

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 Publikatienummer: **9300595**

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1 Aanvraagnummer: **9300595**

⑤1 Int.Cl.⁵:
C08F 36/08, C08F 4/48

②2 Indieningsdatum: **05.04.93**

③0 Voorrang:
06.04.92 US 864264

⑦1 Aanvrager(s):
**The Goodyear Tire & Rubber Company te
Akron, Ohio, Ver. St. v. Am.**

④3 Ter inzage gelegd:
01.11.93 I.E. 93/21

⑦2 Uitvinder(s):
**Adel Farhan Halasa te Bath, Ohio,
Ver. St. v. Am. Wen-Liang Hsu te Copley, Ohio,
Ver. St. v. Am. Barry Allen Matrana te Akron,
Ohio, Ver. St. v. Am.**

⑦4 Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octroolbureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

⑤4 **Modificeermiddel voor de anionogene polymerisatie**

⑤7 Onverwacht is gevonden, dat verschillende verbindingen, zoals alkyltetrahydrofurfurylethers, gebruikt kunnen worden voor het modificeren van anionogene polymerisaties van geconjugeerde diene monomeren. Deze modificeermiddelen kunnen worden toegepast voor de polymerisatie van isopreenmonomeer tot grootmoleculig 3,4-polyisopreen met uitstekende polymerisatiesnelheden. Dit is in tegenstelling tot de modificeermiddelen, zoals tetramethylethyleendiamine, die gewoonlijk toegepast worden voor het modificeren van dergelijke polymerisaties. De onderhavige uitvinding heeft meer in het bijzonder betrekking op een werkwijze voor de bereiding van 3,4-polyisopreen, welke de polymerisatie van isopreenmonomeer in een organisch oplosmiddel bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem omvat, dat bestaat uit (a) een lithium-initiator en (b) ethyltetrahydrofurfurylether.

NL A 9300595

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Modificeermiddel voor de anionogene polymerisatie.

Het is van belang voor polydienen, welke gebruikt worden in veel toepassingen, dat ze hoge vinylgehaltes bezitten. Bijvoorbeeld kan 3,4-polyisopreen worden toegepast in verbindingen in het loopvlak van banden voor het verbeteren van de eigenschappen-kenmerken van de band, zoals tractie. Polaire modificeermiddelen worden algemeen toegepast bij de bereiding van synthetische polydieenrubbers, welke bereid worden onder toepassing van lithium bevattende katalysatorsystemen teneinde het vinylgehalte ervan te verhogen. Ethers en tertiare aminen, welke werken als Lewis-basen worden algemeen toegepast als modificeermiddelen. Bijvoorbeeld geeft het Amerikaanse octrooischrift 4.022.959 aan, dat diethylether, di-n-propylether, diisopropylether, di-n-butylether, tetrahydrofuran, dioxaan, ethyleenglycoldimethylether, ethyleenglycoldiethylether, diethyleenglycoldimethylether, diethyleenglycoldiethylether, triethyleenglycoldimethylether, trimethylamine, triethylamine, N,N,N',N'-tetramethylethyleendiamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine en N-fenylmorpholine als modificeermiddelen kunnen worden toegepast. Het Amerikaanse octrooischrift 4.696.986 beschrijft de toepassing van 1,2,3-trialkoxybenzenen en 1,2,4-trialkoxybenzenen als modificeermiddelen. Het gehalte aan vinylgroepen van polydienen, bereid onder toepassing van Lewis-basen als modificeermiddelen, is afhankelijk van het type en de hoeveelheid van de toegepaste Lewis-base, alsmede van de toegepaste polymerisatietemperatuur. Wanneer bijvoorbeeld een hogere polymerisatietemperatuur wordt toegepast, wordt een polymeer met een lager gehalte vinylgroepen verkregen (zie A.W. Langer; A. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Reprints; deel 7 (1), 132 [1966]). Wegens deze reden is het moeilijk polymeren synthetisch te bereiden, die hoge vinylgehaltes bezitten, bij hoge polymerisatietemperaturen onder toepassing van typische Lewis-base-modificeermiddelen.

Hogere temperaturen bevorderen in het algemeen een grotere polymerisatiesnelheid. Dienovereenkomstig is het gewenst matig hoge temperaturen te gebruiken bij commerciële polymerisaties teneinde de doorvoeren maximaal te maken. Het is echter traditioneel moeilijk geweest om polymeren met hoge vinylgehaltes te bereiden bij temperaturen, welke hoog genoeg zijn om maximale polymerisatiesnelheden te bereiken, terwijl gebruikelijke Lewis-basen als modificeermiddelen worden toegepast.

Gevonden is, dat verbindingen met de structuurformules 1 - 11 kunnen worden gebruikt als modificeermiddelen in de synthese van polydienen, in deze formules stelt n een geheel getal in het traject 3 - 6 voor en kun-

9300595

nen R, R¹ en R² gelijk of verschillend zijn en alkylgroepen met 1 tot 10 koolstofatomen, arylgroepen met 6 tot 10 koolstofatomen of waterstofatomen voorstellen.

Dergelijke polydienen worden bereid met toepassing van initiatoren, welke zijn gebaseerd op lithium, natrium, kalium, magnesium of barium. Als een algemene regel verdienen organolithiumverbindingen de voorkeur. De modificeermiddelen van deze uitvinding zijn zeer sterke modificeermiddelen; de toepassing ervan kan resulteren in de vorming van polymeren met zeer hoge vinylgehaltes.

De modificeermiddelen van de onderhavige uitvinding blijven stabiel bij de gebruikelijke polymerisatietemperaturen en leiden tot de vorming van polymeren met hoge vinylgehaltes bij dergelijke temperaturen. Dienovereenkomstig kunnen ze worden gebruikt om de vorming van polymeren met hoog vinylgehalte te bevorderen bij temperaturen, welke voldoende hoog zijn om zeer snelle polymerisatiesnelheden te bevorderen.

De onderhavige uitvinding vermeldt in het bijzonder een werkwijze voor de synthese van een rubberachtig polymeer, welke omvat het polymeriseren (1) van ongeveer 50 gew.% tot 100 gew.% geconjugeerde dieenmonomeren en (2) 0 gew.% tot ongeveer 50 gew.% monomeren, welke copolymeriseerbaar zijn of geterpolymeriseerd worden met de genoemde geconjugeerde dieenmonomeren, in een inert organisch oplosmiddel bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem, dat gevormd is uit (a) een initiator, gekozen uit de groep, bestaande uit organolithiumverbindingen, organonatriumverbindingen, organomagnesiumverbindingen en organobariumverbindingen en (b) een modificeermiddel, gekozen uit de verbindingen met de groepen 1 - 11 van het formuleblad, waarin n een geheel getal in het traject van 3 tot 6 voorstelt en waarin R, R¹ en R² gelijk of verschillend kunnen zijn en alkylgroepen met 1 tot 10 koolstofatomen, arylgroepen met 6 tot 10 koolstofatomen of waterstofatomen voorstellen.

