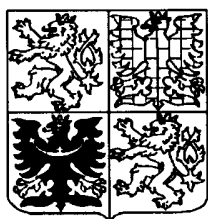


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 12.06.96
(32) 15.06.95
(31) 95/9507131
(33) FR
(40) 15.01.97

(21) 1715-96

(13) A3

6(51)

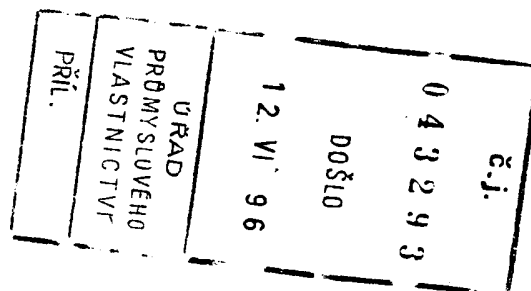
C 08 F 20/18
C 08 F 22/40

(71) ELF ATOCHEM S. A., Puteaux, FR;

(72) Vuillemin Bruno, Pau, FR;
Nowe Stephane, Monein, FR;

(54) **Způsob kontinuální aniontové polymerace
alespoň jednoho (meth)akrylového monomeru
pro přípravu polymerů s vysokým obsahem
pevné látky**

(57) Způsob spočívá v tom, že se po dobu t_m kratší než je doba polymerace mísí v mikromísíči tok F_m monomeru ($\dot{u}$) k (ko) polymeraci s tokem F_a iniciačního systému vedoucího ke konstantě propagace $kp(t)$ větší nebo rovné $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a tok F_r , vzniklý smísením toků F_m a F_a , se injektuje do polymeračního reaktoru, přičemž hmotnostní koncentrace monomeru ($\dot{u}$) v toku F_r je alespoň 10 %.



Způsob kontinuální aniontové polymerace alespoň jednoho (meth)akrylového monomeru pro přípravu polymerů s vysokým obsahem pevné látky

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy (meth)akrylových polymerů nebo kopolymerů ultrarychlou aniontovou polymerací, která umožňuje řídit molekulovou hmotnost a polydisperzitu vzniklého polymeru a dosáhnout vysokého obsahu pevné látky.

Dosavadní stav techniky

Příprava polymeru s vysokým obsahem pevné látky má řadu výhod hlavně ekonomických (vysoká koncentrace polymeru na konci polymerace a snížené množství rozpouštědla, což usnadňuje finální operaci získání polymeru z polymeračního produktu).

Aniontová polymerace (meth)akrylových polymerů je obecně rychlou polymerací, kterou je účinnější provádět kontinuálním způsobem. Tento druh polymerace je nicméně někdy tak rychlý, že je obtížné jej řídit.

S cílem vyřešit problém řízení polymerace tak, aby byl získán "monodisperzní" polymer, to jest polymer s poměrem $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ neboli polydisperzitou blízkou 1, navrhuje japonská přihláška vynálezu JP-A-60-56910 použít statický mísič dovolující rychle a stejnoměrně smísit tok monomeru s tokem iniciačního činidla

reakce před polymerací ve válcovitém reaktoru.

Cíle dosažení polydisperzity blízké 1 je takto dosaženo, ale za cenu několika omezení:

- vhodná koncentrace monomeru nebo monomerů v toku monomerů je teoreticky od 1 do 50 % hmotnostních. Viskozita vytvořeného roztoku polymerů však roste s jeho koncentrací, což způsobuje obtíže při operaci mísení a v důsledku toho je distribuce molekulových hmotností konečného polymeru ještě větší. Jediné dva příklady uvedené v této japonské přihlášce vynálezu používají roztoky monomeru s nízkou koncentrací, které na konci polymerace vedou k vytvoření prostředí s nízkým obsahem pevné látky (nižším než 10 % hmotnostních za předpokladu konverze rovné 100 %).
- Mimoto je v této japonské přihlášce vynálezu doporučováno pro zabránění sekundárních reakcí udržovat polymerační teplotu v rozmezí od -100°C do $+20^{\circ}\text{C}$ a speciálně v případě polárních monomerů, jako jsou (meth)akryláty, provádět polymeraci výhodně za teploty nižší než -40°C . Polymerace popsané v příkladech jsou prováděny při teplotě -78°C .
- Navíc je polymerační reaktor výhodně válcovitého tvaru, aby se usnadnil přestup tepla způsobený exotermičností reakce. Tento typ reaktoru nicméně není vhodný pro ultra-rychlé polymerační reakce, neboť polymerační doba je příliš krátká na to, aby bylo možné odvést teplo, vzniklé exotermickou reakcí polymerace.

Je známo, že kinetika aniontové polymerace závisí na polymeračních podmínkách, obzvláště na reakční teplotě a na kon-

centraci iniciačního systému.

