

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55814

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08. II. 1963 (P 100 708)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30. XI. 1968

83, 1/14
Kl. 39 ~~39~~

MKP C 08 d 1/14

UKD

Współtwórcy wynalazku: Giulio Natta, Lido Porri, Gianfranco Stoppa,
Antonio Carbonaro

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania liniowych polipentadienów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania liniowych polipentadienów.

We włoskim opisie patentowym nr 659282 opisano krystaliczny polipentadien 1—3 o syndiotaktycznej konfiguracji asymetrycznych atomów węgla i okresie identyczności wzdłuż osi łańcucha około 8,5 Å, oraz temperaturze topnienia powyżej 50°C.

Polimer ten jest zdolny do wulkanizacji, jednak produkt wulkanizacji nie wykazuje dobrych właściwości ze względu na wysoką temperaturę topnienia polimeru. Z tego względu pożądane było wytworzenie krystalicznego polipentadienu o niższej temperaturze topnienia, który nadawałby się lepiej do wulkanizacji.

Z pentadienu-1,3 otrzymano sposobem według wynalazku niespodziewanie nowy krystaliczny polimer posiadający głównie strukturę cis-1,4, podobnie jak wyżej podany polimer, ale w odróżnieniu od niego, posiadający izotaktyczną konfigurację asymetrycznych atomów węgla. Różnica między polimerem otrzymanym sposobem według wynalazku a znanymi cis-1,4-polipentadienami widoczna jest przy badaniu promieniami X i w podczerwieni. Na podstawie analizy widma próbek w postaci włókna można wyznaczyć dla polipentadienu otrzymanego sposobem według wynalazku okres identyczności wynoszący około 8,1 Å. Wartość ta odpowiada tylko strukturze izotaktycznej cis — 1,4. Okres identyczności polime-

2

rów syndiotaktycznych opisanych w patencie włoskim nr 659282 wynosi około 8,5 Å. W widmach włókien obu polimerów można zaobserwować wyraźne różnice, polegające, nie tylko na położeniu punktów dyfrakcyjnych ale także różnej intensywności w dwóch pierwszych warstwach. W widmie polimeru syndiotaktycznego całkowita intensywność w drugiej warstwie, jest wyższa niż w pierwszej warstwie, przeciwnie niż w widmie nowego polimeru. Jest to dalszym dowodem typu izotaktycznej struktury cis-1,4 nowego polimeru.

Widmo rentgenowskie nowego polimeru (zarejestrowane licznikiem Geigera) przedstawiono na wykresie Fig. 1, na którym na osi rzędnych oznaczona jest intensywność względna, a na osi odciętych kąt ugięcia 2θ (CuK α). Na krzywej występują dwa wierzchołki odpowiadające kątom ugięcia $2\theta = 17^\circ$ i $2\theta = 18,8^\circ$. W stosunku do widma polimeru syndiotaktycznego inny jest w tym przypadku stosunek intensywności odpowiadających obu wierzchołkom.

Widmo w podczerwieni nowego polimeru w stanie stopionym lub w roztworze, przedstawia linia ciągła na wykresie Fig. 2. Widmo to różni się tylko nieznacznie od widma syndiotaktycznego cis-1,4-polipentadienu (Fig. 3, linia ciągła). Podobnie do widma tego polipentadienu syndiotaktycznego widmo nowego polimeru zawiera intensywne pasmo w strefie około 13,3 μ , charakterys-

tyczne dla podwójnego wewnętrznego wiązania typu cis.

Wyraźne natomiast różnice występują w widmach obu polimerów w postaci krystalicznej: w widmie polimeru izotaktycznego (Fig. 2, linia przerywana) występują pasma (nie występujące w widmie polimeru rozpuszczonego lub stopionego), z których najbardziej intensywne są przy długości fali 11,88 μ , 10,8 μ , 9,95 μ , 9,12 μ i 8,87 μ . Położenie tych pasm jest więc różne od położenia pasm polimerów syndiotaktycznych (Fig. 3, linia przerywana).

Szczególnie charakterystycznym elementem dla odróżnienia obu polimerów w postaci krystalicznej na podstawie ich widma w podczerwieni jest położenie pasma wewnętrznego wiązania podwójnych typu cis. W przypadku polimeru syndiotaktycznego występuje ono przy długości fali około 13,2 μ , podczas gdy w przypadku polimeru izotaktycznego przy 13,4 μ .