De onderhavige uitvinding beschrijft tevens een katalysatorsysteem, dat bijzonder nuttig is bij de anionogene polymerisatie van geconjugeerde dieenmonomeren tot polymeren, welke systeem bestaat uit (a) een initiator die gekozen is uit de groep, bestaande uit organolithiumverbindingen, organonatriumverbindingen, organokaliumverbindingen, organomagnesiumverbindingen en organobariumverbindingen en (b) een modificeermiddel, gekozen uit de groep verbindingen met de formules 1 - 11 van het formuleblad, waarin n een geheel getal in het traject 3 - 6 voorstelt en waarin R, R¹ en R² gelijk of verschillend kunnen zijn en alkylgroepen met 1 tot 10 koolstofatomen, arylgroepen met 6 tot 10 koolstofatomen of waterstofato-

men voorstellen.

De polymeren, die bereid kunnen worden onder toepassing van trialkoxybenzeen-modificeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding, zijn gewoonlijk door organolithium geïnitieerde, vinylgroepen bevattende polymeren van ten minste een alkadiëenmonomeer, die in het algemeen rubberachtige (elastomere) polymeren zijn. De alkadiëenmonomeren, toegepast in de bereiding van dergelijke polymeren, bevatten normaliter 4 tot 12 koolstofatomen, waarbij die met 4 tot 8 koolstofatomen meer gebruikelijk worden toegepast. De alkadiëenmonomeren, toegepast in dergelijke polymeren zijn gewoonlijk geconjugeerde alkadiënen.

De geconjugeerde alkadiëenmonomeren, die gebruikt worden in de synthese van dergelijke polymeren, bevatten in het algemeen 4 tot 12 koolstofatomen. Die welke 4 tot 8 koolstofatomen bevatten verdienen in het algemeen de voorkeur voor commerciële doeleinden. Wegens overeenkomstige redenen zijn 1,3-butadiëen en isopreen de meest algemeen gebruikte geconjugeerde alkadiëenmonomeren. Enkele verdere geconjugeerde alkadiëenmonomeren, die gebruikt kunnen worden, bevatten 2,3-dimethyl-1,3-butadiëen, piperyleen, 3-butyl-1,3-octadiëen, 2-fenyl-1,3-butadiëen en dergelijke, alleen of in een mengsel.

Toevoervorraden, welke bestaan uit een of meer geconjugeerde alkadiëenmonomeren gemengd met andere kleinmoleculige koolwaterstoffen, kunnen worden toegepast. Dergelijke mengsels, aangeduid als dieenstromen met lage concentratie, kunnen verkregen worden uit een verscheidenheid van raffinaderijproduktstromen, zoals nafta-kraakwerkwijzen of ze kunnen met opzet gemengde samenstellingen zijn. Sommige typische voorbeelden van koolwaterstoffen met klein molecuulgewicht, die gemengd kunnen worden met alkadiëenmonomeren, zoals 1,3-butadiëen, in de polymerisatietoever, omvatten propaan, propen, isobutaan, n-butaan, 1-buteen, isobuteen, trans-2-buteen, cis-2-buteen, vinylethyn, cyclohexaan, etheen, propen en dergelijke.

Copolymeren van een of meer alkadiëenmonomeren met hoge vinylgehaltes kunnen eveneens worden bereid onder toepassing van de modificeermiddelen volgens de onderhavige uitvinding. Bijvoorbeeld kunnen copolymeren van isopreen en butadiëen met hoge vinylgehaltes synthetisch worden bereid.

Polydiëenrubbers met hoge vinylgehaltes, die copolymeren of terpolymeren zijn van alkadiëenmonomeren met een of meer andere ethenisch onverzadigde monomeren, welke copolymeriseerbaar zijn met alkadiëenmonomeren, kunnen ook worden bereid met toepassing van de modificeermiddelen van de

onderhavige uitvinding. Sommige representatieve voorbeelden van ethenisch onverzadigde monomeren, die kunnen worden gesynthetiseerd tot dergelijke polymeren met hoog vinylgehalte omvatten alkylacrylaten, zoals methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, methylemethacrylaat en dergelijke; 5 vinylideenmonomeren met een of meer eindstandige $\text{CH}_2\text{-CH}$ -groepen; vinylaromatische verbindingen, zoals styreen, α -methylstyreen, broomstyreen, chloorstyreen, fluorstyreen en dergelijke; α -alkenen, zoals etheen, propheen, 1-buteen en dergelijke; vinylhalogeniden, zoals vinylbromide, chloorethaan (vinylchloride), vinylfluoride, vinyljodide, 1,2-dibroom-
10 etheen, 1,1-dichlooretheen (vinylideenchloride), 1,2-dichlooretheen en dergelijke; vinylesters, zoals vinylacetaat; α,β -alkenisch onverzadigde nitrilen, zoals acrylonitril en methacrylonitril; α,β -alkenisch onverzadigde amiden, zoals acrylamide, N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, methacrylamide en dergelijke.

15 Polydieenrubbers, welke copolymeren zijn van een of meer dieenmonomeren met een of meer andere ethenisch onverzadigde monomeren zullen gewoonlijk ongeveer 50 gew.% tot ongeveer 99 gew.% dieenmonomeren en ongeveer 1 gew.% tot ongeveer 50 gew.% van de andere ethenisch onverzadigde monomeren naast de dieenmonomeren bevatten. Bijvoorbeeld zijn copolymeren van dieenmonomeren met vinylaromatische monomeren, zoals styreen-
20 butadieen-rubber (SBR) welke 50 tot 95 gew.% dieenmonomeren en 5 tot 50 gew.% vinylaromatische monomeren bevatten, bruikbaar voor veel toepassingen.

