridit kuten dietyylialuminiumhydridi, di-isobutyylialuminiumhydridi jne.

Kokatalyyttinen systeemi voidaan muodostaa seuraavalla kahdella edullisella vaihtoehdolla:

Ensimmäisen vaihtoehdon mukaan kokatalyysaattorisysteemin eri rakenneosat liuotetaan erikseen hiilivetyliuottimeen, edullisesti samaan, jota käytetään myöhemmin polymeraatio- tai kopolymeraatioreaktiossa, siten että lisäykset reaktiosysteemiin voidaan suorittaa erikseen. Toisen vaihtoehdon mukaan kokatalyysaattori "esimuodostetaan" sekoittamalla barium- tai strontiumyhdiste ja ryhmien II B tai III A organometallinen yhdiste hiilivetyliuottimessa. Nämä muodostetut kokatalyysaattorit ovat erikoisia siinä, että ne liukenevat paremmin hiilivetyliuottimiin ja siinä, että ne säilyttävät suuren aktiviteettinsa pitkän aikaa. Tällä kokatalyysaattorin kahden osan seoksella on todellakin täydellinen tai osittainen barium- tai strontiumyhdisteen liuottamiskyky, varsinkin normaalisti hiiliväliaineessa liukenemattomien yhdisteiden, kuten hydridien, asetyyliasetonaattien ja useimpien alkoholaattien liuottamiskyky. Tästä on seurauksena se, että esimuodostetun kokatalyyttisen systeemin käyttö on erikoisen edullista. Ensimmäisen vaihtoehdon mukaan hiilivetyliuottimeen liuotetut kokatalyyttisen systeemin komponentit on viety erikseen reaktioon, joka reaktion alussa samaan aikaan kuin orgaaninen litiuminitiaattori katalyyttisen yhdisteen muodostamiseksi "in situ", tai polymeraation kuluessa yhdessä pienin annoksin tai yhdellä kerralla, tai vielä toinen toisensa jälkeen missä tahansa järjestyksessä. Tämä tapa on etupäässä sopivaa niille barium- tai strontiumyhdisteille, jotka liukenevat tarkasteltuihin liuottimiin.

On itsestään selvää, että vasta siitä hetkestä lähtien, jolloin reaktio-oloihin lisätty kokatalyyttinen systeemi on reagoinut orgaanisen litiumyhdisteen kanssa, voidaan käyttää hyväksi etsittyä vaikutusta, nimittäin ketjujen 1,4-trans-pitoisuuden nousua ja 1,2- tai 3,4-pitoisuuksien vähenemistä. Tästä johtuu, että kun koko kokatalyyttinen systeemi on läsnä heti reaktion alusta, saadaan korkea ketjujen 1,4-trans-pitoisuus ja hyvin alhainen 1,2- tai 3,4-pitoisuus koko polymeerin tai kopolymeerin pituudella.

Toisaalta, kun kokatalyyttisen systeemin komponentit on lisätty reaktion kulussa, joko yhdessä pieninä määrinä tai yksi toisensa jälkeen, voidaan valmistaa tuotteita, joissa on useampia osia ja erilaisia steerisiä rakennemuotoja, jolloin kokatalyyttisen systeemin lisäys aiheuttaa osien muodostumisen, joiden trans-1,4-pitoisuus on suuri ja 1,2 tai 3,4-pitoisuus on pieni.

Toisen vaihtoehdon mukaan, kun käytetään kokatalyyttistä systeemiä "esi-muodostetussa" muodossa, se voidaan lisätä orgaaniseen litiuminitiaattoriin joko reaktion alussa tarkoituksena saada tuote, jonka 1,4-trans-pitoisuus on vakio makromolekulaaristen ketjujen päästä päähän, tai reaktion aikana yhdellä tai useammalla kerralla, jolloin ei haluta saada steerisen rakennemuodon muutoksia kuin vasta tämän lisäyksestä lähtien tai kun halutaan rakennemuodon muuttuvan progressiivisesti.

Keksinnön mukaisella kokatalyyttisellä systeemillä on katalysaattorin konsentraation ja systeemin osien suhteiden laajalle alueelle levinnyt aktiiviteetti.

Olosuhteiden mukaan, joissa reaktio tapahtuu (liuottimen luonne, läsnä-olevat monomeerit tai monomeeri, lämpötila, jne.), molaariset suhteet kokatalyyttisen systeemin kaikkien osien kesken, ja näiden ja joko orgaanisen litiuminitiaattorin tai "elävän" litiumpolymeerin tai -kopolymeerien kesken, voivat olla erilaisia, jotta saataisiin määrätty trans-1,4- ja 1,2-pitoisuudet. Täytyy siis järjestää nämä eri molaariset suhteet reaktio-olojen, joissa toimitaan, ja haluttujen steeristen rakennemuotojen mukaan. Täten esimerkiksi polybutadieenin tai butadieenipohjaisten kopolymeerien tapauksessa pitoisuudet säädetään 45-95 %:iin trans-1,4-sidosten osalta ja 12-3 %:iin 1,2-sidosten osalta, ja polyisopreenin tai isopreenipohjaisten kopolymeerien tapauksessa 25-45 %:iin (trans 1,4) ja 10-5 %:iin (3,4).

Tästä on seurauksena, että jonkin katalysaattoriosan optimaalinen konsentraatio riippuu katalysaattorin muiden osien konsentraatiosta. Kuitenkin voidaan asettaa tietyt rajat eri molaarisille suhteille, joilla saavutetaan optimaaliset ketjujen trans-1,4-pitoisuudet ja minimaaliset 1,2 tai 3,4-pitoisuudet.

Mainitut rajat ovat seuraavat:

$$0,2 \leq \frac{\text{mol } (R)_3 \text{ Me IIIA tai } (R)_2 \text{ Me IIB}}{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}} \leq 10$$

ja

$$0,25 \leq \frac{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}}{\text{mol Li}} \leq 5$$

ja edullisesti:

$$0,5 \leq \frac{\text{mol } (R)_3 \text{ Me IIIA tai } (R)_2 \text{ Me IIB}}{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}} \leq 6$$

ja

$$0,5 \leq \frac{\text{mooli Ba- tai Sr-yhdistettä}}{\text{mol Li}} \leq 1,5$$

joissa yhtälöillä radikaalit R, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyatomia tai alkyyliryhmää, joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla, ja Me IIB on sinkki tai kadmium ja M IIIA on alumiini tai boori.

Keksinnön mukaista katalyyttistä koostumusta käyttäen saadaan tuotteita, joilla on korkea ketjujen 1,4-trans-pitoisuus ja alhainen ketjujen 1,2 tai 3,4-pitoisuus ja jotka kuitenkin säilyttävät elastomeerisen luonteensa, menetelmän, jolla monomeerit polymerisoidaan ja kopolymerisoidaan, jotta saataisiin näitä tuotteita.

Ensimmäisen polymerointivaihtoehdon mukaan saadaan tuote, jolla on korkea ketjujen 1,4-trans-pitoisuus ja alhainen ketjujen 1,2- tai 3,4-pitoisuus pitkin koko polymeerin tai kopolymeerin pituutta, kun lisätään katalyyttinen yhdiste reaktion alussa.

Toisen vaihtoehdon mukaan polymerointi johtaa polymeereihin ja kopolymeereihin, joilla on osia ja erilaisia tai progressiivisia steerisiä rakennemuotoja, kun lisätään katalyyttisen yhdisteen osat reaktio-oloihin yhdellä tai useammalla kerralla yhdessä tai erikseen.

