



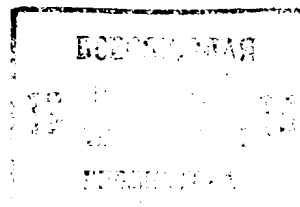
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1425193 A1

(51) 4 С 08 F 4/46, 12/08, С 07 С
33/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (89) DD 237754 (48) 30.07.86
- (21) 7772975/23-04
- (22) 16.05.83
- (31) WP C 07 C/241903
- (32) 23.07.82
- (33) DD
- (46) 23.09.88 Бюл. № 35
- (71) Комбинат ФЕБ Хемеше Верке Буна (DD)
- (72) Элизабет Антон, Отто Урбан и Кристел Хетстедт (DD)
- (53) 547.538.141(088.8)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ α -МЕТИЛСТИРОЛА ИЛИ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
(57) Изобретение относится к многоатомным спиртам, в частности к получению олигомеров α -метилстирола или его производных. Цель - упрощение технологии и повышение качества целевого продукта. Получение его ведут олигомеризацией в полярном растворителе с амальгамой лития, калия, натрия или их смеси. Амальгаму получают взаимодействием ртути с щелочным металлом в полярном растворителе при 20-25°C, при массовом соотношении ртуть:щелочной металл, равном 1:(5-200). Процесс ведут при 10-60°C. В качестве производного α -метилстирола используют о-, м-, п-метил- α -метилстирол. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

(19) SU (11) 1425193 A1

Изобретение относится к способу олигомеризации винилароматических соединений с помощью инициаторов, содержащих щелочные металлы, или с помощью смесей щелочных металлов.

Полученные олигомеры имеют высокую функциональность при реакциях с веществами, создающими концевые функциональные группы.

Известно, что α -метилстирол и его в ядре замещенных производные можно подвергать реакции полимеризации с помощью щелочных металлов или смесей щелочных металлов в полярных растворах с получением олигомеров или полимеров.

Из щелочных металлов используются в основном литий, натрий, калий или смесь щелочных металлов. Щелочные металлы используются в виде суспензии, как стружка, проволока или пластинки. Полимерные или олигомерные винилароматические вещества, полученные с помощью инициаторов, имеют "живые" концы цепи, в них можно ввести функциональные группы реакцией с известными функционализирующими веществами, например алкиленоксидами и окисью углерода. Натрий используется в дисперсном виде. В качестве диспергатора используется парафиновое масло или декалин (патент США № 2985594, кл. 252-431, 1961, патент США № 3346666, кл. 260-879, 1969). Диспергатор действует отрицательно на качество функционализованных олигомеров α -метилстирола, так как он остается в них и действует одновременно как мягчитель, снижая функциональность. Его дополнительное удаление связано со значительными расходами и является неэкономичным.

Цель изобретения - упрощение технологии и повышение качества целевого продукта.

Пример 1. Получение инициатора.

В четырехгорлую шести литровую колбу, снабженную мешалкой, внутренним термометром и капельной воронкой, в атмосфере аргона, вносят последовательно 4,5 л тетрагидрофурана, 146 г натрия с размерами частиц около 5 мм и 2,2 г ртути. Все перемешивают при 298 К. При этом частицы натрия покрываются серебристым слоем амальгамы.

Пример 2. К инициатору, полученному в примере 1, растворенному

в тетрагидрофуране, в течение 1 ч при комнатной температуре (298 К) добавляют 1200 г α -метилстирола. Через 4 мин начинает образовываться темно-красный олигомер. После 4 ч реакции раствор "живого" олигомера в анаэробных условиях оттягивают через сифон с фильтром из колбы, отделяют от избыточных амальгамированных частиц натрия и производят олигомеризацию окисью этилена на вращающемся диске. Образовавшийся прочный гель переводят в диол добавлением 400 мл воды при перемешивании.

Из полученной органической фазы удаляют ионы натрия с помощью катионообменника до чистоты нескольких ppm. Полученный вязкий раствор концентрируют во вращающемся выпарном аппарате, и потом диол сушат в вакууме при 353 К.

Получают 1280 г диола со следующей характеристикой:

Mn	680
KOH-число	160
Hg, ppm	5

При олигомеризации не образуются комки частиц натрия.

В опыте, осуществляемом по тому же способу, но без добавления ртути, в процессе иницирования наблюдается образование комков.

Пример 3. С сохранением рецептуры, указанной в примере 2, осуществляют последовательно 20 опытов в той же реакционной колбе без добавления дальнейших количеств ртути. Только дополняют израсходованную часть натрия. При олигомеризации не наблюдают образование комков частиц натрия. Олигомер, полученный при этих 20 опытах, обрабатывают как описано в примере 2. Получают 1290 г олигомера со следующей характеристикой:

Mn	680
KOH-число	164
Hg, ppm	3

В каждом из 20 опытов соотношение ртуть : натрий равняется 1:66,4. Ни в одном из опытов не происходит агломерация частиц натрия. Во всех опытах получают олигомеры одного качества (таблица).