Vinylaromatische monomeren zijn waarschijnlijk de meest belangrijke
25 groep van ethenisch onverzadigde monomeren, welke gewoonlijk in polydienen kunnen worden opgenomen. Dergelijke vinylaromatische monomeren worden vanzelfsprekend zodanig gekozen, dat ze copolymeriseerbaar zijn met de alkadieenmonomeren welke worden toegepast. In het algemeen kan elk vinylaromatisch monomeer, waarvan bekend is dat het polymeriseert met
30 organolithium-initiatoren, worden gebruikt. Dergelijke vinylaromatische monomeren bevatten kenmerkend 8 tot 20 koolstofatomen. Gewoonlijk zal het vinylaromatische monomeer 8 tot 14 koolstofatomen bevatten. Het meest algemeen toegepaste vinylaromatische monomeer is styreen. Enkele voorbeelden van vinylaromatische monomeren, die gebruikt kunnen worden, om-
35 vatten 1-vinylnaftaleen, 2-vinylnaftaleen, 3-methylstyreen, 4-propylstyreen, 4-cyclohexylstyreen, 4-dodecylstyreen, 2-ethyl-4-benzylstyreen, 4-(fenylbutyl)styreen en dergelijke.

De relatieve hoeveelheid geconjugeerd dieen of geconjugeerde diënen en monovinylaromatische verbinding of monovinylaromatische verbindingen,

die toegepast worden, kunnen in een breed gebied variëren. Bij de bereiding van rubberachtige polymeren moet de hoeveelheid van het geconjugeerde dieen met betrekking tot de monovinyl-gesubstitueerde aromatische verbinding voldoende zijn om te resulteren in een nagenoeg rubberachtig of elastomeercopolymerproduct. Er bestaat geen scherp breekpunt met betrekking tot de hoeveelheid geconjugeerd dieen versus monovinyl-gesubstitueerde aromatische verbinding, die rubberachtige of elastomere eigenschappen verleent aan het resulterende copolymeer, hoewel in het algemeen ten minste 50 gewichtsdelen geconjugeerd dieen vereist zijn op basis van een voorbeeld. Voor een rubberachtig copolymeer zoals bij voorkeur toegepast in overeenstemming met deze uitvinding zal de gewichtsverhouding van geconjugeerd dieen tot monovinylaromatische verbinding in de monomeerlading in het traject van ongeveer 50 : 50 tot 95 : 5 liggen. Vanzelfsprekend kunnen mengsels van geconjugeerde diënen alsmede mengsels van monovinyl-gesubstitueerde aromatische verbindingen worden toegepast.

De polymerisaties van de onderhavige uitvinding worden uitgevoerd in een koolwaterstof-oplosmiddel, dat een of meer aromatische, paraffinische of cycloparaffinische verbindingen kan zijn. Deze oplosmiddelen zullen gewoonlijk 4 tot 10 koolstofatomen per molecuul bevatten en zullen vloeistoffen zijn onder de omstandigheden van de polymerisatie. Enkele representatieve voorbeelden van geschikte organische oplosmiddelen omvatten pentaan, isooctaan, cyclohexaan, normaal hexaan, benzeen, toluen, xyleen, ethylbenzeen en dergelijke, alleen of in een mengsel. De modificeermiddelen van de onderhavige uitvinding zijn tevens bruikbaar in massa-polymerisaties, welke worden geïnitieerd met lithium-katalysatorsystemen.

Bij polymerisaties in oplossing, waarbij de modificeermiddelen van deze uitvinding worden toegepast, zal gewoonlijk 5 tot 35 gew.% monomeren in het polymerisatiemilieu aanwezig zijn. Dergelijke polymerisatie-media zijn vanzelfsprekend samengesteld uit een organisch oplosmiddel, monomeren, een organolithium-initiator, en het modificeermiddel. In de meeste gevallen zal het de voorkeur verdienen dat het polymerisatiemedium 10 tot 30 gew.% monomeren bevat. In het algemeen verdient het meer de voorkeur dat het polymerisatiemedium 20 tot 25 gew.% monomeren bevat.

De organolithium-initiatoren, welke gebruikt worden in de werkwijze van deze uitvinding, omvatten de monofunktionele en multifunktionele types, bekend voor de polymerisatie van de hier beschreven monomeren. De multifunktionele organolithium-initiatoren kunnen hetzij specifieke organolithiumverbindingen zijn of kunnen multifunktionele types zijn, welke

niet noodzakelijk specifieke verbindingen maar eerder reproduceerbare samenstellingen met een regelbare functionaliteit voorstellen.

De hoeveelheid organolithium-initiator die wordt toegepast, zal variëren met de monomeren die gepolymeriseerd worden en met het molecuulgewicht, dat gewenst is voor het te bereiden polymeer. Als een algemene formule zal echter 0,01 tot 1 phm (delen per 100 gewichtsdelen monomeer) van een organolithium-initiator toegepast worden. In de meeste gevallen zal 0,01 tot 0,1 phm van een organolithium-initiator worden toegepast, terwijl het de voorkeur verdient om 0,025 tot 0,07 phm van de organolithiuminitiator te gebruiken.

De keuze van initiator kan worden opgelegd door de mate van vertakking en de mate van elasticiteit die voor het polymeer gewenst zijn, alsmede de aard van het uitgangsmateriaal en dergelijke. Met betrekking tot het toegepaste uitgangsmateriaal als de bron van het geconjugeerde dieen, wordt bijvoorbeeld de voorkeur gegeven aan initiatoren van het multifunktionele type wanneer een lage concentratie van de dieenstroom ten minste een deel is van de toevoerstroom, aangezien sommige componenten, aanwezig in de niet gezuiverde dieenstroom met lage concentratie een neiging kunnen hebben om te reageren met koolstoflithium-bindingen ten einde de initiatoractiviteit te desactiveren, hetgeen het noodzakelijk maakt dat de aanwezigheid van voldoende lithium-funktionaliteit in de initiator aanwezig is om dergelijke effecten te overwinnen.

De multifunktionele initiatoren, die gebruikt kunnen worden, omvatten die, welke bereid zijn door reactie van een organomonolithium, gecompoundeerd met een multivinylofosfine of met een multivinylsilaan, waarbij een dergelijke reactie bij voorkeur wordt uitgevoerd in een inert verdunningsmiddel zoals een koolwaterstof of een mengsel van een koolwaterstof en een polaire organische verbinding. De reactie tussen het multivinylsilaan of multivinylofosfine en de organomonolithium-verbinding kan resulteren in een precipitaat, dat desgewenst oplosbaar kan worden gemaakt door toevoeging van een oplosbaar makend monomeer, zoals een geconjugeerd dieen of monovinylaromatische verbinding, na reactie van de primaire componenten. Anderzijds kan de reactie worden uitgevoerd bij aanwezigheid van een ondergeschikte hoeveelheid van het oplosbaar makende monomeer. De relatieve hoeveelheden van de organomonolithiumverbinding en het multivinylsilaan of het multivinylofosfine liggen bij voorkeur in het traject van ongeveer 0,33 tot 4 mol organomonolithiumverbinding per mol vinylgroepen, aanwezig in het multivinylsilaan of multivinylofosfine, die toegepast worden. Opgemerkt moet worden, dat dergelijke multifunktionele initiatoren

ren in het algemeen toegepast worden als mengsels van verbindingen in plaats van als specifieke individuele verbindingen.