Tuotteilla, joilla on suuri ketjujen trans-1,4-pitoisuus ja jotka on valmistettu käyttämällä litiumperustaista katalyyttisysteemiä, on erikoinen kyky olla elastomeerisia ja lisäksi soveltua seoksen muodossa kumien valmistukseen, päinvastoin kuin muut korkean trans-1,4-pitoisuuden omaavat polymeerit, jotka on tähän asti valmistettu erilaisten katalyyttisten systeemien avulla, ja jotka ovat plastisia ja rikkoontuvia tavallisessa lämpötilassa, koska ne ovat kiteisiä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saaduista tuotteista tehdyillä vulkanointimattomassa tilassa olevilla seoksilla on, suuren trans-1,4-pitoisuutensa takia, sellaisia ominaisuuksia kuten parantunut raakakestävyys ("green strength"), hyvin korkeat murtumisvoima ja -pituus, parempi mittapysyvyys.

Nämä seokset, joilla on parantuneet ominaisuudet, ovat siis soveliaita saamaan aikaan parempia kumeja, joita voidaan käyttää erikoisesti ulkorenkaita valmistettaessa.

Seuraavat esimerkit on annettu keksinnön kuvaamiseksi.

Esimerkki 1

Butadieeni-styreeni-kopolymerisaatio n-butyylilitium-sinamoni-barium-trietyylialumiinin avulla
kokatalysaattorin valmistaminen

Sinamoni-barium-kompleksin ollessa tolueeniin liukeneva, on ollut mahdollista tutkia jokaisen kokatalysaattorin osan ominaisvaikutusta, suhde Ba/Al ei ole määritetty reaktio-oloihin liukenevuuden takia.

Sinamoni-barium-kompleksi valmistetaan 250 cm^3 Steinie-pullossa, puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, liuottaen 0,1 moolia sinamonia (difenyyl-1,6-pentadieni-1,4-oni-3) 50 cm^3 :iin tetrahydrofuraania, jossa on suspensiona 1,5 g hienoksi jauhettua bariummetallia. Kun on sekoitettu noin 20 tuntia seosta huoneen lämpötilassa, saadaan punainen liuos, joka suodatetaan. Haihdutetaan tämä liuos tyhjöissä. Tulokseksi saatu ruskeanpunainen sakka liuotetaan kahden pesun jälkeen heptaanin tolueenin avulla, yhä puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, siten että saadaan 0,025-moolinen bariumliuos.

Kopolymerointi

Kaksi kokeellista kopolymerointisarjaa suoritetaan lisäten 250 cm^3 Steinie-pulloihin katalyyttisenä systeeminä:

- vaihtelevat määrät $0-200 \cdot 10^{-6}$ moolia trietyylialumiinia.
- $50 \cdot 10^{-6}$ moolia aktiivista n-butyylilitiumia, kuten ylempänä on määritetty.

Ensimmäisessä sarjassa ei ole käytetty mitään bariumyhdistettä. Jokaiseen toisen sarjan pulloon on lisätty $50 \cdot 10^{-6}$ moolia sinamonibariumia.

Kopolymerointi suoritetaan pullossa sykloheksaanin ($123 \text{ g } 250 \text{ cm}^3$:in Steinie-pulloa kohti) ja 9,225 g butadieeniä ja 3,075 g styreeniä kanssa.

Reaktiopullot sijoitetaan lämpöhauteeseen 70°C :een, jossa niitä sekoitetaan vaihtelevia aikoja, jotta saataisiin näytteet, jotka vastaavat kasvavia muuttumisprosenttimääriä.

Taulukoissa IA ja IB annetaan saadut tulokset 50 % muuttumisasteessa.

Ensimmäinen sarja ($[\text{Ba}] = Q$)

Taulukko I A

Moolia Al-trietyyliä $\times 10^{-6}$ (Steinie-pulloa kohti)	Aika 50 % muutoksen saavuttamiseen	% trans-1,4	% 1,2	paino-% styreeniä kopolymeerissä	log. viskositeettiluku η
0	30 min.	53	8	2	2,6
100	< 30 min.	54	8	2	1,2
200	< 30 min.	54	8	2	0,9

Toinen sarja ($[\text{Ba}] = 50 \cdot 10^{-6}$ moolia/pullo):

Taulukko I B

Moolia Al-trietyyliä $\times 10^{-6}$ (Steinie-pulloa kohti)	Aika 50 % muutoksen saavuttamiseen	% trans-1,4	% 1,2	paino-% styreeniä kopolymeerissä	log. viskositeettiluku η
0	300 min.	54	9	16	2,0
25	210 min.	62,5	6	12,5	1,6
50	150 min.	75	4	11,5	1,3
75	105 min.	80	3,5	9	1,1
100	90 min.	78	5,5	7,5	1,0
200	50 min.	76	6	5,5	0,9

Tarkasteltaessa näitä tuloksia, todetaan jokaisen lisätyn yhdisteen vaikutus saatujen kopolymeerien steeriseen rakenteeseen (% trans-1,4 ja % 1,2-pitoisuus) ja lisäksi reaktion kinetiikkaan, saatuun ominaisviskositeettiin ja styreenin liittymistapaan.

Mitä tulee vaikutukseen steeriseen rakenteeseen ja erikoisesti trans-1,4- ja 1,2-pitoisuuksiin, voidaan huomata, että luotettava vaikutus saadaan vain silloin, kun kaikki kolme katalyyttisen systeemin osaa ovat läsnä yhdessä reaktiossa; jos jokin on poissa, saadaan steerinen rakenne, joka on melko lähellä sitä, joka saadaan pelkän n-butyylilitiumin käytöllä.

Esimerkki 2

Butadieenin polymerisaatio n-butyylilitiumin ja "esimuodostetun"

kokatalyyttisen systeemin: bariumasetyyliasetonaatti-trialkyyli-
alumiini avulla

Kokatalysaattorin valmistus

Bariumasetyyliasetonaatti valmistetaan suoraan asetyyliasetonin ja barytin reagoiessa anhydriidissä metanolissa.

Valmistettu tuote on liukenematon hiilivetyihin. Liukeneva lisäkatalyyttinen systeemi saadaan sekoittaen, puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, 15 min. ajan huoneen lämpötilassa, bariumasetyyliasetonaattia ja trialkyyli-alumiinia hiilivetyliuottimen läsnäollessa.

Valmistetaan kolme systeemiä:

Systeemi A: 5,32 millimoolia bariumasetyyliasetonaattia on suspendoitu 170 g normaalia heptaania, lisätään 23,4 millimoolia kaupallista trietyylialumiinia, jonka pitoisuus on 0,92-M. Sekoituksen jälkeen saadaan kirkas liuos, jonka barium-pitoisuus on $2,9 \cdot 10^{-2}$ -M ja alumiini-pitoisuus $11,3 \cdot 10^{-2}$ -M.

Systeemi B: 5,85 millimooliin bariumasetyyliasetonaattia, joka on suspendoitu 170 g tolueenia, lisätään 26,3 millimoolia kaupallista trietyylialumiinia, 0,92-M. Sekoituksen jälkeen saadaan kirkas liuos, jonka barium-pitoisuus on $3,2 \cdot 10^{-2}$ -M ja alumiinipitoisuus $11,6 \cdot 10^{-2}$ -M.