Poučení, vyplývající z japonské přihlášky vynálezu uvedené výše, je tedy používat iniciační systém a polymerační podmínky, které vedou k hodnotám konstanty propagace, které by při -40°C (horní hranice výhodného teplotního rozmezí pro případ methylnetakrylátu podle tohoto dokumentu) byla zhruba $100 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, což ale neumožňuje ultrarychlé reakce.

Naopak s iniciačním systémem takovým, jaký je popsán v dokumentu EP-A-524054, to jest se směsí iniciátoru a ligandu alkoxyalkoholového typu, je konstanta propagace reakce ($k_p(t)$) pro methylnetakrylát vyšší nebo rovna $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při 0°C a $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při -40°C . S takovýmto iniciátorem je tedy reakce ultrarychlá do té míry, že je obtížné ji řídit dokonce i když je prováděna kontinuálním způsobem. (Výše uvedené konstanty propagace pro japonskou přihlášku vynálezu i pro dokument EP-A-524054 byly určeny přihlašovatelem metodou, kterou popsal G. V. Schultz v *European Polymer Journal*, Vol. 10 (1974), str. 121-130).

Přihlašující společnost se tedy snažila vyvinout způsob aniontové polymerace, který by především dovoľoval ultrarychlé reakce, které by bylo možno provádět bez nutnosti používat válcovitý reaktor a bez omezení na izotermické polymerační podmínky, nutné k vyloučení sekundárních reakcí a to tak, aby bylo možné řídit molekulovou hmotnost vzniklého polymeru stejně tak jako polydisperzitu tak, aby dosáhly požadovaných hodnot a přitom aby koncentrace získaného polymeru byla vyšší než u dosud známých způsobů, u kterých je nižší než 10 hmotnostních procent.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob pro kontinuální přípravu (meth)-akrylových homopolymerů nebo kopolymerů z alespoň jednoho (meth)akrylového monomeru spočívající v tom, že se po dobu t_m mísí v mikromísíči tok F_m monomeru nebo monomerů k (ko)-polymeraci s tokem F_a iniciačního systému (ko)polymerace, přičemž poměr toků F_m a F_a se udržuje konstantní, a tok F_r vzniklý smísením toků F_m a F_a se potom injektuje do (ko)polymeračního reaktoru, přičemž směs toků F_m a F_a se vytváří v mikromísíči, používá se iniciační systém vedoucí ke konstantě propagace $kp(t)$ větší nebo rovné $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při počáteční teplotě T_0 a době setrvání t_m v mikromísíči nižší než je doba (ko)polymerace a při hmotnostní koncentraci monomeru nebo monomerů v toku F_r alespoň 10 %.

Při výhodném provádění způsobu podle vynálezu je počáteční teplota T_0 volena tak, aby polymerace probíhala zhruba adiabatickým způsobem.

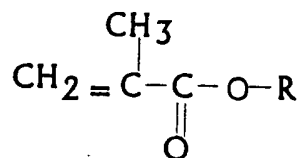
Podle předkládaného vynálezu je zaručeno smísení reakčních složek (monomeru nebo monomerů a iniciačního systému) v mikromísíči prakticky bez iniciace, což dovoluje provádět následnou polymeraci v libovolném typu reaktoru a se silnou koncentrací monomeru (což vede k finálnímu produktu s vysokým obsahem pevné látky), neboť vysoká viskozita nevznikne v průběhu mísení a tím, že je fixována počáteční teplota mísení (nebo polymerace) je umožněno, že na jedné straně pracovat za adiabatických podmínek a na druhé straně je zaručena řízená iniciace a tedy i dobré ovládání molekulové hmotnosti a polydisperzity ve zvolených mezích, které jsou obvykle používány pro materiálové aplikace (vytlačované desky, granule pro komponenty vytvářené injektováním a pod.), například polydisperzita nižší než 3.

Předkládaný vynález navíc přináší doplňkovou výhodu spočívající v tom, že v případě přípravy polymetakrylátů vede ke struktuře převážně syndiotaktické a to i při zvýšené konečné teplotě polymerace.

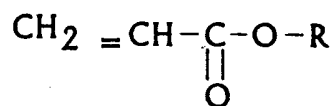
Způsobem podle vynálezu je možno vytvářet homopolymery, statistické kopolymery nebo blokové kopolymery.

Monomery, které je možno (ko)polymerovat způsobem podle vynálezu jsou výhodně zvoleny ze souboru zahrnujícího (meth)akrylové, maleimidové, vinylaromatické a dienové monomery.