Voorbeelden van organomonolithium-verbindingen omvatten ethyllithium, isopropyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, tert-octyllithium, n-eicosyllithium, fenyllithium, 2-naftyllithium, 4-butyلفenyllithium, 4-tollyllithium, 4-fenylbutyllithium, cyclohexyllithium, en dergelijke.

Voorbeelden van multivinylsilaanverbindingen omvatten tetravinylsilaan, methyltrivinylsilaan, diethyldivinylsilaan, di-n-dodecyldivinylsilaan, cyclohexyltrivinylsilaan, fenyltrivinylsilaan, benzyltrivinylsilaan, (3-ethylcyclohexyl) (3-n-butyلفenyl)divinylsilaan en dergelijke.

Voorbeelden van multivinylfosfineverbindingen omvatten trivinylfosfine, methyldivinylfosfine, dodecyldivinylfosfine, fenyldivinylfosfine, cyclooctyldivinylfosfine en dergelijke.

Andere multifunktionele polymerisatie-initiatoren kunnen worden bereid door toepassing van een organomonolithiumverbinding, verder te samen met een multivinyларomatische verbinding en hetzij een geconjugeerd dieen hetzij een monovinyларomatische verbinding hetzij beide. Deze ingrediënten kunnen aanvankelijk worden geladen, gewoonlijk bij aanwezigheid van een koolwaterstof of een mengsel van een koolwaterstof en een polaire organische verbinding als verdunningsmiddel. Anderzijds kan een multifunktionele polymerisatie-initiator worden bereid in een tweetraps-werkwijze door omzetting van de organomonolithium-verbinding met een geconjugeerd dieen of monovinyларomatische verbinding als toevoegsel en vervolgens toevoeging van de multivinyларomatische verbinding. Elk van de geconjugeerde diēnen of monovinyларomatische verbindingen, die beschreven zijn, kunnen worden toegepast. De verhouding van geconjugeerd dieen of monovinyларomatische verbinding als toevoegsel toegepast moet bij voorkeur liggen in het traject van ongeveer 2 tot 15 mol polymeriseerbare verbinding per mol organolithiumverbinding. De hoeveelheid toegepaste multivinyларomatische verbinding moet bij voorkeur liggen in het traject van ongeveer 0,05 tot 2 mol per mol organomonolithiumverbinding.

Voorbeelden van multivinyларomatische verbindingen omvatten 1,2-divinylbenzeen, 1,3-divinylbenzeen, 1,4-divinylbenzeen, 1,2,4-trivinylbenzeen, 1,3-divinylnaftaleen, 1,8-divinylnaftaleen, 1,3,5-trivinyl-naftaleen, 2,4-divinylbifenyl, 3,5,4'-trivinylbifenyl, m-diisopropenylbenzeen, p-diisopropenylbenzeen, 1,3-divinyl-4,5,8-tributylnaftaleen en dergelijke.

Divinyларomatische koolwaterstoffen, die tot 18 koolstofatomen per molecuul bevatten verdienen de voorkeur in het bijzonder divinylbenzeen

als hetzij het ortho-, meta- hetzij para-isomeer en commercieel divinylen, dat een mengsel is van de drie isomeren, en andere verbindingen, zoals ethylstyrenen, zijn tevens zeer bevredigend.

Andere typen multifunktionele initiatoren kunnen worden toegepast, zoals die, welke bereid worden door het in aanraking brengen van een sec- of tert-organomonolithiumverbinding met 1,3-butadieen in een verhouding zoals bijvoorbeeld 2 tot 4 mol organomonolithiumverbinding per mol 1,3-butadieen, bij afwezigheid van toegevoegd polair materiaal in dit geval, waarbij het in contact brengen bij voorkeur wordt uitgevoerd in een inert koolwaterstofverdunningsmiddel, hoewel het in contact brengen zonder verdunningsmiddel desgewenst kan worden toegepast.

Anderzijds kunnen specifieke organolithiumverbindingen desgewenst worden gebruikt als initiatoren bij de bereiding van polymeren volgens de onderhavige uitvinding. Deze kunnen worden voorgesteld door $R(Li)_x$, waarin R een koolwaterstofgroep met 1 tot 20 koolstofatomen per R-groep voorstelt en x een geheel getal van 1 tot 4 is. Voorbeelden van organolithiumverbindingen zijn

methyllithium, isopropyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, tert-octyllithium, n-decyllithium, fenyllithium, 1-naftyllithium, 4-butylfenyllithium, p-tolyllithium, 4-fenylbutyllithium, cyclohexyllithium, 4-butylcyclohexyllithium, 4-cyclohexylbutyllithium, dilithiomethaan, 1,4-dilithiobutaan, 1,10-dilithiodecaan, 1,20-dilithioeicosaan, 1,4-dilithiocyclohexaan, 1,4-dilithio-2-butaan, 1,8-dilithio-3-deceen, 1,2-dilithio-1,8-difenyloctaan, 1,4-dilithiobenzeen, 1,4-dilithionaftaleen, 9,10-dilithioantraceen, 1,2-dilithio-1,2-difenyloctaan, 1,3,5-trilithiopentaaan, 1,5,15-trilithioeicosaan, 1,3,5-trilithiocyclohexaan, 1,3,5,8-tetralithiodecaan, 1,5,10,20-tetralithioeicosaan, 1,2,4,6-tetralithiocyclohexaan, 4,4'-dilithiobifenyl en dergelijke.

De modificeermiddelen, die toegepast kunnen worden bij de synthese van polydienen met hoge vinylgehaltes volgens de onderhavige uitvinding, hebben een van de structuurformules 1 - 11 van het formuleblad, waarin n een geheel getal in het traject van 3 tot 6 voorstelt en waarin R, R^1 en R^2 gelijk of verschillend kunnen zijn en alkylgroepen met 1 tot 10 koolstofatomen, arylgroepen met 6 tot 10 koolstofatomen of waterstofatomen voorstellen.

