



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 896

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 05 82
(21) PV 3493-82

(51) Int. Cl. C 08 F 8/04

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 10 85

(75)

Autor vynálezu MOLOVÁ JANA ing., Kladno
SVOBODA PETR RNDr. CSc.,
HETFLÉJS JIRÍ ing. DrSc.,
SUFCÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob homogenní hydrogenace nenasycených polymerů

1

Vynález se týká způsobu homogenní hydrogenace nenasycených polymerů katalyzované sloučeninami niklu.

Je známo, že jedním ze způsobů zvýšení oxidační stability polymerů obsahujících nenasycené vazby mezi atomy uhlíku je odstranění jejich nenasycenosti hydrogenací. K účinné hydrogenaci polymerů za použití běžných heterogenních katalyzátorů jako jsou Raneyův nikl, nikl na křemelině (NSR pat. 1 106 961, NSR pat. 2 322 234), Pd/CaCO₃ (J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 1211 (1979), 10 % Pd na uhlí a 1 % Pt/Al₂O₃ (NSR pat. 2 845 615, belg. pat. 871 348) je nezbytné pracovat při reakčních teplotách 140 až 225 °C, vyšších tlacích vodíku a v přítomnosti velkého množství katalyzátoru. V případě některých heterogenních katalyzátorů je na závadu vysoká cena použitého kovu (Pt, Pd). Za uvedených reakčních podmínek dále dochází ke snadné otravě katalyzátorů nečistotami těžko odstranitelnými z polymeru a často nelze zabránit ani degradaci polymeru.

Je dále známo, že řadu z těchto nevýhod lze odstranit provedením hydrogenace v přítomnosti rozpustných katalyzátorů, které byly dosud získány reakcí sloučenin niklu s trialkylalany, např. trietylalanem (franc. pat. 1 581 146, US pat. 3 595 942, 3 646 142, 3 696 088, NSR pat. 1 920 403), triisobutylalanem (NSR pat. 2 322 234, 2 437 787, 2 748 884), organolithnými sloučeninami, zejména n-butyllithiem (brit. pat. 1 213 411, jap. pat. 70-39 556, US pat. 3 541 064), sodíkem (jap. pat. 71-02 381), organohorečnatými sloučeninami, např.

dietylhořčíkem (brit. pat. 1 213 411, US pat. 3 541 064), případně komplexními hydridy, např. LiAlH_4 (brit. pat. 1 229 573). Vhodnou katalytickou aktivitu vykazovaly i systémy založené na sloučeninách kobaltu aktivovaných trietylalanem (NSR pat. 2 904 637), dietylhořčíkem a n-butyllithiem (brit. pat. 1 213 411).

Nyní bylo nalezeno, že hydrogenaci nenasycených polymerů lze výhodně provést v přítomnosti dvousložkového katalyzátoru sestávajícího a) z organické sloučeniny niklu, ve které je organická část molekuly připojena k atomu niklu pouze prostřednictvím atomu kyslíku a obsahuje 3 až 12 atomů uhlíku, přednostně 4 až 8 atomů uhlíku a b) z organohlinité sloučeniny obecného vzorce $\text{R}_n^1 (\text{R}^2\text{O})_{3-n}\text{Al}$, kde R^1 značí etylskupinu, R^2 značí alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, přednostně metyl, etyl, propyl a butylskupinu a n se rovná 1 až 2,5.

Skupinou výše vymezených organických sloučenin niklu jsou nikelnaté soli karboxylových kyselin obecného vzorce $(\text{RCOO})_2\text{Ni}$, kde R představuje uhlovodíkový radikál o 3 až 12 atomech uhlíku, výhodně o 4 až 8 atomech uhlíku. Tyto karboxyláty zahrnují nikelnaté soli alifatických, aromatických a cykloalifatických kyselin. Příkladem alifatických kyselin jsou propionová, máselná, hexanová, 2-ethylhexanová, oktanová a dodekanová. Příkladem aromatických kyselin jsou kyselina benzoová a její alkylderiváty, příkladem cykloalifatických kyselin pak naftenové kyseliny a cyklohexylkarboxylová kyselina. Příkladem aromatických karboxylových kyselin substituovaných hydroxyskupinou jsou kyselina alfa-hydroxyfenyloctová, kyselina salicylová a alkylsubstituované kyseliny salicylové jako např. diizopropylsalicylová kyselina.

Další přednostně užívané organické sloučeniny niklu ve smyslu vynálezu jsou alkandionáty nikelnaté, v nichž organická část je vázána k niklu prostřednictvím kyslíku karbonylových skupin. Příkladem této skupiny látek jsou 1,3-pentandion, 1,3-hexandion, acetocetan metylnatý a acetocetan etylnatý.