Sposobem według wynalazku wytworzono krystaliczny polipentadien o strukturze izotaktycznej cis-1,4, o temperaturze topnienia 40 — 45°C, a więc tylko nieco wyższej od temperatury topnienia kauczuku. Dzięki tej właściwości może on być szczególnie korzystnie stosowany w dziedzinie elastomerów. Osiągnięto to przez zastosowanie katalizatora stanowiącego mieszaninę czteroalkoholanu tytanu i związków glinoorganicznych.

Przy zastosowaniu tych katalizatorów w przypadku butadienu i dwuolefin typu $\text{CH}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CH}_2$ (w którym R oznacza alkil) uzyskuje się takie polimery jak na przykład poliizopren, które posiadają rozgałęzienia boczne w pozycji 1,2 (co opisano we włoskim opisie patentowym nr 538453). Nie można było przewidzieć, że te same katalizatory w przypadku pentadienu-1,3 mogą dać polimery posiadające strukturę cis-1,4 izotaktyczną.

Dla otrzymania katalizatora stosowanego w sposobie według wynalazku, stosuje się każdy organiczny związek glinu o ogólnym wzorze $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, w którym R^2 i R^3 mogą być jednakowymi lub różnymi alkilami, alkiloarylami lub grupami cykloalkilowymi, a R^1 może być wodorem lub alkilem, alkiloarylem lub grupą cykloalkilową.

Jako przykład nie ograniczający możliwości tworzenia kombinacji związków glinoorganicznych, można przytoczyć: jednowoderek dwumetyloglinu, jednowoderek dwuetyloglinu, jednowoderek dwuizopropyloglinu, jednowoderek dwubutyloglinu, jednowoderek etylo-izobutyloglinu, jednowoderek dwuetyloglinu, jednowoderek dwuheksyloglinu, jednowoderek etylopropyloglinu, jednowoderek etyloheksyloglinu, trójetyloglin, trójheksyloglin, trójizobutyloglin, trójdecyloglin, trójcykloheksyloglin, dwuetylojednobenzylglin.

Można również stosować mieszaninę jednowodorku dwualkiloglinu z trójalkiloglinem, w każdym stosunku.

Jako związek tytanu może być stosowany każdy związek typu Ti/OR_4 , w którym R jest alkilem, aryłem, alkiloarylem lub grupą cykloalkilową.

Jako przykład nie ograniczający możliwości stosowania związków tytanu można przytoczyć: czte-

ro-n-butanolan tytanu, cztero-izo-propanolan tytanu, czterofenolan tytanu, czteroetanolan tytanu.

Katalizator przygotowuje się najczęściej w rozpuszczalniku z węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych przez mieszanie obu reagentów w temperaturze pokojowej.

Stosunek molowy związku glinoorganicznego do związków tytanu można zmieniać w bardzo szerokich granicach tj. między 1:1 i 100:1, zwłaszcza między 3:1 i 15:1.

Zakres temperatur, w których można prowadzić polimeryzację znajduje się między -100° + 100°C , zwłaszcza między -50 i $+50^\circ\text{C}$.

Jako rozpuszczalnik do polimeryzacji może być stosowany każdy węglowódor aromatyczny lub alifatyczny. Jest również możliwe zastąpienie rozpuszczalnika nadmiarem ciekłego monomeru.

Przez wulkanizację izotaktycznego polipentadienu cis-1,4 według znanych metod, otrzymuje się produkty wulkanizowane, które w temperaturze pokojowej w stanie nie rozciągniętym są bezpostaciowe, lecz po rozciągnięciu uzyskują strukturę krystaliczną. Te wulkanizowane produkty charakteryzuje niski moduł początkowy i wysoka wytrzymałość na rozciąganie. Poza tym ze względu na szczególną konfigurację łańcucha spowodowaną rozgałęzieniem typu cis-1,4, wykazują dużą elastyczność taką jak kauczuk naturalny.

Izotaktyczny cis-1,4-polipentadien otrzymany sposobem według wynalazku ma zwykle dość duży ciężar cząsteczkowy ($[\eta]$ około 6 do 7 (100 ml/g).

Poza tym izotaktyczny polipentadien cis-1,4 ulega łatwo degradacji podczas obróbki w mieszalniku, przeto bezpośrednie wytwarzanie polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym w procesie polimeryzacji nie stanowi przeszkody.