In deze verbindingen zullen R, R^1 en R^2 gewoonlijk 1 tot 6 koolstofatomen bevatten, waarbij die met 1 tot 4 koolstofatomen meer gebruikelijk zijn. Typerend zal R een alkylgroep voorstellen. Als algemene regel zal n een geheel getal van 3 of 4 voorstellen, meer algemeen zal n het getal 3

voorstellen. In de meeste de gevallen zal het modificeermiddel de structuurformule 1, 2, 3 of 4 van het formuleblad hebben. De met de meeste voorkeur toegepaste types modificeermiddel zijn alkyltetrahydrofurfuryl-ethers, zoals

- 5 methyltetrahydrofurfurylether,
- ethyltetrahydrofurfurylether,
- propyltetrahydrofurfurylether, en
- butyltetrahydrofurfurylether.

Het toegepaste modificeermiddel kan in de polymerisatiezone worden
 10 ingevoerd volgens elke wijze. Volgens een uitvoeringsvorm kan het worden omgezet met de organometaalverbinding waarbij het reactiemengsel daarvan in de polymerisatiezone wordt ingevoerd als de initiator. Volgens een andere uitvoeringsvorm kan het modificeermiddel in de polymerisatiezone worden ingeleid direct zonder eerst te zijn omgezet met de organometaal-
 15 verbinding die gebruikt wordt als de initiator. Met andere woorden, de modificeermiddelen kunnen in de polymerisatiezone worden ingeleid in de vorm van een reactiemengsel met de organometaal-initiator of ze kunnen afzonderlijk in de polymerisatiezone worden ingeleid.

De benodigde hoeveelheid modificeermiddel zal in grote mate variëren
 20 met het vinylgehalte dat gewenst is voor het te synthetiseren polymeer. Bijvoorbeeld kunnen polymeren met slechts licht verhoogde vinylgehaltes worden bereid door toepassing van slechts 0,1 mol van het modificeermiddel per mol metaal in de organometaal-initiator die wordt toegepast. Indien polymeren met zeer hoge vinylgehaltes gewenst zijn, dan kunnen
 25 grote hoeveelheden van het modificeermiddel worden toegepast. Normaliter zal er echter geen reden bestaan om meer dan ongeveer 40 mol van het modificeermiddel per mol metaal in het organometaal-initiator-systeem dat wordt toegepast, te gebruiken. In de meeste gevallen zal ongeveer 0,25 tot ongeveer 15 mol van het modificeermiddel worden gebruikt per mol
 30 metaal in het toegepaste organometaal-initiator-systeem. Bij voorkeur zal ongeveer 0,5 tot 10 mol van het modificeermiddel worden toegepast per mol lithium, waarbij ongeveer 1 tot 5 mol van het modificeermiddel per mol lithium de meeste voorkeur verdient.

De toegepaste polymerisatietemperatuur kan in breed gebied variëren
 35 van ongeveer -20°C tot ongeveer 150°C. In de meeste gevallen zal een temperatuur in het traject van ongeveer 30°C tot ongeveer 125°C worden toegepast. De toegepaste druk zal gewoonlijk voldoende zijn om een aanzienlijke vloeibare fase onder de omstandigheden van de polymerisatie-reactie in stand te houden.

De polymerisatie wordt uitgevoerd gedurende een voldoende tijdsperiode voor het nagenoeg volledig laten verlopen van de polymerisatie van monomeren. Met andere woorden, de polymerisatie wordt gewoonlijk uitgevoerd tot hoge omzettingen zijn bereikt. De polymerisatie kan dan worden
 5 beëindigd met gebruikmaking van een standaard techniek. De polymerisatie kan worden beëindigd met een gebruikelijk niet-koppelend type van een beëindigend middel, zoals water, en zuur, een kleine alcohol en dergelijke of met een koppelend middel.

Koppelende middelen kunnen worden toegepast teneinde de koude vloeieigenschappen van de rubber en de rolweerstand van de daaruit vervaardigde banden te verbeteren. Het leidt eveneens tot een betere verwerkbaarheid en andere gunstige eigenschappen. Een grote varieteit van verbindingen, geschikt voor dergelijke doeleinden, kan worden toegepast. Enkele representatieve voorbeelden van geschikte koppelingsmiddelen omvatten
 15 multivinyларomatische verbindingen, multiepoxiden, multiisocyanaten, multiiminen, multialdehyden, multiketonen, multihalogeniden, multianhydriden, multiesters, die esters zijn van polyalcoholen met monocarbonzuren, en de diesters, welke esters zijn van eenwaardige alcoholen met dicarbonzuren en dergelijke.

Voorbeelden van geschikte multivinyларomatische verbindingen omvatten divynylbenzeen, 1,2,4-trivynylbenzeen, 1,3-divynylnaftaleen, 1,8-divynylnaftalenen, 1,3,5-trivynylnaftalenen, 2,4-divynylbifenyl en dergelijke. De divinyларomatische koolwaterstoffen verdienen de voorkeur, in het bijzonder divynylbenzeen en hetzij het ortho-, meta- hetzij para-
 25 isomeer ervan. In de handel verkrijgbaar divynylbenzeen, dat een mengsel is van de drie isomeren en andere verbindingen is zeer bevredigend.

Terwijl elk multiepoxide kan worden gebruikt, wordt er de voorkeur aangegeven die te gebruiken, welke vloeibaar zijn, aangezien deze gemakkelijker te hanteren zijn en een relatieve kleine kern voor het radiaal
 30 polymeer vormen. Bijzondere voorkeur onder de multiepoxiden verdienen de geepoxideerde koolwaterstofpolymeren, zoals geepoxideerde vloeibare polybutadienen en de geepoxydeerde plantaardige olien, zoals geepoxideerde sojaboonolie en geepoxydeerde lijnzaadolie. Andere epoxyverbindingen, zoals 1,2,5,6,9,10-triepoxyldecaan en dergelijke kunnen eveneens worden
 35 toegepast.

Voorbeelden van geschikte multiisocyanaten omvatten benzeen-1,2,4-triisocyanaat, naftaleen-1,2,5,7-tetraisocyanaat en dergelijke. Bijzonder geschikt is een in de handel verkrijgbaar produkt, bekend als PAPI-1, een polyarylpolyisocyanaat met een gemiddelde van drie isocyanaatgroepen per

molecuul en een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 380. Een dergelijke verbinding kan worden beschouwd als een reeks van met isocyanaat gesubstitueerde benzeenringen, verbonden via methyleenbruggen.