Organohlinité sloučeniny obecného vzorce $\text{R}_n^1 (\text{R}^2\text{O})_{3-n}\text{Al}$ ve smyslu vynálezu zahrnují jak známé alkyl (alkoxy) alany obsahující 1 nebo 2 alkylsubstituenty, jako např. dietyl(etoxy)alan, dietoxy(etyl)alan, tak i látky charakterizované necelým indexem n . V tomto případě lze látku o žádaném průměrném složení výhodně získat reakcí trietylalanu s příslušným bezvodým alkoholem v inertním rozpouštědle, výhodně v rozpouštědle zvoleném jako reakční prostředí pro hydrogenaci polymerů, za použití obou komponent v daném molárním poměru. Tak např. látku o složení $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}(\text{CH}_3\text{O})_{1,5}\text{Al}$ lze připravit reakcí 1 molu trietylalanu s 1,5 moly bezvodného metanolu.

Katalyzátory podle vynálezu se připravují smíšením alespoň jedné z výše vymezených organických sloučenin niklu s výše vyznačenou organohlinitou látkou ve vhodném rozpouštědle nebo přímo v roztoku hydrogenovaného polymeru. Katalytické vlastnosti takto získaných katalytických systémů závisí na typu organické sloučeniny niklu a organohlinité látky a lze je obměňovat i změnou molárního poměru obou složek. Ačkoliv katalyticky účinné systémy vznikají v širokém rozmezí těchto poměrů od 1:0,5 až 1:5, je k přípravě katalyzátorů účinných za mírných reakčních podmínek výhodné pracovat s molárními poměry 1:3 až 1:4. Jako rozpouštědla pro přípravu katalyzátoru lze použít těch látek, které jsou inertní vůči organohlinité

sloučenině a zabránují koagulaci hydrogenovaného polymeru po přidání roztoku katalyzátoru k roztoku polymeru nebo při přípravě katalyzátoru v roztoku polymeru. Přípravu katalyzátoru lze výhodně provést v rozpouštědlech polymeru, přednostně alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících a jejich směsích, např. cyklohexanu, benzenu a toluenu. Pro přípravu katalyzátoru lze tato rozpouštědla použít i v případě, že daná výchozí organická sloučenina niklu je v použitém množství jen částečně rozpuštěna ve zvoleném rozpouštědlovém systému. Katalyzátory lze získat v širokém rozmezí reakčních teplot od 0 °C až do bodu varu rozpouštědla za daného tlaku, výhodně při 40 až 80 °C i za přítomnosti vzduchu, výhodně za použití inertních plynů, např. dusíku nebo argonu. K získání katalytických systémů účinných za mírných reakčních podmínek je vhodné katalyzátor připravovat odděleně v atmosféře inertního plynu.

Dále bylo nalezeno, že průběh hydrogenace za normálního nebo mírně zvýšeného tlaku vodíku lze výhodně řídit volbou typu organohlinité sloučeniny. Tak např. dosažená maximální konverze nenasycených vazeb polymeru pro systém založený na dané organické sloučenině niklu klesá s rostoucím počtem alkoxyskupin organohlinité sloučeniny (klesající hodnotou n) a dále se zvyšujícím se počtem atomů uhlíku v substituentu R^2 .

Katalyzátory podle vynálezu tak umožňují snadněji dosáhnout požadované selektivity reakce a zjednodušují proces výroby částečně hydrogenovaných polymerů (viz např. US pat. 3 595 942, NSR pat. 2 436 425, NSR pat. 2 005 731).

Nenasycenými polymery ve smyslu vynálezu jsou polymerní látky obsahující hydrogenovatelné alifatické C=C vazby, přednostně polymery vznikající polymerací konjugovaných dienů a jejich kopolymerací s vinylsubstituovanými aromatickými uhlovodíky. Příkladem těchto nenasycených polymerů jsou polybutadien, polyisopren, butadien-styrenový kopolymer a butadien-isoprenový kopolymer. Polymery hydrogenovatelné způsobem podle vynálezu mohou být připraveny polymerací ve hmotě, v roztoku nebo emulzní polymerací, a to jak radikálovou a aniontovou polymerací, tak i polymerací provedenou v přítomnosti Zieglerových systémů. Podle vynálezu lze účinně hydrogenovat směsné polymery obsahující dienovou a monocenovou složku jak ve statistické (nahodilé) distribuci, tak i sledové kopolymery např. typů A-B a A-B-A, kde A představuje monoenovou složku a B dienovou složku kopolymeru.