Pod tym względem polipentadien cis-1,4 zachowuje się bardzo podobnie jak kauczuk naturalny, a inaczej niż polibutadien cis-1,4, który jak wiadomo, nie ulega degradacji w mieszalniku i dlatego musi być otrzymywany o pożądanym ciężarze cząsteczkowym bezpośrednio przez polimeryzację. Należy zaznaczyć, że wulkanizowane produkty wytwarzane z izotaktycznego polipentadienu zawierającego mery o konfiguracji cis-1,4 posiadają wyższą wytrzymałość na rozzerwanie niż produkty otrzymane z polibutadienów cis-1,4.

Produkty polimeryzacji otrzymane za pomocą katalizatora stanowiącego mieszaninę związków $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ i Ti(OR)_4 , zawierają na ogół mery o konfiguracji cis-1,4 w ilości około 60—70% (oznaczone analityczną metodą opisaną poniżej). Polimery o wyższej zawartości merów o konfiguracji cis-1,4 można otrzymać przez usunięcie z produktów polimeryzacji makrocząstek o mniejszej zawartości merów o konfiguracji cis-1,4. Osiąga się to przez zastosowanie sposobu opisanego we włoskim patencie nr 659282, to jest przez rozpuszczenie polimeru w benzenie lub innym rozpuszczalniku i ponowne wytrącenie go za pomocą ketonu metyloetylowego. Mniej czyste sterycznie makrocząsteczki, które są bardziej rozpuszczalne z powodu ich niższej zdolności do krystalizacji, pozostają w roztworze. Przez powtarzanie operacji rozpuszczania i strącania dwu lub

trzykrotnie, otrzymuje się polimer zawierający mer o konfiguracji cis-1,4, w ilości 85–90%. Przy stosowaniu produktu jako elastomeru, oczyszczania go jest zbędne.

Analizę polipentadienu cis-1,4 w podczerwieni przeprowadza się w roztworze dwusiarczku węgla. Procentowa zawartość wiązań podwójnych o konfiguracji trans jest określona gęstością optyczną $10,35 \mu$, podczas gdy układ winylowy jest określony przez gęstość optyczną 11μ . Jako współczynniki absorpcji w tych pasmach przyjęto $10 \times 10^4 \times \text{cm}^{-1} \times \text{mole}^{-1} \times \text{ml}$ i $12 \times 10^4 \times \text{cm}^{-1} \times \text{mole}^{-1} \times \text{ml}$, które są średnimi wartościami podanymi w literaturze (patrz A. L. Mc Murray i V. Thornton, Anal. Chem. 24, 318 (1952)).

Gęstość optyczna pasma $10,35 \mu$ w podczerwieni jest odczytywana na podstawie linii przewodzonej między $10,08 \mu$ i $10,55 \mu$ a gęstość optyczna pasma 11μ biorąc za podstawę linię przewodzoną między $10,8 \mu$ a $11,2 \mu$.

Procentową zawartość wiązań nienasyconych, przy których występuje konfiguracja trans oblicza się według równania:

$$C_t [\%] = \frac{D_{10.35} \times 6,8 \times 10^3}{SP}$$

zaś procentową zawartość wiązań nienasyconych typu winylowego według równania:

$$C_{win} [\%] = \frac{D_{11} \times 5,7 \times 10^2}{SP}$$

w którym S = grubość kuwety w cm

P = mg polimeru rozpuszczonego w 10 ml CS_2

Procentową zawartość wiązań nienasyconych konfiguracji cis-1,4 oblicza się z różnicy:

$$C_{cis} [\%] = 100 - (C_t + C_{win})$$

Przykład I. Polimeryzację przeprowadza się w szklanej kolbce o pojemności 100 ml. Po usunięciu powietrza z kolbki, wprowadza się do niej suchy N_2 . Bez dostępu powietrza wprowadza się następujące składniki:

bezwodny benzen	80 ml
cztero-n-butanolan tytanu	0,6 ml
trójetyloglin	1,8 ml

Temperaturę doprowadza się do 0°C i do zhomogenizowanej mieszaniny po upływie 2–4 minut dodaje się 15 ml pentadienu-1,3 (o zawartości 99% izomeru o konfiguracji trans). Całość pozostawia się w temperaturze 0°C przez 18 godzin a następnie polimeryzację przerywa się przez dodanie metanolu. Polimer koaguluje po dodaniu nadmiaru metanolu, a następnie suszy pod próżnią.