Пример 4. Процесс осуществляют аналогично примеру 2, но в качестве растворителя используют смесь тетрагидрофурана с третичным метил-

бутиловым эфиром с соотношением веществ 50:50. Образование комков частиц натрия не происходит. Олигомер обрабатывают, как в примере 2, но с той разницей, что "живой" олигомер обрабатывают двуокисью углерода, а гидролиз производят 15%-ным раствором соляной кислоты.

Получают 1210 г дикарбоновой кислоты со следующей характеристикой:

Mn 620

Кислотное число 175

Hg, ppm 10

Пример 5. Опыт проводят, аналогично примеру 2, но вместо натрия используют смесь натрия и калия в отношении 90:10 вес.ч.

Обработку полученного продукта производят по примеру 2. Получают 1320 г диола со следующей характеристикой:

Mn 680

КОН-число 161

Hg, ppm 5

Пример 6. Опыт проводят аналогично примеру 2, но вместо α -метилстирола используют его производное - пара-метил- α -метилстирол. "Живой" олигомер отделяют от избыточных амальгамированных частиц натрия, как в примере 2, и с помощью изопропилового спирта в количестве 485 мл получают олигомер без функциональных групп. После добавления 200 мл воды при медленном перемешивании с последующим отделением водной фазы олигомер выделяют из раствора во вращающемся выпарном аппарате. Получают 1150 г продукта с молекулярным весом 620.

Пример 7. По методике примера 1 получают инициатор из 44 г лития и 8,8 г ртути в 4,5 л тетрагидрофурана при 298 К (массовое соотношение литий : ртуть 5 : 1).

К указанному инициатору в течение 1 ч добавляют по каплям 1320 г о-метил- α -метилстирола при перемешивании при 333 К. После 5 ч реакции олигомерный раствор удаляют через подъемную трубу и дезактивируют изопропанолом. Затем органический раствор нейтрализуют 7%-ным водным раствором соляной кислоты. При этом образуется две фазы. Нижняя водная фаза содержит полученный при нейтрализации хлорид лития. Органическую фазу после отделения от водной фазы, содержащую олигомер о-метил- α -метилстирола,

промывают водой до нейтральной реакции.

Из раствора отгоняют в ротормном испарителе тетрагидрофуран, затем олигомер сушат под вакуумом при 353 К.

Получают 1100 г олигомера о-метил- α -метилстирола, имеющим Mn=550 и содержащим 3 ppm ртути.

Во время олигомеризации не происходит слипание частиц лития.

Пример 8. Согласно примера 1 готовят инициатор из 30 г лития и 46 г натрия с 0,38 г ртути в 4,5 л тетрагидрофурана при 298 К. Массовое соотношение ртуть : щелочной металл составляет 1 : 200.

С инициатором проводят олигомеризацию 1300 г м-метил- α -метилстирола при 283 К в течение 5 ч. Выделение олигомера проводят аналогично примеру 7. Получают 1180 г олигомера с Mn=580 и содержанием ртути 3 ppm.

Пример 9. Получают инициатор из 199 г калия и 8,8 г лития с 2,08 г ртути в 4,5 л тетрагидрофурана при 298 К.

К полученному инициатору по каплям добавляют в течение 1 ч 1200 г α -метилстирола при 283 К. После 4 ч обрабатывают раствор олигомера, как описано в примере 7. Получают со 100%-ным выходом олигомер с Mn=475 и содержанием ртути 3 ppm.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения олигомеров α -метилстирола или его производных путем олигомеризации в полярном растворителе с инициатором, содержащим щелочной металл, при 10-60°C, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии и повышения качества целевого продукта, в качестве инициатора используют амальгаму щелочного металла, полученную взаимодействием ртути с щелочным металлом в полярном растворителе при 20-25°C, при массовом соотношении ртуть : щелочной металл, равном 1:5-200.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве щелочного металла используют литий, калий, натрий или их смесь.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве полярного α -метилстирола используют о-, м-, п-метил- α -метилстирол.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной ве-

домством по изобретательству Германской Демократической Республикой.

Опыт	Выход, г	Мп, г/моль	Гидроксильное число, мг КОН/г	Содержание ррт	Функциональность
1	1290	680	160	5	1,94
2	1290	680	161	3	1,95
3	1285	675	160	3	1,93
4	1290	675	164	2	1,97
5	1290	680	158	3	1,92
6	1280	670	164	3	1,96
7	1280	670	164	3	1,96
8	1290	680	162	4	1,97
9	1285	675	163	2	1,96
10	1285	675	162	3	1,95
11	1290	680	160	4	1,94
12	1280	670	163	3	1,95
13	1290	680	161	2	1,95
14	1285	675	162	3	1,95
15	1290	680	160	3	1,94
16	1290	680	160	2	1,94
17	1290	680	161	4	1,95
18	1285	675	164	3	1,97
19	1290	680	164	3	1,99
20	1290	680	164	3	1,99

Редактор Н. Бобкова

Техред М. Ходанич

Корректор М. Пожо

Заказ 4738/23

Тираж 434

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб.; д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4