Systeemi C: 5,58 millimooliin bariumasetyyliasetonaattia, joka on suspendoitu 170 g heptaania, on lisätty 25,1 millimoolia kaupallista tri-isobutyylialumiinia, 0,79-M. Sekoituksen jälkeen saadaan kirkas liuos, jonka barium-pitoisuus on $2,4 \cdot 10^{-2}$ -M ja alumiini-pitoisuus $11,8 \cdot 10^{-2}$ -M.

Polymerisaatio

Näitä kolmea lisäkatalyyttistä yhdistettä käytetään yhdessä normaalin butyylilitiumin kanssa butadieenin polymeroimiseen heptaaniliuoksessa (ensimmäinen koesarja) tai tolueeniliuoksessa (toinen koesarja).

Nämä koesarjat pannaan 250 cm³ Steinie-pulloihin, jotka on suljettu kumisulkimella, jonka läpi lisätään eri aineet, jotka ovat tarpeellisia polymeroinnissa. Näihin pulloihin lisätään puhdistetussa typpi-atmosfäärissä (noin 1 bar) 123 g liuotinta (heptaania tai tolueenia), sitten 12,3 g butadieeniä, sitten jokin edellä mainituista lisäkatalyyttisistä systeemeistä ja lopuksi n-butyylililitium. Pullot sijoitetaan lämpöhauteeseen 60°C:een, jossa niitä sekoitetaan kolme tuntia.

Kolmen tunnin kuluttua polymerisaatio pysäytetään lisäämällä jokaiseen astiaan 0,25 cm³ metanoliliuosta tolueenissa, jonka pitoisuus on 60 g/l. Samoin lisätään fenolista antihapetinta (Agerite Geltrol, valmistaja Societe Vanderbilt) (2 cm³ liuosta, jonka pitoisuus on 246 g/l).

Polymeerit otetaan sitten talteen koaguloimalla metanoli-asetoniseoksella ja kuivataan alipaineessa uunissa (80°C - 0,2 bar- 15 tuntia).

Näin saaduista näytteistä määritetään butadieenin muuttumisaste saaduksi polybutadieeniksi, ominaisviskositeetit määritettynä 25°C:ssa tolueeniliuoksessa 1 g/l ja steeriset rakennemuodot.

Saadut tulokset on koottu taulukoihin IIA ja IIB:

Ensimmäinen sarja (heptaaniliuotin)

Taulukko II A

Kokatalyyttinen systeemi	aktiivinen initiaattori n-BuLi* (x 10 ⁻⁶ moolia)	Konver- sio/%	log. viskosi- teetti- luku η	% trans- 1,4	% 1,2
(Vertailupolymeeri)	50	100	2,4	51	8
(A) { 42.10 ⁻⁶ moolia Ba	66	54	1,6	77	4
164.10 ⁻⁶ moolia Al	85	61	1,5	83	3
(B) { 45.10 ⁻⁶ moolia Ba	41	59	1,8	73	4
163.10 ⁻⁶ moolia Al	77	71	1,6	82	4
(C) { 34.10 ⁻⁶ moolia Ba	45	56	1,7	73	4
167.10 ⁻⁶ moolia Al	81	70	1,5	83	3

* Esitettyjen määrien, laskettu aktiivisina, lisäksi lisätään ylimääräiset annokset n-BuLi, jotka on tarkoitettu hävittämään reaktio-oloista jääneet epäpuhtaudet.

Toinen sarja (tolueeniliuotin)Taulukko II B

Kokatalyyttinen systeemi	aktiivinen initiaattori n-BuLi * ($\times 10^{-6}$ moolia)	konver- sio/%	log. viskosi- teetti- luku η	% trans- 1,4	% 1,2
(Vertailupolymeeri)	50	100	2,5	51	12
(A) { 42.10 ⁻⁶ moolia Ba	28	24	0,8	74	5
{ 164.10 ⁻⁶ moolia Al	66	78	1,3	72	5
(B) { 45.10 ⁻⁶ moolia Ba	50	58	1,0	72	5
{ 163.10 ⁻⁶ moolia Al	77	83	1,1	70	5
(C) { 34.10 ⁻⁶ moolia Ba	50	40	1,0	76	5
{ 167.10 ⁻⁶ moolia Al	36	70	1,2	78	5

* Esitettyjen määrien, laskettu aktiivisina, lisäksi lisätään ylimääräiset annokset n-BuLi tarkoituksena hävittää reaktio-olojen epäpuhtaudet.

Esimerkki 3

Butadieenin polymerisaatio n-butyylilitiumin ja "esimuodostetun"

Kokatalyyttisen systeemin: bariumdibentsyylimetaani-trietyyli-
alumiinin avulla

Kokatalysaattorin valmistus

Dibentsyylimetaanibariumkelaatti valmistetaan suoraan dibentsyylimetaanista ja baryytistä anhydridisessä metanolissa.

Valmistettu tuote on hiilivetyihin liukenematon. kokatalyyttinen systeemi valmistetaan sekoittaen, puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, suspensiona 123 g heptaania, 5,2 millimoolia dibentsyylimetaanibariumia ja 26 millimoolia kaupallista trietyyli-alumiinia, 0,84-M. Tämä seos lämmitetään 60°C:een 1/2 tunnin aikana sekoittaen, jotta kelaatti liukenisi. Saadaan keltainen liuos, joka pysyy kirkkaana huoneen lämpötilaan alentamisen jälkeen. Sen pitoisuus on bariumin suhteen $3,10^{-2}$ -M ja alumiinin suhteen $15,10^{-2}$ -M.

Polymerointi

Tätä kokatalyyttistä yhdistettä käytetään yhdessä normaalin butyyllilitiumin kanssa butadieenin polymerisoimiseksi heptaaniliuoksessa.

Polymerisaatio-olot ovat samat kuin edellä (250 cm³ Steinie-pullo, 123 g heptaania ja 12,3 g butadieeniä, 3 tuntia, 60°C).

Saadut tuloksetTaulukko III

Kokatalyyttinen systeemi	akt. n-BuLi	konver- sio/%	log. viskosi- teetti- luku η	% trans 1,4	% 1,2
$\left\{ \begin{array}{l} 20 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Ba} \\ 100 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Al} \end{array} \right.$	$12 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	55	2,0	77	2,9
-	$20 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	65	1,9	81	2,6
-	$28 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	70	1,9	82	3,0
$\left\{ \begin{array}{l} 40 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Ba} \\ 200 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Al} \end{array} \right.$	$40 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	63	1,2	86	2,0
$\left\{ \begin{array}{l} 60 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Ba} \\ 300 \cdot 10^{-6} \text{ moolia Al} \end{array} \right.$	$23 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	47	1,2	78	2,6
-	$36 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	51	1,1	87	2,3
-	$59 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	61	1,1	90	2,4
-	$75 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	65	1,1	90	2,7
-	$122 \cdot 10^{-6} \text{ moolia}$	74	0,9	31	4,2

Esimerkki 4

Butadieenin ja styreenin kopolymerisaatio n-butyylilitiumin ja esi-
merkin 3 mukaisen "esivalmistetun" kokatalyyttisen systeemin avulla
 Käytetään samaa kokatalyyttistä yhdistettä dibentsyyylimetaaniba-
 riumtrietyylialumiinia.

Kopolymerointi suoritetaan 250 cm³ Steinie-pulloissa kuten edellä
 samoissa koeoloissa.