W ten sposób otrzymuje się 3 g stałego, krystalicznego polimeru, w którym po przeprowadzeniu analizy w podczerwieni stwierdzono:

71% podwójnych wiązań o konfiguracji cis
21% „ „ „ trans
8% „ „ „ winylowej

Polimer rozpuszczono w benzenie i ponownie strącono za pomocą ketonu metyloowoetylowego, po czym ponownie przeprowadzono analizę w podczerwieni na podstawie której stwierdzono:

78% podwójnych wiązań o konfiguracji cis

17% podwójnych wiązań konfiguracji trans

5% „ „ „ winylowej

Po dalszym oczyszczaniu przez rozpuszczanie w benzenie i strącanie ketonem metyloowoetylowym, polimer miał następującą charakterystykę:

— skład oznaczony za pomocą analizy w podczerwieni

85% podwójnych wiązań o konfiguracji cis

12% „ „ „ trans

10 3% „ „ „ winylowej

— skład krystaliczny w temperaturze pokojowej (widmo rentgenowskie) zarejestrowane za pomocą licznika Geigera jest przedstawione na Fig. 1)

15 — graniczna liczba lepkościowa 7,04 (100 ml/g) oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C ;

— temperatura topnienia 43°C (pod mikroskopem polaryzacyjnym).

Przykład II. Polimeryzację prowadzi się jak w przykładzie I, ale w temperaturze $+20^\circ\text{C}$ zamiast 0°C . Po 5 godzinach otrzymuje się 4,2 g krystalicznego polimeru, który jak wykazała analiza w podczerwieni, zawiera:

66% podwójnych wiązań o konfiguracji cis

25 25% „ „ „ trans

9% „ „ „ winylowej

Po oczyszczeniu za pomocą dwóch operacji rozpuszczania i strącania ketonem metyloowoetylowym jak opisano w przykładzie I, polimer zawiera około 85% merów o konfiguracji cis-1,4 i jest wyraźnie krystaliczny w badaniu promieniami X.

Przykład III. Polimeryzację przeprowadza się zasadniczo jak w przykładzie I, stosując zamiast benzen w temperaturze 0°C — toluen w temperaturze -20°C .

Po 60 godzinach otrzymuje się 3 g krystalicznego polimeru zawierającego 71% merów o konfiguracji cis-1,4. Po oczyszczeniu produkt zawiera 86% merów o konfiguracji cis-1,4.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I stosując następujące reagenty:

bezwodny benzen	80 ml
cztero-izo-propanolan tytanu	0,6 ml
$\text{Al/C}_2\text{H}_5/3$	1,6 ml

45 pentadien (95% merów o konfiguracji trans) 15 ml

Po polimeryzacji w temperaturze 0°C przez 24 godziny i koagulacji metanolem, otrzymuje się z 45%-ową konwersją produkt, zawierający 69% merów o konfiguracji cis-1,4, wykazujący krystaliczność w badaniu promieniami X, spowodowaną strukturą izotaktyczną.

Po oczyszczeniu przez rozpuszczenie w benzynie i strąceniu ketonem metyloowoetylowym, produkt zawiera 87% merów o konfiguracji cis-1,4, graniczną liczbę lepkościową wynoszącą 5,84 (100 ml/g) oznaczoną w toluenie w temperaturze 30°C .

Przykład V. Postępując jak w przykładzie I używa się 40 ml bezwodnego n-heptanu, w którym następujące substancje rozpuszcza się w kolejności:

cztero-n-butanolan tytanu	0,3 ml
$\text{Al/C}_2\text{H}_5/3$	0,9 ml
pentadien (95% merów o konfiguracji trans)	6,0 ml

65 Polimeryzację przeprowadza się w temperatu-

rze 0°C w ciągu 2 dni. Otrzymuje się 3 g w małym stopniu krystalicznego polipentadienu o następujących składzie:

52%	merów o konfiguracji cis-1,4
36%	" " trans
12%	" " winylowej

Przykład VI. Polimeryzację przeprowadza się jak w przykładzie I lecz jako rozpuszczalnik stosuje się nadmiar pentadienu.