De multiiminen, die ook bekend zijn als multiaziridinyilverbindingen, zijn bij voorkeur die, welke drie of meer aziridinerings per molecuul bevatten. Voorbeelden van dergelijke verbindingen omvatten de triaziridinylfosfineoxiden of -sulfiden, zoals tri(1-aziridinyl)fosfineoxide, tri(2-methyl-1-aziridinyl)fosfineoxide, tri(2-ethyl-3-decyl-1-aziridinyl)fosfinesulfide en dergelijke.

De multialdehyden worden voorgesteld door verbindingen, zoals 1,4,7-naftaleentricarboxyaldehyd, 1,7,9-antraceen-tricarboxyaldehyd, 1,1,5-pentaaan-tricarboxyaldehyd en overeenkomstige multialdehyde bevattende alifatische of aromatische verbindingen. De multiketonen kunnen worden voorgesteld door verbindingen, zoals 1,4,9,10-antraceenteron, 2,3-diacetonylcyclohexanon en dergelijke. Voorbeelden van de multianhydriden omvatten pyromellietzuurdianhydride, styreen-maleinezuuranhydride-copolymeren en dergelijke. Voorbeelden van multiesters omvatten diethyladipaat, triethylcitraat, 1,3,5-tricarbethoxybenzeen en dergelijke.

De bij voorkeur toegepaste multihalogeniden zijn siliciumtetrahalogeniden, zoals siliciumtetrachloride, siliciumtetrabromide, en siliciumtetrajodide en de trihalogeensilanen, zoals trifluorsilaan, trichloorsilaan, trichloorethylsilaan, tribroombenzylsilaan en dergelijke. Eveneens de voorkeur wordt gegeven aan de met multihalogeën gesubstitueerde koolwaterstoffen, zoals 1,3,5-tri(broommethyl)benzeen, 2,4,6,9-tetrachloor-3,7-decadien, en dergelijke, waarin het halogeen is gebonden aan een koolstofatoom dat op de plaats alfa is ten opzichte van een activerende groep, zoals een etherbinding, een carbonylgroep of een koolstof-aan-koolstof dubbele binding. Substituenten, die inert zijn met betrekking tot lithiatomen in het eindstandig reactieve polymeer, kunnen ook aanwezig zijn in de actieve halogeën bevattende verbindingen. Anderzijds kunnen andere geschikte reactieve groepen, verschillend van het halogeen als bovenstaand beschreven, aanwezig zijn.

Voorbeelden van verbindingen, die meer dan een type functionele groep omvatten, zijn 1,3-dichloor-2-propanon, 2,2-dibroom-3-decanon, 3,5,5-trifluor-4-octanon, 2,4-dibroom-3-pentanon, 1,2,4,5-diepox-3-pentanon, 1,2,4,5-diepox-3-hexanon, 1,2,11,12-diepox-8-pentadecanon, 1,3,18,19-diepox-7,14-eicosaandion, en dergelijke.

Naast de silicium-multihalogeniden, als hierboven beschreven, kunnen andere metaal-multihalogeniden, in het bijzonder die van tin, lood of

germanium eveneens gemakkelijk worden toegepast als koppelings- en vertakkingsmiddelen. Difunktionele tegendelen van deze middelen kunnen ook worden toegepast, waarbij een lineair polymeer in plaats van een vertakt polymeer resulteert.

- 5 Breed gesproken en als voorbeeld wordt een traject van ongeveer 0,01 tot 4,5 milliequivalenten koppelingsmiddel per 100 g monomeer toegepast, tegenwoordig bij voorkeur ongeveer 0,01 tot 1,5 voor het verkrijgen van de gewenste Mooney viscositeit.

De grotere hoeveelheden hebben een neiging te resulteren in de pro-
 10 duktie van polymeren die eindstandig reactieve groepen of onvoldoende koppeling bevatten. Een equivalent van een behandelingsmiddel per equivalent lithium wordt beschouwd als een optimale hoeveelheid voor maximale vertakking, indien dit resultaat wordt gewenst in de produktielijn. Het koppelingsmiddel kan toegevoegd worden aan de koolwaterstofoplossing,
 15 bijvoorbeeld in cyclohexaan, aan het polymerisatiemengsel in de uiteinde-
 lijke reactor onder geschikt mengen voor het verdelen en de reactie.

Polymeren die bereid zijn door toepassing van de modificeermiddelen van deze uitvinding in polymerisaties in oplossing kunnen worden gewonnen onder toepassing van conventionele technieken. In veel gevallen zal het
 20 gewenst zijn resterende koolstof-lithium-bindingen te vernietigen, welke aanwezig kunnen zijn in de polymeeroplossing en het synthetisch geproduceerde polymeer te winnen. Het kan eveneens gewenst zijn extra antioxidantia aan de polymeeroplossing toe te voegen teneinde verder het geproduceerde polybutadien te beschermen tegen eventuele nadelige effecten
 25 van contact met zuurstof. Het bereide polymeer kan worden geprecipiteerd uit de polymeeroplossing en alle resterende lithiumdelen kunnen worden gedesactiveerd door de toevoeging van kleine alcoholen, zoals isopropylalcohol aan de polymeeroplossing. Het polydieen kan worden gewonnen uit
 30 het oplosmiddel en residu door middel van methoden zoals decanteren,
 filtreren, centrifugeren en dergelijke. Strippen met stoom kan eveneens worden toegepast voor het verwijderen van vluchtige organische verbindingen.

De onderhavige uitvinding wordt toegelicht door de volgende voor-
 beelden. Tenzij specifiek anders aangegeven hebben delen en percentages
 35 betrekking op het gewicht.

