



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209155
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 12 78
(21) (PV 8220-78)
(32)(31)(33) Právo přednosti od 06 01 78
(WP C 08 F/203 118)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno
(45) Vydáno 01 02 83

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/46
C 08 F 36/06

(75)

Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELISABETH dipl. chem., SCHKOPAU, GÖTZ REINER dr. ing., HALLE,
GRIEHL VOLKER dipl. chem., STUBENRAUCH DIETER ing., HALLE-NEUSTADT,
WEBER LOTHAR dr. dipl. chem., SCHKOPAU, FRÖLICH HANS-OTTO dr. dipl. chem., JENA-LOBEDA,
HEUBLEIN GÜNTHER prof. dr. dipl. chem., KEISER STEFAN dr. dipl. chem.,
STADERMANN DIETMAR dr. dipl. chem., JENA a HARTUNG HORST dr. dipl. chem., GERSTUNGEN (NDR)

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu z C₄ frakce

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakce na homopolymery a kopolymery, obsahující popřípadě funkční skupiny, mající předem zvolenou molekulovou hmotnost v rozmezí od 1000 do 300 000, v homogenní fázi, v přítomnosti alkalikových iniciátorů, zejména lithiových iniciátorů.

C₄ frakce, zejména takové, které vznikají při pyrolýze ropy, jsou směsí parafinů, olefinů a butadienu-1,3. Aby se dal butadien-1,3 z této směsi využít pro polymeraci, je třeba jej nejprve z této směsi izolovat v náležitě čistotě, což je spojeno s náklady na separační proces.

Byly však již popsány způsoby, které umožňují selektivně polymerovat butadien-1,3 přímo v C₄ frakci. Z DE DOS 2 431 258 je známo, že lze získávat polybutadien roztokovou polymerací pomocí organolithiového polymeračního iniciátoru obecného vzorce R-Li, kde R je alkyl nebo aryl, například n-butyllithium, za použití frakce C₄, obsahující butadien-1,3, vzniklé při krakování ropy anebo dehydrogenací butanové frakce. K do-

sažení vyšších podílů struktury 1,2 v polybutadienu se k polymeračnímu systému přidávají před anebo během polymerace polární sloučeniny jako donory elektronů.

Kombinace organolithiové sloučeniny s polární sloučeninou dává podle tohoto DOS kromě toho i takový typ katalyzátoru, který reaguje méně s ostatními složkami C₄ frakce, zejména s C₅ uhlovodíky, obsaženými v této frakci jako nečistoty, a tím se deaktivuje v menší míře než jak je tomu v případě opaku. To má tu výhodu, že stačí používat menší množství organolithiové sloučeniny.

Z příkladů v DE DOS 2 431 258 však lze usoudit, že se stále ještě spotřebuje až 65 % použité organolithiové sloučeniny k vychytání nečistot a že konverze butadienu je jen cca 60 %. Použití monolithiové sloučeniny jako polymeračního iniciátoru má kromě toho tu nevýhodu, že se nedají připravit polymery, mající na každém konci řetězce funkční skupinu. Získané polymery se dají funkcionalizovat jen na jednom konci řetězce.

209155

Kromě toho je syntéza blokových kopolymerů typu A-B-A pomocí iniciátorů obecného vzorce R-Li problematická.

Z odborné literatury je známo, že se takovéto polymery dají zpravidla připravit aniontovou polymerací bifunkčních, většinou organodilithiových sloučenin za stechiometricky kontrolovatelné reakce a za použití čistého butadienu jako monomeru (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974) 5, str. 191; US 3 135 716; DE DOS 2 425 924; SSSR 296 775). V různých popisech vynálezů (DE pat. 1 169 674; DE-DAS 1 170 645; DD 99 170) se vyzdvihují jako zvláště vhodné iniciátory dilithiové adukty konjugovaných dienů, zejména butadienu-1,3, isoprenu 2,3-dimethylbutadienu, obsahující 1 až 7 dienových jednotek.

K vytvoření těchto alkalokovových aduktů je potřeba jako reakčního média bezpodmínečně etheru, neboť se nedají připravit v rozpouštědlech s nižší dielektrickou konstantou (US 2 816 936).

Pokud se provádí polymerace s pomocí těchto rozpouštědel, obsahujících ether, dochází velmi lehko ke snižování aktivity iniciátoru a polymeru, neboť se ether štěpí. Známé způsoby předpokládají proto úplnou nebo částečnou náhradu etheru nepolárním rozpouštědlem před vlastní polymerační reakcí (US 3 377 404; US 3 388 178; DE DAS 1 768 188; DE DOS 1 817 479), neboť při polymeraci čistého butadienu-1,3 v uhlovodících i při přítomnosti menších množství polárních rozpouštědel za odpovídající čistoty reagentů se dají sotva očekávat vedlejší reakce. Přesto vedou podmínky, nutné pro odstranění etheru, často již samy o sobě k částečné deaktivaci iniciátoru a k zvýšeným výrobním nákladům.