0,2 ml Al/C_2H_5 i 0,005 ml cztero-izo-propanolan tytanu rozpuszcza się w 10 ml pentadienu zawierającego 96% izomeru trans. Po 2 dniach polimeryzację przerywa się przez dodanie metanolu. Otrzymuje się 0,3 g suchego polimeru zawierającego 50% merów o konfiguracji cis-1,4.

Przykład VII. Polimeryzację prowadzi się jak opisano w przykładzie I, lecz stosuje się następujące substancje:

toluen	30 ml
trój-izobutyloglin	0,6 ml
cztero-n-butanolan tytanu	4,0 ml

Polimeryzację prowadzi się w temperaturze 0°C a po 40 godzinach przerywa się przez dodanie metanolu. Otrzymuje się 1,9 g polipentadienu zawierającego 66% merów o konfiguracji cis-1,4. Po wzbogaceniu otrzymuje się produkt zawierający 82% merów o konfiguracji cis-1,4.

Przykład VIII. Przy użyciu pentadienu zawierającego 100% merów o konfiguracji cis, polimeryzację przeprowadza się z zastosowaniem następujących substancji w podanej ilości:

bezwodny benzen	25 ml
Al/C_2H_5	0,6 ml
cztero-n-butanolan tytanu	0,2 ml
pentadien (100% merów o konfiguracji cis)	4,0 ml

Po 24 godzinach polimeryzacji w temperaturze 0°C otrzymuje się przez koagulację metanolem i suszenie 0,8 g polipentadienu, który w badaniu w podczerwieni wykazuje zawartość 78% merów o konfiguracji cis-1,4. Po oczyszczeniu zawartość ta wzrasta do 87%.

Przykłady IX—XIII. Polimeryzację przeprowadza się jak w przykładzie I, ale zamiast trójetylenoglinu, stosuje się równoważną ilość jednego z następujących alkiloglinów: trójheksyloglin, trójmetyloglin, trójdecyloglin, trójcykloheksyloglin, dwuetylojednobenzyloglin.

Otrzymane polipentadieny posiadają przewagę merów o konfiguracji cis-1,4 (około 70% w surowym polimerze; około 85% po oczyszczeniu), w temperaturze pokojowej wykazują strukturę krystaliczną.

Przykłady XIV—XV. Polimeryzację przeprowadza się jak w przykładzie I, ale zamiast czterobutanolu tytanu, stosuje się równoważną ilość jednego z następujących związków: cztero-fenolan tytanu, czteroetanolan tytanu. Wyniki są praktycznie identyczne jak w przykładzie I.

Przykład XVI. 100 części wagowych izotak-

tycznego polipentadienu zawierającego 75% merów o konfiguracji cis-1,4, otrzymanego zgodnie z poprzednimi przykładami, miesza się w mieszalniku walcowym z następującymi dodatkami:

5	fenylo-β-naftyloamina	1 część wagowa
	kwas laurynowy	2 części wagowe
	tlenek cynku	5 części wagowych
	Vulcafor HBS (sulfonamid	
10	cykloheksylobenzotiazylowy, produkt JCJ)	1,8 części wagowej
	Sulfasun R (dwusiarczek morfoliny, produkt Monsanto Chem. Co)	2,2 części wagowej

Otrzymaną mieszaninę wulkanizuje się w prasie w temperaturze 150°C przez 40 minut. Zwulkanizowany produkt posiada następujące cechy charakterystyczne:

20	wytrzymałość na rozciąganie	190 kG/cm ²
	wydużenie przy zerwaniu	1240%
	moduł przy 300%	13 kG/cm ²

25 Przykład XVII. Polimeryzację prowadzi się w szklanej kolbce o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w boczną rurkę do podłączenia próżni i doprowadzenia azotu. Do kolbki po usunięciu powietrza i wprowadzeniu suchego azotu, wprowadza się kolejno następujące substancje:

30	bezwodny benzen	80 ml
	cztero-izo-propanolan tytanu	0,3 ml
	jednowodorodwuetyloglin	0,5 ml

35 Temperaturę doprowadza się do 0°C i do zhomogenizowanej mieszaniny dodaje się 15 ml pentadienu-1,3 zawierającego 98% izomeru trans i 2% izomeru cis. Monomery dodaje się po upływie 2 do 4 minut od utworzenia katalizatora. Całość pozostawia się w temperaturze 0°C przez 18 godzin po czym zatrzymuje się polimeryzację przez dodanie metanolu. Polimer strąca się przez dodanie nadmiaru metanolu i suszy się go pod próżnią. Otrzymuje się w ten sposób 2,8 g stałego, krystalicznego polimeru, który jak wykazuje analiza w podczerwieni zawiera:

	66%	podwójnych wiązań o konfiguracji cis
50	10%	" " " winylowej
	24%	" " " trans

Polimer rozpuszcza się w benzenie i strąca ketonem metylo-etylowym i wtedy poddaje się ponownie analizie w podczerwieni, która wykazuje:

72%	podwójnych wiązań o konfiguracji cis
20%	" " " trans
8%	" " " winylowej

Po dalszym oczyszczaniu przez rozpuszczanie w benzenie i strącanie ketonem metyloetylowym, polimer posiada następujące cechy:

65 — skład oznaczony przez analizę w podczerwieni:

84%	podwójnych wiązań o konfiguracji cis	
11%	"	trans
8%	"	winylowej

- krystaliczny, w badaniu promieniami X w temperaturze pokojowej
- graniczna liczba lepkościowa $[\eta] = \sim 5$ (100 ml/g) oznaczona w toluenie w temperaturze 30°C
- temperatura topnienia 40°C (pod mikroskopem polaryzacyjnym).

Przykład XVIII. Polimeryzację przeprowadza się jak w przykładzie XVII, ale w temperaturze +20°C zamiast w 0°C. Po 5 godzinach otrzymuje się stały, krystaliczny polimer, który jak wykazuje analiza w podczerwieni zawiera:

61%	podwójnych wiązań o konfiguracji cis	
27%	"	trans
12%	"	winylowej

Po oczyszczeniu za pomocą dwóch operacji rozpuszczania i strącania za pomocą ketonu metyloetylowego, jak opisano w przykładzie I, polimer zawiera około 83% merów o konfiguracji cis-1,4 i jest krystaliczny.

Przykład XIX. Polimeryzację przeprowadza się zasadniczo jak w przykładzie XVII, stosując toluen zamiast benzenu i temperaturę -20°C zamiast 0°C. Po 50 godzinach otrzymuje się 2,2 g krystalicznego polimeru zawierającego około 65% merów o konfiguracji cis-1,4. Po oczyszczeniu produkt zawiera 86% merów o konfiguracji cis-1,4.

Przykład XX. Postępując jak w przykładzie XVII, zastosowano składniki:

bezwodny benzen	30 ml
cztero-n-butanolan tytanu	0,2 ml
Al/C ₂ H ₅ / ₂ H	0,35 ml

Katalizator dojrzewa przez 5 minut w temperaturze 20°C po czym dodaje się 5 ml pentadienu zawierającego 95% izomeru trans.

Po zakończeniu polimeryzacji przeprowadzonej w temperaturze 0°C w ciągu 24 godzin i koagulacji metanolem, otrzymuje się produkt zawierający 64% merów o konfiguracji cis-1,4, posiadający graniczną liczbę lepkościową 2,92 (100 ml/g) (oznaczoną w toluenie w temperaturze 30°C). Po oczyszczeniu przez rozpuszczenie w benzenie i strąceniu ketonem metyloetylowym produkt zawiera 82% merów o konfiguracji cis-1,4.

Przykład XXI. Postępując jak w przykładzie XVII stosuje się następujące reagenty:

bezwodny benzen	60 ml
cztero-n-butanolan tytanu	0,1 ml
Al/C ₂ H ₅ / ₂ H	0,17 ml

Katalizator dojrzewa w temperaturze 20°C przez 20 minut. Po upływie tego czasu dodaje się 10 ml pentadienu zawierającego 95 merów o konfiguracji trans. Po przeprowadzeniu polimeryzacji w temperaturze 20°C w czasie 30 godzin i koagulacji metanolem, otrzymuje się 2,5 g polimeru podobnego do otrzymanego według przykładu IV.

Przykład XXII. Postępuje się jak w przykładzie XVII z zastosowaniem następujących składników:

5	bezwodny benzen	80 ml
	trójetylenoglin	0,25 ml
	jednowodorodwuetyloglin	0,25 ml
	cztero-n-butanolan tytanu	0,3 ml
10	penpetadien (95% merów o konfiguracji trans)	7,0 ml

Monomer dodaje się po upływie 1—2 minuty od utworzenia katalizatora. Po 25 godzinach polimeryzacji i po koagulacji metanolem otrzymuje się 15 z 60%-ową konwersją produkt zawierający 65% merów o konfiguracji cis-1,4. Po oczyszczeniu przez rozpuszczenie w benzenie i wytrącenie ketonem metyloetylowym, otrzymuje się produkt zawierający 85% merów o konfiguracji cis-1,4.