Voorbeeld I

In dit experiment werd polyisopreen met een hoge 3,4-microstructuur synthetisch bereid onder toepassing van ethyltetrahydrofurfurylether als

het modificeermiddel. Bij de werkwijze werd 1.500 g van een gedroogd voormengsel van siliciumdioxide/moleculaire zeef/aluminium, bevattende 19,4% isopreen in hexaan geladen in een reactor van 3,8 l. Nadat het afvangniveau van 2,9 dpm was bepaald werden 0,64 ml netto ETE (ethyl-
5 tetrahydrofurfurylether; 7,2 M) en 1,65 ml van een 0,75 M oplossing van n-butyllithium (in hexaan; 1,3 ml voor de initiering en 0,35 ml voor het afvangen van het voormengsel) aan de reactor toegevoegd. De molverhouding van modificeermiddel/n-butyllithium (n-BuLi) was 5. Men liet de polymerisatie voortgaan gedurende 1 uur bij 70°C. Analyse van de resterende mono-
10 meren, aanwezig in het polymerisatiemengsel, door gaschromatografie gaf aan, dat de polymerisatie op dit tijdstip voor 96,5% volledig was. De polymerisatie werd nog 30 min voortgezet voor het verzekeren van 100% omzetting. Vervolgens werd 5 ml van een 1 M ethanoloplossing (in hexaan) aan de reactor toegevoegd om de polymerisatie te stoppen en het polymeer
15 werd uit de reactor verwijderd en gestabiliseerd met 1 phm antioxidans. Na het afdampen van hexaan werd het verkregen polymeer bij 50°C gedroogd in een vacuumoven. Van het bereide polyisopreen werd bepaald, dat dit een glasovergangstemperatuur (Tg) bij -9°C had. Verder werd bepaald, dat het een microstructuur bezat, welke bestond uit 31% 1,4-polyisopreeneenheden,
20 64% 3,4-polybutadieeneenheden en 6% 1,2-polyisopreeneenheden.

Voorbeelden II - V

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat de verhoudingen van ETE/n-BuLi werd gewijzigd van
25 5 tot 0,5 - 3. De Tg's en microstructuren van de verkregen polyisoprenen zijn weergegeven in tabel A.

9300595

Tabel A						
Polyisoprenen bereid via ETE/n-BuLi						
				Microstructuur		
Voor- beeld nr.	ETE/n-BuLi verhouding	PZN* temp.	Tg (°C)	1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
I	5,0	70°C	- 9	31	64	5
II	3,0	70°C	-15	37	57	6
III	2,0	70°C	-23	41	52	7
IV	1,0	70°C	-38	60	37	3
V	0,5	70°C	-53	81	19	0
VI	5,0	60°C	0	24	66	10
* PZN temp. = polymerisatietemperatuur						

Voorbeeld VI

- 15 De werkwijze, beschreven in voorbeeld I, werd in dit voorbeeld toe-
gepast, behalve dat de polymerisatietemperatuur werd gewijzigd van 70°C
in 60°C. Van het geproduceerde polyisopreen werd bepaald, dat dit een Tg
bij 0°C had. Verder werd ervan bepaald, dat het een microstructuur bezat,
die 24% 1,4-polyisopreeneenheden, 66% 3,4-polybutadieeneenheden en 11%
20 1,2-polyisopreeneenheden bevatte.

Voorbeelden VII - XI

- De werkwijze, beschreven in voorbeeld I werd in deze voorbeelden
toegepast, behalve dat MTE(methyltetrahydrofurfurylether) werd gebruikt
25 als het modificeermiddel. De Tg's van de polyisoprenen, bereid tezamen
met de verhoudingen van MTE/n-BuLi, die toegepast werden, zijn in tabel-
vorm weergegeven in tabel B.

Tabel B						
Polyisoprenen bereid via MTE/n-BuLi						
				Microstructuur		
Voor- beeld nr.	MTE/n-BuLi verhouding	PZN* temp.	Tg (°C)	1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
VII	1,0	70°C	-39	62	37	1
VIII	2,0	70°C	-26	48	49	3
IX	3,0	70°C	-19	42	54	4
X	5,0	70°C	-14	36	58	6
XI	10,0	70°C	- 7	30	63	7

Voorbeelden XII - XVI

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I, werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat BTE (butyltetrahydrofurfurylether) als het modifi-
ceermiddel werd toegepast. De Tg's van de polyisoprenen, bereid tezamen
met de verhoudingen van BTE/n-BuLi, die toegepast werden, zijn in tabel-
vorm weergegeven in tabel C.

Tabel C						
Polyisoprenen bereid via BTE/n-BuLi						
				Microstructuur		
Voor- beeld nr.	BTE/n-BuLi verhouding	PZN* temp.	Tg (°C)	1,4-PI	3,4-PI	1,2-PI
XII	1,0	70°C	-35	58	40	2
XIII	2,0	70°C	-22	45	52	3
XIV	3,0	70°C	-15	39	57	4
XV	5,0	70°C	- 9	33	62	5
XVI	10,0	70°C	- 4	29	64	7

Voorbeelden XVII - XXI

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I, werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat MTE (methyltetrahydrofurfurylether) als het modificeermiddel werd gebruikt en een 50/50 mengsel van isopreen/1,3-butadien als voormengsel werd gebruikt. De Tg's van de IBR's, geproduceerd tezamen met verhoudingen van MTE/n-BuLi, die toegepast werden, zijn in tabelvorm weergegeven in tabel D.

Tabel D							
50/50 isopreen-butadieencopolymeren bereid via MTE/n-BuLi bij 70°C							
			Microstructuur (%)				
Voorbeeld nr.	MTE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	1,2-PBd	1,4-PBd	1,2-PI	3,4-PI	1,4-PI
XVII	1,0	-48	24	27	ND	27	22
XVIII	2,0	-39	28	23	2	31	16
XIX	3,0	-37	31	22	2	31	14
XX	5,0	-32	32	19	4	34	11
XXI	10,0	-30	32	19	5	34	10

Voorbeelden XXII - XXV

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I, werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat een 20/80 mengsel van styreen/1,3-butadien werd gebruikt als het voormengsel. De Tg's van de bereide SBR's, de verhoudingen van ETE/n-BuLi, die toegepast werden, en de microstructuren ervan zijn in tabelvorm weergegeven in tabel E. De gegevens van ozonolyse gaven aan, dat het styreen willekeurig was verdeeld in de verkregen SBR-ketens.

Tabel E						
20/80 styreen-butadieencopolymeren bereid via ETE/n-BuLi						
			Microstructuur (%)			
5	Voorbeeld nr.	ETE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	1,2-PBd	1,4-PBd	styreen*
	XXII	1,0	-40	43	36	21
	XXIII	2,0	-30	52	28	20
	XXIV	3,0	-28	53	28	19
	XXV	5,0	-24	55	26	19
10						
* Statistisch						

Voorbeelden XXVI - XXVII

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I werd in deze voorbeelden
 15 toegepast, behalve dat een 10/90 mengsel van styreen/1,3-butadieen als
 het voormengsel werd toegepast. De Tg's van de bereide SBR's, de toege-
 paste verhoudingen van ETE/n-BuLi en de microstructuren zijn in tabelvorm
 weergegeven in tabel F. De gegevens van de ozonolyse gaven aan, dat het
 styreen statistisch was verdeeld in de verkregen SBR-ketens.