Výraz "(meth)akrylové monomery", tak jak byl použit výše, znamená monomer zvolený mezi (meth)akrylovými monomery obecného vzorce



a



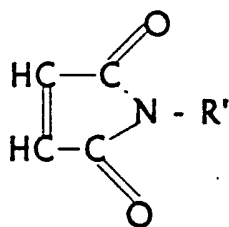
ve kterých *R* je zvoleno ze souboru zahrnujícího alkylové zbytky s $C_1 - C_{18}$, které jsou lineární nebo rozvětvené, primární, sekundární nebo terciální, dále cykloalkylové zbytky s $C_5 - C_{18}$, (alkoxy s $C_1 - C_{18}$)-alkyl s $C_1 - C_{18}$, (alkylthio s $C_1 - C_{18}$)-alkyl s $C_1 - C_{18}$, aryl a arylalkyl, přičemž tyto zbytky jsou popřípadě

substituovány alespoň jedním atomem halogenu a/nebo alespoň jednou hydroxylovou skupinou po ochraně této hydroxylové skupiny a alkylové skupiny uvedené výše jsou lineární nebo rozvětvené; (meth)akryláty glycidylu, norbornylu, isobornylu a mono a di-(alkyl s $C_1 - C_{18}$)-(meth)akrylamidy.

Jako příklady použitých metakrylátů je možno uvést methylmetakrylát, ethylmetakrylát, metakryláty 2,2,2-trifluorethylu, n-propylu, isopropylu, n-butylu, sec.-butylu, terc.-butylu, n-amylu, i-amylu, n-hexylu, 2-ethylhexylu, cyklohexylu, oktylu, i-oktylu, nonylu, decylu, laurylu, stearylu, fenylu, benzylu, β -hydroxyethylu, isobornylu, hydroxypropylu, hydroxybutylu. Výhodně je používán methylmetakrylát.

Jako příklady akrylátů obecného vzorce uvedeného výše je možno uvést akryláty methylu, ethylu, n-propylu, isopropylu, n-butylu, sek.-butylu, terc.-butylu, hexylu, 2-ethylhexylu, iso-oktylu, 3,3,5-trimethylhexylu, nonylu, isodecylu, laurylu, okta-decylu, cyklohexylu, fenylu, methoxymethylu, methoxyethylu, ethoxymethylu a ethoxyethylu.

Výraz "maleimidový", tak jak byl použit výše, znamená ne-substituovaný maleimidový monomer a nebo N-substituovaný maleimidový monomer obecného vzorce



ve kterém R' znamená zbytek alkylový, arylalkylový, arylový nebo alkylarylový s 1 až 12 atomy uhlíku. Jako příklady neo-

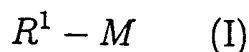
mezující rozsah vynálezu je možno uvést N-ethyl-maleimid, N-isopropylmaleimid, N-n-butylmaleimid, N-isobutylmaleimid, N-terc.butylmaleimid, N-n-oktylmaleimid, N-cyklohexylmaleimid, N-benzylmaleimid a N-fenylmaleimid. Výhodně je používán N-cyklohexylmaleimid.

Pod vinylaromatickými monomery se rozumí aromatické monomery s ethylenovou nenасыceností, jako je styren, vinyltoluen, alfa-methylstyren, 4-methylstyren, 3-methylstyren, 4-methoxystyren, 4-ethylstyren, 3,4-dimethylstyren, 3-terc.butylstyren, 2,4-dichlorostyren, 2,6-dichlorostyren, 1-vinylnaftalen, 2-vinylpyridin a 4-vinylpyridin.

Pod dienovými monomery se rozumí dieny zvolené ze souboru, zahrnujícího lineární a cyklické, konjugované i nekonjugované dieny, jako je například butadien, isopren a 1,3-pentadien.

Při (ko)polymeraci výše popsaných monomerů inializační systém sestává z iniciátoru a popřípadě z ligandu, který vede ke konstantě propagace rovné nebo vyšší $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Jako iniciátor je možno použít monofunkční iniciátor obecného vzorce (I):

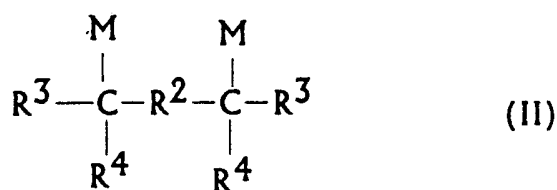


ve kterém

- M označuje alkalický kov nebo kov alkalické zeminy a
- R^1 označuje
 - alkylový zbytek s lineárním nebo rozvětveným řetězcem, obsahující 2 až 6 atomů uhlíku nebo

- arylový zbytek s jedním nebo více cykly, popřípadě substituovaný nebo
- alkenylový zbytek se 2 až 6 atomy uhlíku substituovaný arylem nebo alkylarylem nebo
- alkylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku a je substituovaný alespoň jednou fenylovou skupinou,

nebo monofunkční aniontový iniciátor (meth)akrylátů zvolený ze souboru zahrnujícího α -lithioisomáselnan a amidy kovů a nebo nakonec bifunkční iniciátor obecného vzorce (II):



ve kterém

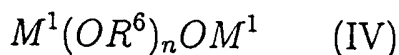
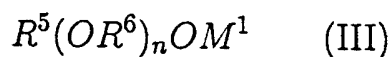
- M má význam definovaný výše a
- R^2 představuje organický zbytek, který je bivalentní, alifatický, cykloalifatický, aromatický nebo obsahuje alespoň jednu cykloalifatickou nebo aromatickou skupinu a přitom R^2 může obsahovat substituenty a
- R^3 a R^4 představují každý nezávisle organický zbytek, který je monovalentní, alifatický, cykloalifatický, aromatický nebo obsahuje alespoň jednu cykloalifatickou nebo aromatickou skupinu a přitom R^3 a R^4 mohou obsahovat substituenty.