Tyto nevýhody známých způsobů odstraňuje způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 -frakce na homopolymery a kopolymery, které popřípadě obsahují funkční skupiny a mají předem zvolenou molekulovou hmotnost v rozsahu od 1000 do 250 000, v homogenní fázi v přítomnosti alkalokovových organických iniciátorů, s výhodou lithiových iniciátorů a popřípadě v přítomnosti aniontově polymerovatelných kopolymerů, s výhodou akrylonitrilu, styrenu, α -methylstyrenu, isoprenu nebo methylmethakrylátu, spočívající v tom, že se polymerace provede v přítomnosti dilithiových aduktů konjugovaných, popřípadě substituovaných dienů, které obsahují 2 až 6 monomerních jednotek v molekule a 1 nebo 2 methylové skupiny jako substituenty v molekule dienu, a jsou připraveny ve směsi toluenu nebo diethyletheru s tetrahydrofuranem, přičemž polymerace proběhne ve hmotě v nepřítomnosti rozpouštědla za tlaku a při teplotě, při které se C_4 frakce nachází v kapalné fázi, s výhodou v teplotním rozsahu od -10 do $+100$ °C.

Způsob dle vynálezu lze s výhodou provádět tak, že se polymerace provede v přítomnosti roztoku dilithiového aduktu konjugovaného dienu, obsahujícího v molekule 4 až 12 atomů uhlíku, s výhodou butadienu 1,3-isoprenu nebo 2,3-dimetyl-1,3-

-butadienu ve směsi toluenu nebo diethyletheru s tetrahydrofuranem, obsahující 5 až 30 hmotnostních % tetrahydrofuranu, vztaženo na celkové množství rozpouštědla.

Rozpusťné dilithiové adukty, použitelné jako iniciátory pro způsob selektivní polymerace podle vynálezu, se připraví reakcí lithia s konjugovaným dienem, obsahujícím 4 až 12 uhlíkových atomů v molekule, zejména s butadienem-1,3, isoprenem nebo 2,3-dimetyl-1,3-butadienem, v přítomnosti katalytického množství polycyklického aromatického uhlovodíku, zejména naftalenu, antracenu nebo difenylu a ve směsi toluenu anebo diethyletheru s tetrahydrofuranem, obsahující 5 až 30 objemových % tetrahydrofuranu, vztaženo na celý objem rozpouštědla, za teploty 10 až 30 °C po dobu 1 až 3 h. Vzniklé roztoky dilithiumdienylooligomerů jsou vysoce koncentrovány a vykazují koncentraci $1,6$ až $2,6$ gramatomu Li₁, z čehož je 90 až 98 % ve formě polymeračně aktivní vazby C-Li. Pro vysokou koncentraci lithia malý podíl silně polárních rozpouštědel v roztoku iniciátoru se do polymeračního systému přivádějí spolu s iniciátorem jen minimální množství polárních rozpouštědel, takže nedochází k žádnému snižování aktivity iniciátoru a polymeru vedlejšími reakcemi s etherem.

Jako komonomer pro eventuální kopolymeraci se hodí všechny aniontově polymerovatelné monomery, jako izopren, akrylonitril, styren, α -methylstyren nebo methalmethakrylát, které se přidávají do C_4 frakce. Lze připravovat přitom jak blokové kopolymery typu A-B-A tak i kopolymery se statistickým rozložením monomerů.

Použije-li se oligomerních dilithiumdienylových sloučenin jako iniciátorů, je iniciační perioda tak malá, že polymerační reakce začne prakticky ihned a doba trvání polymerace je krátká. Polymerační doba je zpravidla 1 až 3 h. Nutné množství iniciátoru se stanoví na základě požadované molekulové hmotnosti polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Způsobem podle vynálezu se dají připravit homopolymery a kopolymery s velmi vysokou molekulovou hmotností, například nad 200 000, jakož i velmi nízkomolekulární, například 1000 až 10 000.

Aktivní konce řetězců takto vzniklých živých polymerů se dají známým způsobem funkcionalizovat elektrofilními činidly, tvořícími koncové skupiny, jako například kyslíčným uhlíčitým, alkylenoxidy, epichlorhydrinem, takže mohou vznikat velmi zajímavé telechelické polymery.

Během polymerační reakce se neobjevují terminační reakce, takže se dají po funkcionalizaci aktivních polymerů získat telechelické polymery s vysokou funkcionalitou, blíží se 2.