Jokaiseen reaktiopulloon lisätään:

- 123 g heptaania
- 12,3 g monomeereja: 9,225 g butadieeniä ja 3,075 g styreeniä (eli 25 %
annoksesta)
- $65 \cdot 10^{-6}$ moolia aktiivista n-BuLi
- $60 \cdot 10^{-6}$ moolia kokatalyyttistä kompleksia laskettuna bariumina (siis
jossa on $300 \cdot 10^{-6}$ moolia Al).

80°C:ssa saadut tulokset reaktion kestoajan funktiona ovat seuraavat:

Taulukko IV

Aika	Konversio %	paino-% styreeniä kopolymeerissä	Polybutadieeniosan steerinen rakenne	
			% trans 1,4	% 1,2
25 min	28	9	86	4
60 min	56	10	86	4
120 min	71	13	85	4
180 min	84	15	86	4
18 tuntia	94	21	86	4

Lopullinen kopolymeeri, joka saattiin 18 tunnissa, omasi ominaisviskositeetin 1,1.

Esimerkki 5

Butadieeni-styreenin kopolymerointi systeemin n-butyylilitium-barium-nonyylifenolaatti-trietyylialumiinin tai -dietyylisinkin avulla
Kokatalyysaattorin valmistus

Bariumnonyylifenolaatti valmistetaan saattamalla kontaktiin nonyyli-fenolia (0,02 moolia) ja baryyttiä ($0,01 \text{ moolia Ba(OH)}_2$) 100 cm^3 tolueenia läsnäollessa. Seosta sekoitetaan kuumassa ($60 - 80^\circ\text{C}$) kunnes baryytti on täydellisesti hävinnyt. Noin puolet liuottimesta haihdutetaan tyhjässä siten, että kaikki muodostunut ves poistuu ja täydennetään sitten 100 cm^3 :iin konsentroitua liuos uuden tolueenin avulla. Täten saadaan anhydriidisen bariumin nonyylifenaattiliuos tolueenissa, jonka pitoisuus on noin M/10.

Kopolymerisointi

Kopolymerisoidaan butadieeniä ja styreeniä 250 cm^3 Steinie-pulloissa, joihin on lisätty:

- Heptaania 123 g
- Butadieeniä $9,225 \text{ g}$
- Styreeniä $3,075 \text{ g}$
- n-butyylilitiumia $50,10^{-6} \text{ moolia}$ (laskettuna aktiivisena tuotteena)
- bariumnonyylifenolaattia $50,10^{-6} \text{ moolia}$

Katalyyttisen systeemin täydentämiseksi lisätään:

- joko $100,10^{-6} \text{ moolia trietyylialumiinia}$
- tai $100,10^{-6} \text{ moolia dietyylisinkkiä}$

Vertailukokeessa ei lisätä kumpaakaan näistä yhdisteistä.

Kopolymerisaatio suoritetaan 70°C:ssa vaihtelevissa ajoissa, jotka on määritelty taulukossa V, jossa on esitetty saadut tulokset.

Taulukko V

	Aika, min.	Konversio/%	paino-% styreeniä kopolymerissä	% trans	% 1,2
[Al] = [Zn] = 0	45				
	60	45	13	52	11
	90				
	120	58	16	53	10
	180				
[Al] = 100 μ - moolia	45				
	60	46	9	71	5
	90				
	120				
	180	72	12	72	4
[Zn] = 100 μ - moolia	45	37	8	75	5
	60				
	90	59	8	75	4
	120				
	180	72	13	77	4

Esimerkki 6

Butadieeni-styreenin kopolymerisaatio ja kopolymerit, joilla on kaksi erilaisen steerisen rakenteen omaavaa ominaisosaa

Tämä kopolymeri saadaan lisäämällä polymerisaation kuluessa jokin katalyyttisen systeemin kolmesta osa-aineesta, trietyylialumiinia olosuhteiden mukaan, normaalin butyyllilitiumin ja bariumyhdisteen ollessa lisätty yhdessä heti reaktion alussa.

250 cm³ Steinie-pulloihin, yhä puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, lisätään 123 g heptaania, 9,225 g butadieeniä, 3,075 g styreeniä, 50·10⁻⁶ moolia aktiivista n-butyylilitiumia, 50·10⁻⁶ moolia bariumnonyylifenolaattia, joka on valmistettu kuten edellisessä esimerkissä. Annetaan kopolymerisoi-
tua puolentoista tunnin ajan 70°C:ssa.

Saavutettu konversio on 54 %. Kopolymeeri sisältää 16 % styreeniä ja sillä on seuraava steerinen rakenne: 53 % trans-1,4 ja 10 % 1,2 (polybutadieeniosassaan).

Sitten lisätään $100,10^{-6}$ moolia trietyylialumiinia pulloa kohti, annetaan sitten kopolymerisaation jatkua 70°C :ssa puolentoista tunnin ajan. Lopullinen kopolymeeri sisältää 14 % styreeniä. Lisäksi, keskimäärin 61 % butadieeniketjuista on liittynyt 1,4-trans-muodoiksi ja 8 % 1,2-muodoiksi. Koko muuttumisaste on 76 %.

Tämä merkitsee, että tulokseksi saatu kopolymeeri sisältää kaksi osaa - ensimmäisen, joka edustaa 71 % koko kopolymeeristä, sisältää toisaalta 16 % styreeniä ja 53 % trans-1,4-muodostumia, toisaalta 10 % 1,2-muodostumia polybutadieenisen osan steerisistä rakenteesta.

- toisen, joka edustaa 29 % koko kopolymeeristä, sisältää toisaalta 9 % styreeniä ja toisaalta 79 % trans-1,4- ja 4 % 1,2-muodostumia polybutadieenisestä osasta.

Esimerkki 7

Butadieenin polymerisaatio n-butyylilitiumin ja "esimuodostetun"

kokatalyyttisen systeemin: bariumalkoholaatti-kloorattu tai ei-

kloorattu orgaaninen alumiini, avulla

Kokatalysaattorin valmistus

Erilaisia bariumalkoholaatteja ja erilaisia orgaanisia alumiiniyhdisteitä käytetään muodostamaan erilaisia kokatalyyttisiä systeemejä seuraavissa yleisissä oloissa:

Lisätään noin 2 g bariumalkoholaattia 250 cm³ Steiniepulloihin puhdistetussa typpi-atmosfäärissä. Lisätään 100 cm³ heptaania, sitten seuraavassa taulukossa annettu määrä alkyyl- tai kloorialkyylialumiinia. Pullot asetetaan sitten lämpöhauteeseen 60°C :een, jossa niitä sekoitetaan kuuden tunnin ajan. Mahdollisesti liukenemattomaksi jäänyt bariumalkoholaatti suodatetaan puhdistetussa typpi-atmosfäärissä ja määritetään liuoksessa oleva barium.

Taulukossa VII A esite jokaista käytettyä alkoholaattia ja orgaanista alumiinia varten lisätyt tuotemäärät (per 100 cm³ heptaania), bariumin määrä (mooli/t), joka on saatu liuotuksen ja suodatuksen jälkeen, samoin kuin liuenneen bariumin saanto verrattuna lisättyyn bariumalkoholaattimäärään ja täten valmistetun kokatalyyttisen systeemin koodi.