Jako příklady monofunkčních iniciátorů obecného vzorce (I) je možno uvést sec.-butyllithium, n-butyllithium, fluorfenyllithium, alfa-methylstyryllithium, 1,1-difenyhexyllithium (DPHLi), difenylmethyllithium nebo -sodík nebo -draslík a 1,1-difeny-3-methylpentyllithium.

Jako příklad bifunkčních iniciátorů obecného vzorce (II) je možno uvést 1,1,4,4-tetrafenyl-1,4-dilithiobutan a 1,1,4,4-tetrafenyl-1,4-diisobutan.

Je také možno používat dobře známé prekurzory bifunkčních iniciátorů, jako je například naftalenlithium, naftalensodík a naftalendraslík a jejich homology.

Mimo to a obzvláště výhodně se iniciátor tak, jak byl definován výše, asociuje s alespoň jedním ligandem, představovaným alkoholátem alkalického kovu obecného vzorce (III) nebo (IV):



ve kterém

- M^1 představuje alkalický kov,
- R^5 je alkylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a má od 1 do 6 atomů uhlíku nebo arylalkylový zbytek, ve kterém alkyl má od 1 do 6 atomů uhlíku a nebo alkylarylový zbytek, ve kterém alkyl má od 1 do 6 atomů uhlíku,

- R^6 je alkenylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a má od 2 do 4 atomů uhlíku,
- n je celé číslo 1, 2 nebo 3.

Jako příklady takovýchto alkoholátů je možné uvést ty, ve kterých zbytek R^5 je zbytek methyl, ethyl, butyl nebo benzyl a výhodně je zbytek methyl a R^6 je zbytek ethylen, propylen, butylen, isopropylen a výhodně představuje zbytek ethylen. M^1 je lithium, sodík nebo draslík a výhodně lithium.

Konkretní příklady jsou:

- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OLi}$
- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OLi}$
- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OLi}$
- $n\text{Bu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OLi}$
- $\text{Et}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OLi}$
- $\text{Li}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OLi}$
- $\text{Li}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OLi}$

Alkoholáty obecného vzorce (III) a (IV) jsou připraveny například reakcí buď $\text{R}^5(\text{OR}^6)_n\text{OH}$ nebo $\text{H}(\text{OR}^6)_n\text{OH}$ s kteroukoliv bází, jejíž pK_A je vyšší než pK_A dvojice $\text{R}^5(\text{OR}^6)_n\text{OM}^1/\text{R}^5(\text{OR}^6)_n\text{OH}$ nebo dvojice $\text{M}^1(\text{OR}^6)_n\text{OM}^1/\text{H}(\text{OR}^6)_n\text{OH}$. Alkoholáty lithia tedy mohou být připraveny reakcí s kovovým lithiem nebo reakcí s organokovovou sloučeninou lithia v polárním nebo apolárním rozpouštědle.

Molární poměr ligandu obecného vzorce (III) nebo (IV) k iniciátoru v iniciačním systému tak jak byl definován výše se může měnit v širokých mezích. Množství ligandu (III) nebo (IV) musí být dostatečné k tomu, aby dovolilo vytvoření komplexu s ak-

tivním centrem polymerace a takto jej stabilizovat. Množství ligandu (III) nebo (IV) je závislé na zvoleném iniciátoru a monomerech určených ke (ko)polymeraci. Molární poměr ligandu (III) nebo (IV) k iniciátoru je obecně v rozmezí od 1 do 50. Nejlepší výsledky se získají, je-li tento poměr výhodně v rozmezí od 1 do 10.

Monomer nebo monomery mohou být v roztoku v alespoň jednom aprotickém polárním nebo apolárním rozpouštědle, které je zvoleno ze souboru zahrnujícím arometická rozpouštědla jako benzen, toluen a ethylbenzen a rozpouštědla jako tetrahydrofuran, diglym, tetraglym, orthoterfenyl, bifenyl, decalin, tetralin nebo dimethylformamid. Iniciátor a asociovaný ligand jsou v roztoku v rozpouštědle téhož typu.