Produkty získané způsobem podle vynálezu, mají stejné vlastnosti jako ty, které byly získány polymerací čistého butadienu-1,3. Způsob podle vynálezu dává tím pohodlnou a levnou metodu přípravy polybutadienů a kopolymerů butadienu-1,3, které buď mají nebo nemají koncové funk-

ní skupiny, aniž je třeba provádět druhý stupeň separace butadienu-1,3 z C_4 frakce. Ostatní složky C_4 frakce přitom zůstávají nezměněny k dispozici pro další použití.

Vynález je dále objasněn na několika příkladech konkrétního provedení.

Příklad č. 1

Do skleněného autoklávu se vpraví 12,5 mmol oligoisoprenyldilithia, rozpuštěného v 18 ml toluen-tetrahydrofuranové směsi (objemový poměr 90 : 10), spolu s 90 ml C_4 frakce, obsahující 35 hmotnostních % butadienu. Do autoklávu se přidá 520 ml n-heptanu. Homogenní reakční směs se míchá 2 h při 10 °C, načež se polymerace ukončí přidáním methanolu. Získá se 20,5 g polybutadienu, což odpovídá konverzi butadienu téměř 100 %.

Příklad č. 2

K 75 mmol oligoisopropenyldilithia, rozpuštěného ve 110 ml toluen-tetrahydrofuranové směsi, se během 2 h přidává do skleněného autoklávu 200 g C_4 frakce, obsahující 37,5 hmotnostních % butadienu. Po skončení polymerace se k homogennímu roztoku přidá 13,5 g ethylenoxidu, načež se hydrolyzuje vodou. Získá se 73 g kapalného polybutadienu, který na každém konci řetězce obsahuje primární OH skupinu. Střední molekulová hmotnost je 1050 a odpovídá molekulové hmotnosti 1000, vypočtené z poměru monomeru k iniciátoru. Polymer má mikrostrukturu 20 %

1,2- a 80 % 1,4-. Funkcionalita, stanovená acidometrickou titrací a H-NMR metodou byla 1,86. Konverze butadienu byla téměř 100 %.

Příklad č. 3

K roztoku 26 mmol oligobutadiendilithia ve 40 ml toluentetrahydrofuranové směsi se přidá směs 100 ml C_4 frakce, obsahující 35 hmotnostních % butadienu, a 15 g styrenu, rozpuštěného ve 300 ml toluenu. Homogenní reakční směs se míchá po 2 h při 20 °C ve skleněném autoklávu. Vzniká za 100 % výtěžku kopolymer butadien-styren. Produkt má obsah styrenu 40 %.

Příklad č. 4

Do skleněného autoklávu se kontinuálně po dobu 2 h přidává 30 mmol oligoisopropenyldilithia, rozpuštěného ve 45 ml toluen-tetrahydrofuranové směsi. V autoklávu je umístěno přitom 200 g C_4 frakce, obsahující 37,5 hmotnostních % butadienu. Teplota se udržuje na 10 °C. Po skončení přidávání oligoisopropenyldilithia se směs ještě 1 h míchá a potom se polymerace ukončí 25,7 g γ -butyrolaktonu. Vytvořený polybutadienalkoholát se hydrolyzuje vodou. Získá se 100 % výtěžek kapalného polybutadienu, s koncovými OH skupinami a se střední molekulovou hmotností 2350, která leží v rozsahu teoreticky vypočtené molekulové hmotnosti 2500. Funkcionalita polymeru je 2. Polymer má mikrostrukturu 75 % 1,2- a 25 % 1,4-jednotek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakce na homopolymery a kopolymery, které popřípadě obsahují funkční skupiny a mají předem zvolenou molekulovou hmotnost v rozsahu od 1000 do 250 000, v homogenní fázi v přítomnosti alkalokovových organických iniciátorů, s výhodou lithiových iniciátorů a popřípadě v přítomnosti aniontově polymerovatelných kopolymerů, s výhodou akrylonitrilu, styrenu, α -methylstyrenu, isoprenu nebo methylmethakrylátu, vyznačený tím, že se polymerace provede v přítomnosti dilithiových aduktů konjugovaných, popřípadě substituovaných dienů, které obsahují 2 až 6 monomerních jednotek v molekule a 1 nebo 2 methylové skupiny jako substituenty v molekule dienu, a jsou připra-

veny ve směsi toluenu nebo diethyletheru s tetrahydrofuranem, přičemž polymerace proběhne ve hmotě v nepřítomnosti rozpouštědla za tlaku a při teplotě, při které se C_4 frakce nachází v kapalně fázi, s výhodou v teplotním rozsahu od -10 do +100 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije roztok dilithiového aduktu konjugovaného dienu, obsahujícího v molekule 4 až 12 atomů uhlíku, s výhodou butadienu 1,3, isoprenu nebo 2,3-dimethyl-1,3-butadienu ve směsi toluenu nebo diethyletheru s tetrahydrofuranem, obsahující 5 až 30 hmotnostních % tetrahydrofuranu, vztaženo na celkové množství rozpouštědla.