Hydrogenace podle vynálezu se provádí s roztoky výše vymezených polymerů v alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících jako rozpouštědlech, přednostně v cyklohexanu, benzenu, toluenu a jejich směsích, při tlacích vodíku od normálního do 10 MPa a reakčních teplotách od 10 do 130 °C, výhodně při teplotách 40 až 100 °C. Bylo nalezeno, že za výše uvedených podmínek dochází k selektivní hydrogenaci alifatických dvojných vazeb nenasyceného polymeru, aniž by reakce byla významně doprovázena nežádoucí degradací polymeru.

Koncentrace polymeru je dána technologickými a ekonomickými hledisky. Obvykle je účelné provést s roztoky obsahující polymer v koncentraci 1 až 25 hm. %, výhodně 1 až 10 hm. %, při čemž viskozita těchto roztoků se může pohybovat od 2 do 1 000 mPa s.

Po skončení hydrogenace lze katalyzátor odstranit a polymer z reakční směsi získat známými postupy, výhodně např. promytím reakční směsi roztokem anorganické kyseliny a poté

vodou do neutrální reakce a vydělením polymeru koagulací např. metanolem, etanolem nebo acetonem.

Dále uvedené příklady znázorňují postup podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Navážky sloučenin jsou v hmotnostních dílech.

Příklad 1

Do hydrogenačního reaktoru opatřeného míchadlem a přívodem vodíku s měřidlem jeho spotřeby bylo vneseno 100 objemových dílů 2,5 % roztoku Solprenu 1205 (styren-butadienového blokového kopolymeru o průměrné mol. hmotnosti 80 000 a obsahujícího 25 % styrenu) v bezvodém cyklohexanu, reaktor byl střídavě odvzdušněn a naplněn vodíkem a poté bylo do reakční směsi za míchání přidáno 23 dílů roztoku katalyzátoru připraveného z 3,1 dílů 1,3-pentandionátu nikelnatého a 48 dílů 5 % roztoku Solprenu 1205 a 77,5 dílů 6 % roztoku dietyl(etoxy)alanu v cyklohexanu v interní atmosféře při 40 °C. Hydrogenace byla provedena při 40 °C a tlaku vodíku 0,12 MPa. Po 10 minutách reakce bylo 96 % (stanoveno ozonometricky) olefinických vazeb polymeru zhydrogenováno.

Příklad 2

Příkladu 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo dietyl(etoxy)alanu byl použit dietyl(metoxy)alan v různém molárním poměru k nikelnaté sloučenině. Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

Mol.poměr Ni:Al	Reakční doba, min ^a	Stupeň hydrogenace, %
1,5:1	30 ^a	75
1:1,5	25 ^a	84
1:3	20	96
1:4	15	98

^aPo této době již nedocházelo k výraznější spotřebě vodíku

Příklad 3

Do hydrogenačního reaktoru z příkladu 1 bylo vneseno 100 objemových dílů 2,5 % cyklohexanového roztoku styren-butadienového kopolymeru obsahujícího 50 % butadienu a připraveného emulzní kopolymerací ($M_N = 7,0 \times 10^4$) a použitého bez odstranění zbytku emulgátoru, přenašečů řetězce a antioxidantu (Ionol), poté 0,5 dílu 1,3-pentandionátu nikelnatého, reaktor byl střídavě odvzdušněn a naplněn vodíkem. Poté bylo k reakční směsi přidáno 9 dílů 7,5 % roztoku $(C_2H_5)_n(CH_3O)_{3-n}Al$ v cyklohexanu a hydrogenace byla provedena při 40 °C a tlaku 0,12 MPa. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

Al sloučenina n	Reakční doba, min	Stupeň hydrogenace, %
1	60	53
1,5	60	71
2	20	82

Příklad 4

Příklad 3 byl zopakován s tím rozdílem, že jako organohlinité sloučeniny byly použity látky obecného vzorce $(C_2H_5)_2(R^2O)Al$ v molárním poměru k 1,3-pentandionátu nikelnatému rovném 3:1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

R^2	Reakční doba, min ^a	Stupeň hydrogenace, %
CH_3	20	82
C_2H_5	20	75
$i-C_3H_7$	25	72
$n-C_4H_9$	30	70
$t-C_4H_9$	60	10
$CH_3OCH_2CH_2$	20	73
cyklohexyl	60	64

^aPo této době již nedocházelo k výraznější spotřebě vodíku

Příklad 5

Do vysokotlakého hydrogenačního reaktoru opatřeného vysokoobrátkovým míchadlem bylo vneseno 100 objemových dílů 2,5 % roztoku polymeru z příkladu 3 a hydrogenace byla provedena v přítomnosti katalyzátorů připravených reakcí organických sloučenin niklu s dietylmethoxyalanem v molárním poměru $Ni:Al = 1:3$ přímo v roztoku polymeru pod vodíkem za podmínek uvedených v tabulce 4. Poté byla reakční směs z reaktoru vypuštěna do nádoby opatřené míchadlem a za stálého míchání k ní bylo přidáno 60 objemových dílů 33 % kyseliny chlorovodíkové. Po rozložení katalyzátoru, které se projevilo odbarvením reakční směsi, byla vodná vrstva oddělena, roztok polymeru byl promyt vodou do neutrální reakce a po oddělení vodné vrstvy byl polymer z roztoku oddělen koagulací metanolem. Takto získaný hydrogenovaný polymer byl zbaven zbytků rozpouštědel sušením za vakua za normální teploty. Stupeň hydrogenace polymeru byl určen pomocí IČ spektroskopické analýzy, na základě intenzity pásů u 910 a