Při způsobu podle předkládaného vynálezu je teplota T_0 volena tak, že se berou do úvahy takřka adiabatické podmínky a požadovaná konečná teplota. T_0 může být voleno v rozmezí od -100°C do $+100^{\circ}\text{C}$, výhodně od -70°C do $+20^{\circ}\text{C}$.

Koncentrace iniciátoru v kombinovaném toku při způsobu podle vynálezu je obecně v rozmezí od 10^{-4} do 10^{-1} mol/l a koncentrace monomeru nebo monomerů může být výhodně od 10 do 100 % hmotnostních, výhodně od 30 % do 70 % hmotnostních.

V předkládaném popisu vynálezu se výrazem "doba polymerace" rozumí doba trvání polymerace, u níž se předpokládá, že začíná v okamžiku, kdy toky F_m a F_a jsou injektovány do mikromísíče a končí v koamžiku, kdy již není pozorována prakticky žádná exotermie, pocházející od reakce polymerace. Tato doba polymerace může být snadno určena způsobem dobře známým ze znalosti konstanty propagace a reakčních podmínek (napří-

klad koncentrace iniciátoru a teplota).

Podle vynálezu je možno používat kteréhokoliv mikromísíče, který dovoluje velmi krátkou dobu pobytu látek a nutně dobu pobytu nižší než je doba polymerace, například mikromísíč cyklonového typu (nebo s tangenciálními vstříky) a nebo mikromísíč s impaktními vstříky, například mikromísíč používaný v polymeraci RIM (Reaction Injection Molding).

Jako polymerační reaktor je možno používat válcový reaktor, kontinuální reaktor s mícháním, tenovrstvý reaktor, rozprašovací věž, odplynovací extrudér nebo jiné zařízení, ve kterém probíhá odplynování. Jestliže je reaktor typu rozprašovací věže, odplynovací extrudér nebo jiné zařízení, ve kterém probíhá odplynování, polymer se získává eliminací těkavých složek představovaných rozpouštědly a residuálními monomery přímo v reaktoru.

Jak již bylo uvedeno výše, za podmínek podle vynálezu je polymerace ultrarychlá. Odvádění tepla je tudíž obtížné. Pro jeho usnadnění je možno používat kterýkoliv reaktor dovolující regulaci teploty polymerace užitím latentního tepla odpařování těkavých látek přítomných v reakčním prostředí.

Kromě toho se obecně udržuje konstantní poměr toku monomeru nebo monomerů a toku iniciátoru kterýmkoliv vhodným způsobem, například pomocí pístových nebo membránových čerpadel doplněných systémem pro tlumení pulzace a vázaných mezi sebou aby bylo zaručen a stejná fáze pulzů a nebo pomocí použití prostředků řízení průtoku, jako jsou regulační ventily.

Jak bylo uvedeno výše, (ko)polymerace se provádí za adiaba-

tických podmínek, což je výhodné, neboť není třeba v průběhu polymerace dodávat energii. Kromě toho, jelikož konečná teplota je vyšší, je jednodušší zbavit získaný roztok (ko)polymeru plynů a nižší viskozita roztoku zjednodušuje manipulaci nebo transport. Navíc rychlost procesu dovoluje zvýšenou produktivitu.

Předkládaný vynález také dovoluje přípravu blokových kopolymerů: první polymerový blok je připraven tak, jak je popsáno výše; je to živý (living) polymerový blok; do druhého mikromísice, který je umístěn před polymeračním reaktorem, se injektuje tok druhého monomeru, přičemž již vytvořený živý polymer hraje roli makroiniciátoru pro polymeraci druhého monomeru a v případě potřeby se poté do třetího mikromísice injektuje tok třetího monomeru a již vytvořený dvousekvenční živý kopolymer hraje roli makroiniciátoru polymerace tohoto třetího monomeru.

Pro přípravu blokového polymeru je také možné jako iniciátoru používat živý polymer, připravený nezávisle na popísaném procesu například z (meth)akrylových, vinylaromatických nebo dienových konjugovaných monomerů a vstříkovat jej do prvního mikromísice namísto iniciačního systému zmíněného výše.

Aby se z živých (ko)polymerů získaly požadované (ko)polymery, jsou živé (ko)polymery deaktivovány reakcí se zdrojem protonů, kterým je obzvláště alkohol, voda nebo protonová kyselina a popřípadě se provede transesterifikace nebo hydrolýza v kyselém prostředí získaného (ko)polymeru.

(Ko)polymery podle vynálezu, které se získají postupem podle vynálezu mají v polymeračním prostředí koncentraci vyšší nebo rovnou 10 % hmotnostních; mají číselný střed molekulové hmot-

nosti obecně v rozmezí od 5000 do 500000 a polydisperzitu nižší než 3.