20 Przykład XXIII. Postępując jak w przykładzie XVII stosuje się następujące reagenty:

	bezwodny benzen	80 ml
	jednowodorodwizobutyloglin	0,6 ml
25	cztero-n-butanolan tytanu	0,2 ml
	pentadien (100% merów o konfiguracji cis)	7,0 ml

Polimeryzację przeprowadza się w 20°C i zatrzymuje po 30 godzinach przez dodanie metanolu. 30 Otrzymuje się 2,8 g polipentadienu o zawartości 64% merów o konfiguracji cis-1,4. Po oczyszczeniu zawartość merów o konfiguracji cis-1,4 wynosi 87%. Graniczna liczba lepkościowa surowego polimeru wynosi 2,4 (100 ml/g) (oznaczona w toluenie 35 w temperaturze 30°C).

Przykład XXIV. Stosuje się pentadien, zawierający 100% merów o konfiguracji cis, prowadząc polimeryzację w warunkach opisanych w przykładzie XX. Po polimeryzacji w temperaturze 40 0°C w ciągu 24 godzin, otrzymuje się 1,2 g polimeru, który przy badaniu w podczerwieni wykazuje zawartość 76% merów o konfiguracji cis-1,4, zaś 85% po oczyszczeniu.

Przykłady XXV — XXVII. Polimeryzację 45 przeprowadza się jak w przykładzie XVII, ale zamiast cztero-izo-propanolanu tytanu, stosuje się równoważne ilości jednego z następujących związków: czterofenolantytanu, czteroetanolantytanu. Wyniki są praktycznie identyczne jak w przykła- 50 dzie XVII.

Zastrzeżenia patentowe

- 55 1. Sposób wytwarzania liniowych polipentadienów, zawierających powyżej 65% merów o konfiguracji cis-1,4 o izotaktycznej konfiguracji atomów niesymetrycznego węgla, krystalicznej budowie w stanie stałym, o okresie identyczności wzdłuż osi łańcucha wynoszącym około 8,1 Å, 60 znamieny tym, że pentadien-1,3 polimeryzuje się w obecności katalizatora stanowiącego mieszaninę czteroalkoholu tytanu o wzorze ogólnym Ti/OR₄, w którym R jest alkilem, aryłem, alkiloaryłem lub grupą cyklo-

alkilową oraz związków glikoorganicznych o wzorze ogólnym $AlR^1R^2R^3$, w którym R^2 i R^3 oznaczają takie same lub różne alkile, alkiloaryle lub grupy cykloalkilowe, a R^1 oznacza atom wodoru lub alkil, cykloalkilową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w skład którego wchodzi cztero-n-butanolan tytanu, cztero-izo-propanolan tytanu, czterofenolan tytanu lub czteroetanolan tytanu.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w skład którego wchodzi jednowodorek dwumetyloglinu, jednowodorek dwuetyloglinu, jednowodorek dwuizopropylloglinu, jednowodorek dwubutyloglinu, jednowodorek dwuheksyloglinu, jednowodorek etyloizobutyloglinu, jednowodorek etylopropyloglinu, jednowodorek etyloheksyloglinu, trójetyloglin, trójheksyloglin, trójizobutyloglin, trójdecyloglin, trójcykloheksyloglin lub dwuetylojednobenzyloglin.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym stosunek molowy związku glikoorganicznego do związków tytanu zawarty jest w granicach 1:1 do 100:1, a zwłaszcza między 3:1 do 15:1.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w granicach temperatur między $-100^\circ C$ a $+100^\circ C$, a zwłaszcza między -50° a $+50^\circ C$.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności węgłowodoru alifatycznego lub aromatycznego jako rozpuszczalnika.
7. Sposób według zastrz. 1 do 6, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się przy użyciu ciekłego monomeru jako rozpuszczalnika.
8. Sposób według zastrz. 1—7 **znamienny tym**, że makrocząstki o małej zawartości merów typu cis-1,4, oddziela się od gotowego polimeru, wykorzystując ich większą rozpuszczalność w rozpuszczalniku.