Taulukko VII A

Barium alkoho- laatti	Orgaaninen alumiini	Moolia bariumal- koholaat- tia	Gramma- atomia alumiinia	Ba-alko- holaatin lopullinen pitoisuus mooli/l	Saan- to %	Koodi
Barium- metano- laatti	Trietyyli- alumiini	8,6 · 10 ⁻³	25,8 · 10 ⁻³	7,4 · 10 ⁻²	86	A
		9,05 · 10 ⁻³	18,1 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻²	49,3	B
		9,5 · 10 ⁻³	9,5 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻²	15,9	C
	tri-isobu- tyylialu- miini	7,3 · 10 ⁻³	21,8 · 10 ⁻³	1,9 · 10 ⁻²	26	B
		8,0 · 10 ⁻³	16,0 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ⁻²	20	E
		9,9 · 10 ⁻³	8,9 · 10 ⁻³	0,75 · 10 ⁻²	8,4	F
Barium- etano- laatti	trietyyli- alumiini	8,8 · 10 ⁻³	26,3 · 10 ⁻³	2,9 · 10 ⁻²	32,8	G
		9,15 · 10 ⁻³	18,3 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻²	16,4	H
		9,5 · 10 ⁻³	9,5 · 10 ⁻³	0,5 · 10 ⁻²	5,2	I
	etyylialu- miini-seskvi- kloridi	8,0 · 10 ⁻³	24,0 · 10 ⁻³	2,3 · 10 ⁻²	28,7	J
		8,6 · 10 ⁻³	17,2 · 10 ⁻³	1,15 · 10 ⁻²	13,4	K
		9,2 · 10 ⁻³	9,2 · 10 ⁻³	0,3 · 10 ⁻²	3,3	L
Barium- tert- butano- laatti	trietyyli- alumiini	9,1 · 10 ⁻³	27,2 · 10 ⁻³	6,2 · 10 ⁻²	68,2	M
		9,3 · 10 ⁻³	18,6 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻²	59,2	N
	etyylialu- miini-seskvi- kloridi	8,3 · 10 ⁻³	25,0 · 10 ⁻³	1,85 · 10 ⁻²	22,2	O
		8,3 · 10 ⁻³	17,6 · 10 ⁻³	2,6 · 10 ⁻²	29,6	P
	tri-isobuty- lialumiini	7,9 · 10 ⁻³	23,7 · 10 ⁻³	4,85 · 10 ⁻²	61,5	Q
		8,5 · 10 ⁻³	17,0 · 10 ⁻³	3,95 · 10 ⁻²	46,5	R
	etyylialumi- nidikloridi	8,05 · 10 ⁻³	24,2 · 10 ⁻³	3,67 · 10 ⁻²	45,6	S
		8,6 · 10 ⁻³	17,2 · 10 ⁻³	0,35 · 10 ⁻²	4	T

Polymerisaatiot

Näiden kokatalyyttisten systeemien avulla polymerisoidaan buta-
dieeniä seuraavissa oloissa:

Lisätään 250 cm³ Steinie-pulloon:

- heptaania 123 g
- butadieeniä 12,3 g
- lisäkokatalyyttistä systeemiä 50,10⁻⁶ moolia bariumina
- aktiivista n-butyylilitiumia: seuraavassa taulukossa määritetty määrä.

Polymerointireaktio suoritetaan sekoittaen 14 tunnin ajan 70°C:ssa.

Eri lisäkatalyyttisillä systeemeillä saadut tulokset on esitetty taulukossa VII B:

Taulukko VII B

Kokatalyyttinen systeemi	moolia aktii- vistä Bu Li $\times 10^{-6}$	Konver- sio/%	log. viskosi- teetti- luku η	% 1,4-trans	% 1,2
A (metanolaatti - Et ₃ Al)	127	93	1,41	86	3
B (- -)	99	99,5	1,43	85	3
D (metanolaatti - iso-Bu ₃ Al)	56,5	97,5	0,72	88	3
G (etanolaatti - Et ₃ Al)	56,5	73	1,66	79	3
M (tert-butanolaatti-Et ₃ Al)	103,5	94,5	1,65	83	3
N (- -)	56,5	97,5	2,15	85	4
O (tert-butanolaatti- Et ₃ Cl ₃ Al ₂)	80	94	0,61	87	2
P (- -)	33	98	0,91	85	3
Q (tert-butanolaatti-iso- Bu ₃ Al)	141	100	1,28	81	3
R - -)	80	98	1,90	78	5

Esimerkki 8

Butadieenin polymerisaatio n-butyylilitiumin ja "esimuodostetun"

kokatalyyttisen systeemin: strontiumalkoholaatti- kloorattu tai

ei-kloorattu orgaaninen alumiiniyhdiste, avulla.

Kokatalyyttisen systeemin valmistus

Samat olosuhteet kuin edellisessä esimerkissä (paitsi sekoitus 7 tunnin ajan 70°C:ssa 6 tunnin ja 60°C sijasta).

Ilmoitetut määrät vastaavat samoin 100 cm³ heptaania.

Stronti- umalko- holaatti	Orgaaninen alumiini- yhdiste	Moolia strontium- alkoholaat- tia	gramma- atomia alumiini	Sr-alkoho- laatin lo- pullinen pitoisuus	Saan- to %	Koodi.
	trietyyli- alumiini	$6 \cdot 10^{-3}$	$25,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	31,4	U
Strontium- metanolaatti	dietyylialu- miinikloridi	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$24,5 \cdot 10^{-3}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	11,6	V
Sr-eta- nolaatti	etyylialumi- niseskvikloridi	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$23,4 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	13,5	W

Polymerisaatio

Samat olot kuin edellisessä esimerkissä, paitsi:

- polymerisaatio 6 tunnin ajan 70°C :ssa ja $50,10^{-6}$ moolia strontiumalkoholaattia pulloa kohti.

Taulukko VIII B

Katalyyttinen systeemi	Moolia akt. BuLi $\times 10^{-6}$	Konver-sio /%	log. viskositeettiluku η	% 1,4-trans	% 1,2
U (metanolaatti- Et_3Al)	23,5	94	0,76	80	5
	42,3	99	0,81	82	4
	61,1	100	0,83	81	4
	94	100	0,82	81	5

Esimerkki 9

Butadieenin polymerisaatio n-butyylilitiumin ja "esimuodostetun"

kokatalyyttisen systeemin avulla, joka on bariumhydridi-kloorattu tai ei-kloorattu orgaaninen alumiiniyhdiste

Kokatalyyttisen systeemin valmistus

Esimerkin 7 mukaiset valmistusolot (6 tuntia, 60°C), korvataan 2 g bariumalkoholaattia 3 g:lla bariumhydridillä.

Valmistetaan kaksi sarjaa kokatalyyttistä systeemiä, toinen heptaanissa (100 cm^3 /Steinie-pullo), toinen tolueenissa (20 cm^3 pullo).

Taulukoissa IX A ja IX B löydetään jokaiselle sarjalle, Steinie-pulloa kohti lisätyt tuotteet, lopullinen barium-määrä liuoksessa suodatuksen jälkeen, samoin kuin bariumin saanto kuten aikaisemminkin ja valmisteen koodi.