V případě kdy monomer je methylnetakrylát, má získaný polymethylnetakrylát obecně syndiotakticitu větší než 65 %.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (srovnávací)

Použité polymerační zařízení je znázorněno na obr. 1; roztok iniciačního systému je připraven v nádobě C1 a roztok monomeru v nádobě C2. Každý z obou toků je veden do jednoho z výměníků E, ve kterém je jeho teplota upravena na výchozí teplotu T_0 ; oba toky jsou potom vedeny do mísiče M, který je v tomto příkladě statickým mísičem, jaký byl popsán v japonské přihlášce vynálezu JP 60-56910 a potom do polymeračního reaktoru R, který je běžným válcovým reaktorem.

Používaný methylnetakrylát (MMA) je purifikován průchodem přes molekulární síto a pak přes kysličník hlinitý; používaný toluen je čištěn průchodem přes molekulární síto.

V nádobě C1 se připraví toluenový roztok iniciačního systému $\text{DPHLi}/\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$ v molárním poměru 1/10 s $1,7 \times 10^{-2}$ mol/l DPHLi. V nádobě C2 se uchovává roztok MMA v toluenu s koncentrací 312,5 g/l. Cílová koncentrace MMA v roztoku polymeru je 21 % hmotnostních. Tok roztoku MMA o velikosti 4 l/h a tok iniciačního systému o velikosti 2 l/h se ochladí na teplotu -40°C pomocí výměníků E a potom smísí průchodem statickým mísičem M. Roztoky jsou přiváděny do mísiče pomocí

pístových pump vyvíjejících tlak 300 barů a umístěných před mísičem. Provedení těchto pump nedovoluje konstantní poměr toků.

Doba pobytu ve statickém mísiči je 1,6 s a doba polymerace je 0,5 s.

Získaný roztok polymerů se shromažďuje v nádobě C3, kde je deaktivován přidáním roztoku MeOH/kyselina octová. Konverzní poměr, určený měřením obsahu residuálního monomeru chromatografií v plynné fázi je větší než 99 %.

Charakteristiky syntetizovaného PMMA jsou:

$$\overline{M}_n = 58000$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3,9$$

konstanta propagace k_p (-40°C) je zhruba $9 \pm 2 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Použití statického mísiče není přizpůsobeno tomuto způsobu polymerace a vede k přípravě polymeru s vysokou polydisperzitou. Reakční podmínky vedou k době mísení větší než je doba polymerace.

Příklad 2 (srovnávací)

Provádí se polymerace způsobem, který byl popsán v příkladě 1, ale s tím rozdílem, že cílová koncentrace PMMA je 30 %, z čehož vychází, že koncentrace MMA v toku monomeru je 446 g MMA na litr a koncentrace iniciátoru v druhém toku je $2,4 \times 10^{-2}$ molu DPHLi na litr.

Během uvádění reaktoru do provozních podmínek byl na výstupu pump pozorován tlak vyšší než 200 barů, což uvedlo do činnost systém chránící pístové pumpy. Polymerace se zastavila. Nepřítomnost mechanismu ovládajícího molekulovou hmotnost vedla k syntéze části o velké hmotnosti, což vysoce zvýšilo visko-

zitu prostředí.

Zvýšení poměru pevné látky zhoršilo špatnou kontrolu polymerace, která nemohla být dosažena. Statický mísič tedy v těchto podmínkách nelze použít.

Příklad 3 (srovnávací)

Postupuje se jako v příkladě 2, s tím rozdílem, že počáteční teplota T_0 je -5°C . Doba pobytu ve statickém mísiči byla 1,6 s. Doba polymerace byla zhruba 0,45 s.

Konverzní poměr, měřený po polymeraci je 98,7 %.

Charakteristiky syntetizovaného PMMA jsou:

$$\overline{M}_n = 37000$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 7,2$$

konstanta propagace k_p (-5°C) je zhruba $25 \pm 5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Postupovalo se podle příkladu 2, ale se zvýšením teploty, aby se snížila výsledná viskozita, která je velmi závislá na teplotě.

Bylo možno dosáhnout polymerace, ale nekonstantní toky spolu s dlouhou dobou mísení vedly k velmi vysoké polydisperzité.

Příklad 4 (srovnávací)

Postupuje se podle příkladu 1, s tím rozdílem, že pístové pumpy jsou perfektně sfázovány, aby bylo dosaženo dokonale konstantního poměru toků.

Charakteristiky syntetizovaného PMMA jsou:

$$\overline{M}_n = 60000$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3,4$$

Skutečnost, že byl udržován konstantní poměr toků dovolila snížit polydisperzitu, která však zůstává stále příliš vysoká.

Příklady 5 až 12

Statický mísič z příkladu 1 byl nahrazen mikromísicím modulem, sestávajícím ze separátoru toku, který rozděluje tok (1) iniciačního systému a tok (2) MMA do dvou toků a takto vzniklé čtyři toky napájejí mikromísič (3) s tangenciálními toky (cyklo-nového typu), připojený na reaktor R, tak jak je znázorněno na obr. 2.