9300595

Tabel F					
10/90 styreen-butadieencopolymeren bereid via ETE/n-BuLi					
			Microstructuur (%)		
Voorbeeld nr.	ETE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	1,2-PBd	1,4-PBd	styreen*
XXVI	1,0	-45	51	38	11
XXVII	2,0	-37	58	33	9
* Statistisch					

10

Voorbeelden XXVIII - XXIX

De werkwijze, beschreven in voorbeeld I werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat een 10/90 mengsel van styreen/1,3-butadieen als het voormengsel werd gebruikt en MTE (methyltetrahydrofurfurylether) werd gebruikt als het modificeermiddel. De Tg's van de bereide SBR's, tezamen met de toegepaste verhoudingen van MTE/n-BuLi zijn weergegeven tabel G.

20

Tabel G					
10/90 styreen-butadieencopolymeren bereid via MTE/n-BuLi					
			Microstructuur (%)		
Voorbeeld nr.	MTE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	1,2-PBd	1,4-PBd	styreen*
XXVIII	1,0	-54	41	48	11
XXIX	2,0	-44	49	41	10
* Statistisch					

25

Voorbeelden XXX - XXXIII

De in voorbeeld I beschreven werkwijze werd in deze voorbeelden toegepast, behalve dat de polymerisatietemperatuur werd gewijzigd van 70°C in 60°C en butadieen werd toegepast als het voormengsel. De Tg's, de verhoudingen van ETE/n-BuLi en de microstructuren van de verkregen poly-

butadienen zijn in tabelvorm weergegeven in tabel H.

Tabel H				
Polybutadienen bereid via ETE/n-BuLi				
5	Voorbeeld nr.	ETE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	Microstructuur (%)
				1,2-PBd 1,4-PBd
	XXX	2,0	-41	71 29
	XXXI	3,0	-39	76 24
10	XXXII	5,0	-36	76 24
	XXXIII	10,0	-34	78 22
	XXXIV	10,0	-30	80 20

Voorbeeld XXXIV

- 15 De in voorbeeld I beschreven werkwijze werd in dit voorbeeld toegepast, behalve dat de polymerisatietemperatuur werd gewijzigd van 70°C in 60°C en butadieen werd toegepast als het voormengsel. De verhouding van ETE/n-BuLi werd gewijzigd van 5 tot 10. Van het bereide polybutadieen werd bepaald dat dit een Tg bij -30°C heeft. Verder werd bepaald, dat het
- 20 een microstructuur bezit, die 80% 1,2-polybutadieeneenheden en 20% 1,4-polybutadieeneenheden bevat.

Voorbeelden XXXV - XXXIX

- 25 De werkwijze, beschreven in voorbeeld I, werd in deze voorbeelden toegepast, behalve butadieen werd gebruikt als het voormengsel, MTE(methyltetrahydrofurfurylether) werd toegepast als het modificeermiddel en de polymerisatie werd uitgevoerd bij 60°C. De Tg's van de bereide polybutadienen, tezamen met de verhoudingen van MTE/n-BuLi zijn weergegeven in tabel I.

0300595

Tabel I				
Polybutadienen bereid via MTE/n-BuLi				
			Microstructuur (%)	
Voorbeeld nr.	ETE/n-BuLi verhouding	Tg (°C)	1,2-PBd	1,4-PBd
XXXV	1,0	-53	58	42
XXXVI	2,0	-52	60	40
XXXVII	3,0	-45	66	34
XXXVIII	5,0	-41	70	30
XXXIX	10,0	-40	70	30

Terwijl bepaalde representatieve voorbeelden en details zijn weerge-
 geven voor het toelichten van de onderhavige uitvinding, zal het aan de
 deskundigen duidelijk zijn, dat verschillende veranderingen en modifica-
 ties binnen het raam van de onderhavige uitvinding kunnen worden uitge-
 voerd.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van een rubberachtig polyisopreenpolymeer, met het kenmerk, dat men isopreenmonomeer polymeriseert tot polyisopreen met een hoog gehalte 3,4-microstructuur in een inert organisch oplosmiddel bij een temperatuur die ligt in het traject van ongeveer 30°C tot ongeveer 125°C bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem, dat bestaat uit (a) een organolithium-initiator en (b) een alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel, waarbij de alkylgroep in de alkyltetrahydrofurfurylether 1 - 10 koolstofatomen bevat.

2. Werkwijze voor de bereiding van een rubberachtig polymeer, met het kenmerk, dat men 1,3-butadien, isopreen en styreen terpolymeriseert in een inert organisch oplosmiddel bij een temperatuur, die ligt in het traject van ongeveer 30°C tot ongeveer 125°C bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem, dat bestaat uit (a) een organolithium-initiator en (b) een alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel, waarbij de alkylgroep in de alkyltetrahydrofurfurylether 1 - 10 koolstofatomen bevat.

3. Werkwijze voor de bereiding van een rubberachtig polymeer, met het kenmerk, dat men styreen en isopreen copolymeriseert in een inert organisch oplosmiddel bij een temperatuur, die ligt in het traject van ongeveer 30°C tot ongeveer 125°C bij aanwezigheid van een katalysatorsysteem, dat bestaat uit (a) een organolithium-initiator en (b) een alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel, waarbij de alkylgroep in de alkyltetrahydrofurfurylether 1 - 10 koolstofatomen bevat.

4. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de molverhouding van de alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel tot de organolithium-initiator ligt in het traject van 0,25 tot ongeveer 15.

5. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 4, 5 en 6, met het kenmerk, dat de alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel gekozen is uit de groep, bestaande uit methyltetrahydrofurfurylether, ethyltetrahydrofurfurylether, propyltetrahydrofurfurylether en butyltetrahydrofurfurylether.

6. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat ongeveer 0,01 phm tot 0,1 phm van de organolithium-initiator aanwezig is.

7. Werkwijze volgen een van de conclusies 10, 11 en 12, met het

kenmerk, dat de organolithium-initiator een organomonolithiumverbinding is.

8. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 13, 14 en 15, met het kenmerk, dat de molverhouding van de alkyltetrahydrofurfurylether als
5 modificeermiddel tot de organolithium-initiator ligt in het traject van ongeveer 0,5 tot ongeveer 10.

9. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de alkyltetrahydrofurfurylether als modificeermiddel methyltetrahydrofurfurylher is.

10 10. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het inerte organische oplosmiddel hexaan is.

=====