Taulukko IX A

Valmistus heptaanissa (100 cm^3 /Steinie-pullo)

Orgaaninen alumiiniyhdiste	gramma-atomia alumiinia	moolia H_2Ba	H_2Ba lopullinen pitoisuus, mooli/l	Saanto, %	Koodi
Et_3Al	$20,7 \cdot 10^{-3}$	$20,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	9	I
	$53,6 \cdot 10^{-3}$	$26,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	12	II
	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$19,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	12	III
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	$24,9 \cdot 10^{-3}$	$24,9 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \cdot 10^{-2}$	1,2	IV
	$53,2 \cdot 10^{-3}$	$26,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	24	V
	$78,3 \cdot 10^{-3}$	$26,1 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	43	VI
EtCl_2Al	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$0,06 \cdot 10^{-2}$	0,3	VII
	$46,4 \cdot 10^{-3}$	$23,2 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	0,6	VIII
	$90,3 \cdot 10^{-3}$	$30,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	IX
Et_2ClAl	$20,2 \cdot 10^{-3}$	$20,2 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	0,9	X
	$30,4 \cdot 10^{-3}$	$15,2 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-2}$	1,4	XI
	$43,2 \cdot 10^{-3}$	$14,4 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	5,8	XII

Taulukko IX BValmistus tolueenissa (20 cm^3 /Steinie-pullo)

Orgaaninen alumiiniyh- diste	gramma- atomia alumiinia	moolia H_2Ba	H_2Ba lo- pullinen pitoisuus, moolia/l	Saanto %	Koodi
Et_3Al	$21,0 \cdot 10^{-3}$	$21,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	11,5	XIII
	$43,4 \cdot 10^{-3}$	$21,7 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	15,8	XIV
	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$19,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	15,1	XV
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$17,3 \cdot 10^{-3}$	$18,6 \cdot 10^{-2}$	39	XVI
	$41,8 \cdot 10^{-3}$	$20,9 \cdot 10^{-3}$	$21,3 \cdot 10^{-2}$	61	XVII
	$56,1 \cdot 10^{-3}$	$18,7 \cdot 10^{-3}$	$22,7 \cdot 10^{-2}$	89	XVIII
EtCl_2Al	$19,9 \cdot 10^{-3}$	$19,9 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-2}$	17	XIX
	$25,8 \cdot 10^{-3}$	$17,9 \cdot 10^{-3}$	$19,4 \cdot 10^{-2}$	49,5	XX
	$51,6 \cdot 10^{-3}$	$17,2 \cdot 10^{-3}$	$21,7 \cdot 10^{-2}$	70,5	XXI
Et_2ClAl	$21,0 \cdot 10^{-3}$	$21,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2	XXII
	$35,8 \cdot 10^{-3}$	$17,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,8	XXIII
	$55,2 \cdot 10^{-3}$	$18,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	4,1	XXIV

Polymeriseinti

Samat olot kuin esimerkissä 7:

- polymerisaatio 70°C :ssa 24 tunnin ajan heptaanissa
- BaH_2 -määrä/ 250 cm^3 reaktiopullo: $50,10^{-6}$ moolia.

Saadut tulokset käytettyjen n-butyylilitium-määrien funktiona on esitetty taulukossa IX C:

Taulukko IX C

Orgaaninen alumiiniyhdiste	Kokatalyyttisen systeemin tunnus	Moolia akt. BuLi $\times 10^{-6}$	Konversio/%	log. viskositeettiluku η	% 1,4-trans	% 1,2
Et_3Al	I	418	84	0,72	90	3
	II	836	100	0,48	86	3
	III	1 265	100	0,34	86	3
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	V	1 522	100	0,57	85	3
	VI	1 458	100	0,57	84	4
Et_3Al	XIII	340	100	0,71	88	2,4
	XIV	654	100	0,50	89	2,8
	XV	1 064	100	0,39	84	4
$\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	XVI	556	100	1,07	87	3
	XVII	610	97	0,91	78	3,7
	XVIII	740	83	0,74	86	2,7
EtCl_2Al	XIX	540	92	1,15	70	5
	XX	497	100	1,14	71	5

Esimerkki 10

Butadieenin polymerisaatio systeemin n-butyylilitium-bariumnaftenaattidietyylisinkki avulla

Katalysaattorin valmistus

Bariumnaftenaatti, joka on valmistettu lähtien kaupallisesta naftteenihaposta neutralisoimalla soodalla vedessä ja saostamalla bariumkloridilla, on tolueeniin liukeneva suola. Käytetään bariumnaftenaattiliuosta 0,113 moolia/litra bariumia tolueenissa.

Polymerisaatio

Butadieeni polymerisoidaan samoissa oloissa kuin aikaisemmin 250 cm³ Steinie-pulloissa, 12,3 g butadieeniä 123 g kohti heptaania, lisänä $50,10^{-6}$ moolia bariumnaftenaattia ja $50,10^{-6}$ moolia aktiivista n-butyylilitiumia pulloa kohti, 6 tunnin ajan 70°C:ssa.

Tulokset, lisätyn sinkkidietyyliäärän funktiona, on esitetty taulukossa X.

Taulukko X

Moolia dietyylisinkkiä $\times 10^{-6}$	Konver- sio/%	log. viskositeet- tiluku η	% 1,4-trans	% 1,2
100	54	1,72	77	5
200	57	1,45	79	5

Esimerkki 11

Isopreenin polymerisaatio systeemin n-butyylilitium- bariumnonyyli-
fenolaatti-trietyylialumiini tai -dietyylisinkki, avulla

Bariumnonyylifenaattiliuos toluenissa on valmistettu kuten esi-
merkissä 5.

Isopreeni (12,3 g) polymerisoidaan 250 cm³ Steinie-pulloissa
heptaanissa (123 g) 6 tunnin ajan 70°C:ssa, reaktiopulloa kohti:

- 50,10⁻⁶ moolia aktiivista n-BuLi
- tai 50,10⁻⁶ moolia bariumnonyylifenaattia
- 0, 100 tai 200,10⁻⁶ moolia trietyylialumiinia tai dietyylisinkkiä.

Taulukossa XI verrataan näiden eri lisäaineiden yhdistelmän
vaikutusta.

Taulukko XI

Moolia Et ₃ Al tai Et ₂ Zn $\times 10^{-6}$	Moolia Ba $\times 10^{-6}$	Konver- sio/%	log. viskositeet- tiluku η	% 1,4-trans	% 3,4
0	0	100	1,54	18	8
0	50	84,5	1,19	14	10
100 Et ₃ Al	0	100	1,15	22	6
100 Et ₃ Al	50	93,5	1,06	35	8
200 Et ₃ Al	0	100	0,83	21	6
200 Et ₃ Al	50	97,5	0,74	40	8
100 Et ₂ Zn	0	100	1,35	21	7
100 Et ₂ Zn	50	96,5	1,05	25	7
200 Et ₂ Zn	0	100	1,21	23	6
200 Et ₂ Zn	50	93,5	0,87	25	7

Esimerkki 12

Isopreeni-styreenin kopolymerisointi saman systeemin avulla kuin esimerkissä 11.

Toimitaan samoissa polymerisaatio-oloissa 250 cm³ Steinie-pulloissa, heptaanissa (123 g) lisänä 9,24 g isopreeniä ja 3,08 g styreeniä (25 % suhteessa isopreeniin). Kopolymerisoidaan 2 tunnin ajan 70°C:ssa 50,10⁻⁶ moolia aktiivista n-BuLi läsnäollessa.