990 cm^{-1} příslušejících vinylové skupině a u 960 cm^{-1} odpovídajícímu trans-CH=CH vazbám polymeru, po předchozí kalibraci na množství spotřebovaného vodíku, provedené pro polymer při hydrogenaci za normálního tlaku vodíku. Dosažený stupeň hydrogenace je zřejmý z tabulky 4.

Tabulka 4

Nikelnatá sloučenina (dílů)	Teplota, °C (tlak vodíku, MPa)	Rozpouštědlo (reakční doba, min)	Stupeň hydrogenace, %
máslan (0,25)	110 (5)	venzen, 120	92
2-ethylhexanoát (0,77)	60 (2)	cyklohexan, 30	nad 98
oktanoát (0,77)	80 (2)	toluen, 30	nad 98
dodekanoát (1,1)	130 (4)	cyklohexan, 120	90
diisopropylsali- cylát (1,0)	80 (1,7)	toluen, 120	84

Příklad 6

Do vysokotlakého hydrogenačního reaktoru z příkladu 5 bylo vneseno 100 dílů cyklohexanového roztoku polymerů uvedených v tabulce 5 a hydrogenace byla provedena na přídávku 23 dílů roztoku katalyzátoru z příkladu 1. Polymery byly hydrogenovány při 70 °C a tlaku vodíku 2 MPa po dobu 60 min. Izolace polymeru a stanovení stupně jeho hydrogenace bylo provedeno způsobem popsaným v příkladu 5. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 5.

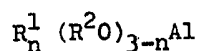
Tabulka 5

Polymer	Konc. polymeru v roztoku, hm. %	Stupeň hydrogenace, %
polybutadien ($M_N = 18,2 \cdot 10^4$, lineární)	1	100
styren-isoprenový kopolymer ^a (25 % isoprenu, $M_N = 8,5 \cdot 10^4$)	5,0	nad 98
styren-butadienový kopolymer ^b (50 % butadienu, $M_N = 7,0 \cdot 10^4$)	7,5	nad 98

^aPřipraven aniontovou kopolymerací iniciovanou n-butyllithiem a obsahující 0,5 % Ionolu jako antioxidantu. ^bPřipraven emulzní radikálovou kopolymerací a použito bez odstranění zbytku emulgátoru, přenašečů řetězce a antioxidantu (Ionolu).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob homogenní hydrogenace nenasycených polymerů obsahujících hydrogenovatelné olefinické C=C vazby, výhodně dienových polymerů a jejich kopolymerů s vinylaromatickými uhlovodíky jako polybutadienu, polyisoprenu, butadien-styrenových a isopren-styrenových kopolymerů ve formě jejich roztoku v alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících, výhodně cyklohexanu, benzenu, toluenu a jejich směsích, katalyzované sloučeninami niklu, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyzátoru připraveného smíšením organické sloučeniny dvojmocného niklu obsahující organický radikál o třech až dvanácti atomech uhlíku, přednostně o čtyřech až osmi atomech uhlíku, vázaný ke kovu prostřednictvím atomu kyslíku s organohlinitou sloučeninou obecného vzorce



kde R^1 značí etylskupinu a R^2 značí alkylskupinu obsahující jeden až osm atomů uhlíku, přednostně metyl, etyl, propyl a butylskupinu a n se rovná 1 až 2,5 v molárním poměru 1:0,5 až 1:5, za použití roztoku polymeru o hmotnostní koncentraci 1 až 25 % při teplotě 10 až 130 °C, výhodně 40 až 80 °C a tlaků vodíku od normálního do 10 MPa.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že organickou sloučeninou niklu jsou karboxyláty obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje alkyl-, cykloalkyl- a arylradikál o třech až dvanácti atomech uhlíku, přednostně o čtyřech až osmi atomech uhlíku, včetně radikálů substituovaných v alfa, případně beta poloze hydroxyskupinou.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že organickou sloučeninou niklu jsou nikelnaté sloučeniny obecného vzorce $(R-CO-CH_2-CO-R')_2Ni$, kde R představuje přednostně metyl a etylskupinu a R' představuje přednostně metyl, metoxy a etoxyskupinu.