Taulukko XII

Moolia Et ₃ Al tai Et ₂ Zn x 10 ⁻⁶	Moolia Ba x 10 ⁻⁶	Konver- sio/%	log. viskosi- teettiluku η	% styree- niä	% 1,4-trans	% 3,4
0	50	57	0,96	18	13	12
100 Et ₃ Al	-	33	0,63	17	24	7
200 Et ₃ Al	-	70	0,71	15	38	9
100 Et ₂ Zn	-	73	0,87	17	26	7
200 Et ₂ Zn	-	73	0,80	17	25	8

Esimerkki 13

Butadieeni-vinyylitolueenin kopolymerisaatio systeemin n-butyylili-
tiumbariumnonyylifenolaatti-trietyylialumiini avulla

Kopolymerisoidaan 250 cm³ pulloissa:

- 9,24 g butadieeniä
 - 3,08 g vinyylitolueenia (kaupallinen seos, jossa on 2/3 metametyylisty-
reeniä ja 1/3 parametyylistyreeniä)
 - 123 g heptania
 - 50,10⁻⁶ moolia aktiivista n-BuLi
 - 50,10⁻⁶ moolia bariumnonyylifenaattia
 - 200,10⁻⁶ moolia trietyylialumiinia
- 3 tunnin ajan 70°C:ssa.

Saadut tulokset ovat seuraavat:

- saatu muutosaste: 64 %
- η = 0,97
- 9 % vinyylitolueenia läsnä kopolymeerissä
- 82 % trans-1,4-ketjuja ja 3 % 1,2-ketjuja polybutadieenifaasissa.

Esimerkki 14

Butadieeni-tertiobutyylistyreenin kopolymerisaatio saman systeemin
avulla kuin esimerkissä 13

250 cm³ Steinie-pulloa kohti lisätään:

- 9,24 g butadieeniä
- 3,08 g terciobutyylistyreeniä (95 % para- 5 % orto)

- 123 g heptaania
 - $50,10^{-6}$ moolia n-BuLi, aktiivista
 - $50,10^{-6}$ moolia bariumnonyylifenolaattia
 - $200,10^{-6}$ moolia trietyylialumiinia
- kopolymerisoidaan 5,5 tunnin ajan 70°C :ssa.

Saadut tulokset ovat seuraavat:

- $\eta = 1,12$
- 7 % tertiobutyylistyreeniä läsnä kopolymerissä
- 85 % trans-1,4-ketjuja ja 3 % 1,2-ketjuja

Esimerkki 15

Kumia varten tarkoitetun seoksen mekaaniset ominaisuudet, jolla on perustana butadieenistyreenikopolymeeri, jolla on suuri trans-1,4-pitoisuus ja heikko 1,2-pitoisuus

1. Kopolymeerin valmistus

Käytetään samaa katalyyttistä systeemiä kuin esimerkissä 3 tai 4:

- n-butyylilitium
- esimuodostettu kokatalyyttinen systeemi bariumdibentsyylimetaani-trietyylialumiini.

Polymerisaatio suoritetaan 10 litran reaktorissa, puhdistetussa typpi-atmosfäärissä, jossa on:

- liuotin: heptaani: 5040 g
- monomeerit $\left\{ \begin{array}{l} \text{butadieeni: } 378 \text{ g} \\ \text{styreeni: } 126 \text{ g} \end{array} \right.$
- katalysaattori: n-butyylilitium, aktiivinen: $1,64,10^{-3}$ moolia
- lisäkatalyyttinen systeemi $\left\{ \begin{array}{l} \text{barium: } 1,64,10^{-3} \text{ moolia} \\ \text{aluminium: } 8,2,10^{-3} \text{ moolia} \end{array} \right.$

kahden tunnin ajan 80°C :ssa.

Konversio on 75 % ja saatu logaritminen viskositeettiluku 1,4.

Suoritetaan sitten kolmiketju-oksastus lisäten vielä aktiivisiin oloihin $1,64,10^{-3}$ moolia difenyylikarbonaattia, FR-patentin 2 053 786 mukaan. Annetaan reagoida 20 min. 80°C :ssa. Lisätään sitten metanolia reaktion pysäyttämiseksi samoin kuin antihapetinta (0,5 paino-% suhteessa kumiin) ja otetaan talteen elastomeeri (noin 380 g) poistamalla liuotin vesihöyryllä ja kuivattamalla tyhjössä.

Lopullinen viskositeetti oksastuksen jälkeen on muuttunut arvoon 1,9. Mooney-viskositeetti ($1+3$ 100°C :ssa) on siis 45.

Tuloksena olevalla kopolymeerillä on seuraava steerinen rakenne:

- 75 % trans-1,4 } butadieeniselle osalle
- 5 % 1,2 }

Yhdistetty styreenipitoisuus on 8 %.

2. Kumiseos

Käytetään alla kuvattua elastomeeriä valmistettaessa seuraavan kokoomuksen omaavaa seosta:

- elastomeeri	100
- steariinihappo	2
- ZnO	3
- Antihapetin (4010 NA)	1
- Musta HAF Philblack O	50
- Prosessiöljy Sundes 8125 (aromaattinen)	5
- santocure	1
- rikki	1,6

Valmistetaan sama seos kaupallisen butadieenistyyreenikopolymeerin (SBR 1500) kanssa vertailuksi. Näille vulkanoimattomille seosnäytteille suoritetaan voima-venymis-mittauksia (green-strength mittaus).

Saadut tulokset ovat seuraavat:

Taulukko XV A

		Vertailu SBR 1500	Koe SBR
Murtumisvenymä	(%)	380	1490
Murtumisvoima	(g/mm ²)	20	92
Maksimivoima	(g/mm ²)	36,5	105

Keksinnön mukaisen elastomeerin kanssa tehdyllä seoksella on parempi mekaaninen kestävyys kuin vertailuseoksella.

Kummatkin seokset vulkanoidaan sitten 60 min. ajan 144°C:ssa. Saadut mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa XV B.

Taulukko XV B

		Vertailu SBR 1500	SBR, keksinnön mukaan
100 % venymä kerroin	(kg/cm ²)	20	22,5
300 % venymäkerroin	(kg/cm ²)	95	110
Hysteresishäviö 60°C:ssa	(%)	32,8	24,7
Shore-kestävyys		68	70
Murtumisvenymä	(%)	665	500
Murtumisvoima	(kg/cm ²)	250	225

Voidaan todeta, että keksinnön mukaisella elastomeerillä, eli SBR:llä, jolla on korkea trans-1,4-pitoisuus ja heikko 1,2-pitoisuus, on kumin ominaisuudet ja vieläpä hyvän kumin, jos tarkastellaan saatujen hysteresishäviöiden tasoa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä butadieenin tai isopreenin homopolymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi keskenään tai styreenin kanssa homo- tai sekapolymeereiksi, joiden trans-1,4-sidosten määrä on suuri ja 1,2- tai 3,4-sidosten määrä on pieni, t u n n e t t u siitä, että monomeerit saatetaan reagoimaan katalyyttisen koostumuksen kanssa, joka koostuu litiumorgaanisesta initiaattorista ja kokatalysaattoriyhdisteestä, joka käsittää barium- tai strontiumyhdisteen ja Mendelejevin jaksottaisen järjestelmän ryhmän IIB metallin metalliorgaanisen yhdisteen, joka metalli on sinkki tai kadmium tai ryhmän IIIA metallin metalliorgaanisen yhdisteen, joka metalli on alumiini tai boori, ja että katalyyttistä koostumusta lisätään reaktiotilaan siten, että trans-1,4-sidosten määrä säädetään jatkuvasti arvoon

a) 45-95 %, jolloin 1,2-sidosten määrä on 3-12 %, kysymyksen ollessa polybutadieenistä ja butadieeniperustaisista kopolymeereistä,

b) 10-45 %, jolloin 3,4-sidosten määrä on 5-10 %, kysymyksen ollessa polyisopreenista ja isopreeniperustaisista kopolymeereistä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalysaattori muodostetaan ennakolta ja lisätään reaktiotilaan samalla kertaa kuin litiumorgaaninen initiaattori reaktion alussa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalysaattori muodostetaan ennakolta ja lisätään reaktiotilaan yhdellä kertaa tai erinä litiumorgaanisella yhdisteellä ennakolta initioidun reaktion kuluessa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokatalyyttisen systeemin komponentit lisätään reaktiotilaan

a) erikseen reaktion alussa yhdellä kertaa tai erinä samanaikaisesti kuin litiumorgaaninen initiaattori,

b) toinen toisensa jälkeen valinnanvaraisessa järjestyksessä litiumorgaanisella yhdisteellä ennakolta initioidun reaktion aikana,

c) yhdessä yhtenä tai useampina erinä litiumorgaanisella yhdisteellä ennakolta initioidun reaktion aikana.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että butadieeniä homopolymeroidaan tai sekapolymeroidaan styreenin kanssa sellaisen katalyyttisen koostumuksen läsnäollessa, joka koostuu n-butyylilitiumista, bariumfenolaatista ja trialkyylialumiinista.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukaisessa menetelmässä käytettävä katalyyttinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää litiumorgaanisen initiaattorin ja kokatalysaattorin, joka koostuu barium- tai strontiumyhdisteestä ja Mendelejevin jaksottaisen järjestelmän ryhmän IIB metallin metalliorgaanisesta yhdisteestä, joka metalli on sinkki tai kadmium tai ryhmän IIIA metallin metalliorgaanisesta yhdisteestä, joka metalli on alumiini tai boori, ja että katalysaattikoostumuksen komponentteja on läsnä sellaiset määrät, että suhteet ovat seuraavissa rajoissa

$$0,2 \leq \frac{\text{mol (R)}_3 \text{ MeIIIA tai (R)}_2 \text{ MeIIB}}{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}} \leq 10$$

sekä

$$0,25 \leq \frac{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}}{\text{mol Li}} \leq 5$$

edullisesti

$$0,5 \leq \frac{\text{mol (R)}_3 \text{ MeIIIA tai (R)}_2 \text{ MeIIB}}{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}} \leq 6$$

sekä

$$0,5 \leq \frac{\text{mol Ba- tai Sr-yhdistettä}}{\text{mol Li}} \leq 1,5$$

joissa yhtälöissä radikaalit R, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vetyatomia tai alkyyliryhmää, joka voi olla substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla, MeIIB on sinkki tai kadmium ja MeIIIA on alumiini tai boori.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyyttinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ryhmän IIB tai IIIA metallin metalliorgaaninen yhdiste on dialkyyli-sinkki tai -kadmium, alumiiniorgaaninen yhdiste, joka voi sisältää halogeenia, orgaaninen booriyhdiste tai dialkyyli-alumiinihydridi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen katalyyttinen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu ennakolta sekoittamalla keskenään eri komponentit, jotka on ennakolta liuotettu tai suspendoitu hiilivetyliuottimeen, joka on edullisesti sama liuotin, jota käytetään polymeroinnissa.

Patentkrav:

1. Förfarande för homopolymerisering av butadien eller isopren eller kopolymerisering med varandra eller med styren till homo- eller sampolymerer, vilka uppvisar en hög halt av trans-1,4-bindningar och en ringa halt av 1,2- eller 3,4-bindningar, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomererna omsätts med en katalytisk komposition, vilken består av en litiumorganisk initiator och en kokatalysatorförening omfattande en barium- eller strontiumförening och en metallorganisk förening av en metall från gruppen IIB i Mendelejevs periodiska system, vilken metall utgörs av zink eller kadmium, eller en metallorganisk förening av en metall från gruppen IIIA, vilken metall utgörs av aluminium eller bor, och att den katalytiska kompositionen sätts till reaktionsutrymmet sålunda, att halten av trans-1,4-bindningar kontinuerligt justeras till ett värde av

a) 45-95 %, varvid halten av 1,2-bindningar är 3-12 %, då det gäller polybutadien och kopolymerer på basis av butadien,

b) 10-45 %, varvid halten av 3,4-bindningar är 5-10 %, då det gäller polyisopren och kopolymerer på basis av isopren.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kokatalysatorn formas på förhand och sätts till reaktionsutrymmet på samma gång som den litiumorganiska initiatorn vid reaktionens början.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kokatalysatorn formas på förhand och sätts till reaktionsutrymmet på en gång eller i portioner under loppet av reaktionen, vilken på förhand initierats med litiumföreningen.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenterna i det kokatalytiska systemet sätts till reaktionsutrymmet

a) var och en för sig i början av reaktionen på en gång eller i portioner samtidigt med den litiumorganiska initiatorn,

b) efter varandra i godtycklig ordningsföljd under loppet av reaktionen, vilken på förhand initierats med den litiumorganiska föreningen,

c) tillsammans i en eller flera portioner under loppet av reaktionen, vilken på förhand initierats med den litiumorganiska initiatorn.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att butadien homopolymeriseras eller sampolymeriseras med styren i närvaro av en katalytisk komposition bestående av n-butyllitium, bariumfenolat och trialkylaluminium.

6. Katalytisk komposition till användning vid förfarandet enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en litiumorganisk initiator och en kokatalysator, som består av en barium- eller strontiumförening och en metallorganisk förening av en metall från gruppen IIB i Mendelejevs periodiska systemet, vilken metall utgörs av zink eller kadmium, eller en metallorganisk förening av en metall från gruppen IIIA, vilken metall utgörs av aluminium eller bor, och att komponenterna i katalysatorkompositionen föreligger i sådana mängder, att förhållandena ligger inom följande gränser

$$0,2 \leq \frac{\text{mol (R)}_3 \text{ MeIIIA eller (R)}_2 \text{ MeIIB}}{\text{mol Ba- eller Sr-förening}} \leq 10$$

samt

$$0,25 \leq \frac{\text{mol Ba- eller Sr-förening}}{\text{mol Li}} \leq 5$$

företrädesvis

$$0,5 \leq \frac{\text{mol (R)}_3 \text{ MeIIIA eller (R)}_2 \text{ MeIIB}}{\text{mol Ba- eller Sr-förening}} \leq 6$$

samt

$$0,5 \leq \frac{\text{mol Ba- eller Sr-förening}}{\text{mol Li}} \leq 1,5$$

i vilka ekvationer radikalerna R, vilka kan vara lika eller olika, betecknar en väteatom eller en alkylgrupp, vilken kan vara substituerad med en eller flera halogenatomer, MeIIB är zink eller kadmium och MeIIIA är aluminium eller bor.

7. Katalytisk komposition enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den metallorganiska föreningen av en metall från gruppen IIB eller IIIA utgörs av en dialkylzink eller -kadmium, en aluminiumorganisk förening, vilken kan innehålla halogen, en organisk borförening eller en dialkylaluminiumhydrid.

8. Katalytisk komposition enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den framställts på förhand genom att blanda med varandra de olika komponenterna, vilka upplösts eller suspenderats på förhand i ett kolvätelösningsmedel, vilket företrädesvis utgörs av samma lösningsmedel, vilket används vid polymeriseringen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 928 856.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 629 213 (C 08 d 3/08), 3 631 006 (C 08 d 3/06), 3 716 495 (C 08 f 1/28), 3 808 186 (C 08 d 1/14).