Obr. 3 představuje příčný řez mikromísicem z obr. 2. Vstupy 1 a 2 dovolují dodávání toku iniciačního systému a monomeru do mikromísiče; k mísení dochází v komoře 3 mikromísiče a kombinovaný tok odchází směrem k válcovitému reaktoru, jehož řez je znázorněn čárkovaně.

K provádění příkladů 5 až 11 byl použit mikromísič, jehož komora má objem 0,3 ml a k provádění příkladu 12 byl použit mikromísič, jehož komora má objem 3 μ l.

Polymerace PMMA byla prováděna stejným způsobem jako v příkladě 1. Používáním pístových pump, které byly spojeny a pracovaly ve fázi se udržoval konstantní poměr monomer/iniciační systém. Polymerace prováděné ve válcovitém reaktoru za mikromísicem byly adiabatické.

Údaje popisující způsoby přípravy a vlastnosti syntetizovaného PMMA pro každý z příkladů 5 až 12 jsou podány v tabulce 1 níže.

V těchto příkladech je polymerační doba vyšší než doba mísení a tím se získá polydisperzita nižší než 2,5 a nízký výstupní

tlak pump.

Porovnání příkladů 2 a 5 ukazuje, že polymerace může být prováděna při 30 % polymeru, pokud poměry toků jsou konstantní a doba mísení je menší než doba polymerace.

Příklady 5 až 7 ukazují, že i když se mění teplota polymerace, reakce je dobře ovladatelná.

Je také možno uvést, že pokud je doba mísení velmi malá, je velmi malá i polydisperzita (příklad 12).

Navíc, dokonce i když je konečná teplota velmi vysoká (příklad 11), polymerace je kvantitativní a polydisperzita a molekulové hmotnosti jsou dobře ovládány.

Tento způsob tedy dovoluje pracovat při jinak nedosažitelných teplotách polymerace a dosáhnout zvýšeného poměru pevné látky.

Užitím iniciačního systému vedoucího k velmi vysoké konstantě propagace (k_p) a tedy vyšší než je konstanta propagace sekundárních reakcí, jak je tomu v případě tohoto vynálezu, je možno dosáhnout doré ovladatelnosti reakce.

TABULKA 1

Příklad	5	6	7	8	9	10	11	12
Molární poměr ligand/iniciátor	5	5	5	5	5	4	5	5
Koncentrace iniciátoru v celkovém toku $[I_0] \times 10^3$ (mol/l)	8,86	8,86	10,4	10,4	8,86	8,86	17	8,61
Koncentrace monomeru v celkovém toku (% hmotnostních)	30	30	35	35	30	30	40	20
Doba pobytu v mikromišči (s)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,11	5×10^{-4}
Celkový tok (kg/h)	24	24	24	24	24	24	11	24
Doba polymerace (s)	$0,20 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,06$	$0,25 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,05$
Výchozí teplota polymerace T_0 (°C)	-40	-29	-26	-20	-39	-21	-13	-21
Zjištěná konečná teplota polymerace (°C)	59 ± 5	71 ± 5	88 ± 5	91 ± 5	62 ± 5	80 ± 5	96 ± 5	44 ± 5
M_n	41 100	41 600	38 000	37 400	41 600	42 200	36 600	49 900
M_w/M_n	1,65	2	1,84	2,02	1,82	2,44	2,24	1,48
Konverze (%)	99,8	99,0	96,4	95,5	99,6	98,2	92,2	99,8
Takticitá (% syndio-taktických trojic)	72	72	71	70	74	69	66	73

Příklad 13: Syntéza homopolymerů terc.-butylakrylátu

Postupuje se jako v příkladě 5 s následujícími rozdíly: Methylmetakrylát je nahrazen terc.butylakrylátem. Koncentrace iniciátoru v celkovém toku je $4,5 \times 10^{-3}$ mol/l. Koncentrace monomeru v celkovém toku je 15 % hmotnostních. Doby pobytu v mikromísiči je 0,1 s. Celkový tok je 12 kg/h. Výchozí teplota polymerace je -40°C . Konečná teplota polymerace je $0^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Výsledky:

$$\overline{M}_n = 45\,200$$

$$\text{polydisperzita} = 1,45$$

$$\text{konverze} = 99,8 \%$$

Příklad 14: Syntéza blokového kopolymeru terc.butylpolyakrylát-b-PMMA

Postupuje se jako v příkladě 5 s následujícími rozdíly: Methylmetakrylát je nahrazen terc.butylakrylátem, avšak iniciátor použitý v tomto příkladu je živý polymer terc.butylakrylátu, získaný v příkladě 13. Koncentrace monomeru MMA v celkovém toku je 15 % hmotnostních. Výchozí teplota polymerace je rovna konečné teplotě polymerace v příkladě 13, to jest 0°C . Konečná teplota polymerace je $51^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Výsledky:

$$\overline{M}_n = 71\,000$$

$$\text{polydisperzita} = 2,05$$

$$\text{konverze} = 99,5 \%$$

Příklad 15: Syntéza blokového kopolymeru polybutadien-bPMMA

Postupuje se stejně jako v příkladě 14, ale jako iniciátor se používá živý polybutadien získaný následujícím způsobem:

Do 15l předem purifikovaného toluenu se při teplotě 0°C přidá 70×10^{-3} molu sec.-butyllithia a potom 1350 g butadienu. Nechá se polymerovat po 24 hodin. Poté se přidá 70×10^{-2} molu methoxyethoxylátu lithnatého a 70×10^{-3} molu difenylethylenu. Objeví se červené zabarvení. Po 15 minutách je připraven roztok živého polybutadienu (PBD), používaný jako iniciátor:

$$\overline{M}_n = 25\,000$$

(standardní PBD); polydisperzita = 1,17.

Konečná teplota po polymeraci bloku PMMA je $48^\circ\text{C} \pm 5$.
Konverzní poměr je 99,6 %.

Výsledky pro kopolymer:

$$\overline{M}_n = 104\,000 \text{ (standardní PMMA)}$$

polydisperzita = 1,96

Příklad 16

Postupuje se jako v příkladě 15, ale pro přípravu polymeru makroiniciátoru se namísto butadienu použije směs 50/50 hmotnostně butadienu a styrenu.

Konečná teplota polymerace po vytvoření bloku PMMA je $46^\circ\text{C} \pm 5$. Konverzní poměr je 99,6 %. Makroiniciátor a konečný kopolymer jsou charakterizovány jako

GPC/standardní PMMA - makroiniciátor : kopoly BD-styren:

$$\overline{M}_n = 35\,000;$$

polydisperzita = 1,26.

Konečný kopolymer:

$$\overline{M}_n = 89\,000$$

polydisperzita = 2,55

Průmyslová využitelnost

Postupu podle vynálezu se používá pro aniontovou kontinuální přípravu polymerů z (meth)akrylátových monomerů.

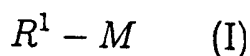
Zastupuje:

JUDr. Milaš^v Všečka

P A T E N T O V É N Á R O K Y

PRIL.
VLASTNICTVÍ
PRŮMYSLUJÉHO
URAD
1 2 VI 9 6
00510
0 4 3 2 6 3

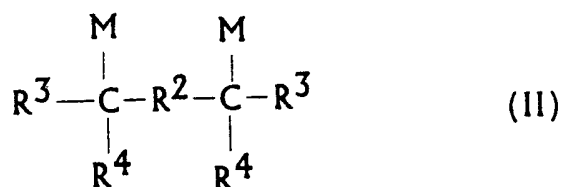
1. Způsob pro kontinuální přípravu (meth)akrylových homopolymerů nebo kopolymerů z alespoň jednoho (meth)akrylového monomeru, spočívající v tom, že se po dobu t_m mísí v mikromísíči tok F_m monomeru nebo monomerů ke (ko)polymeraci s tokem F_a iniciačního systému (ko)polymerace, přičemž poměr toků F_m a F_a se udržuje konstantní, a tok F_r vzniklý smísením toků F_m a F_a se potom kontinuálně injektuje do (ko)polymeračního reaktoru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs toků F_m a F_a se vytváří v mikromísíči, používá se iniciační systém vedoucí ke konstantě propagace $kp(t)$ větší nebo rovné $500 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ při počáteční teplotě T_0 a době setrvání t_m v mikromísíči nižší než je doba (ko)polymerace a při hmotnostní koncentraci monomeru nebo monomerů v toku F_r alespoň 10 %.
2. Způsob podle nároku 1 až v y z n a č u j í c í s e t í m, že počáteční teplota T_0 je volena tak, aby polymerace probíhala zhruba adiabaticky.
3. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 a 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, že aniontově polymerizovatelný monomer nebo monomery jsou zvoleny ze souboru zahrnujícího methakrylové monomery a monomery akrylové, maleimidové, vinylaromatické a dienové.
4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako iniciátor je použit monofunkční iniciátor obecného vzorce (I):



ve kterém

- M označuje alkalický kov nebo kov alkalické zeminy a
- R^1 označuje
 - alkylový zbytek s lineárním nebo rozvětveným řetězcem, obsahující 2 až 6 atomů uhlíku nebo
 - arylový zbytek s jedním nebo více cykly, popřípadě substituovaný nebo
 - alkenylový zbytek se 2 až 6 atomy uhlíku substituovaný arylem nebo alkylarylem nebo
 - alkylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku a je substituovaný alespoň jednou fenylovou skupinou,

nebo monofunkční aniontový iniciátor (meth)akrylátů zvolený ze souboru zahrnujícího α -lithioisomáselnan a amidy kovů a nebo bifunkční iniciátor obecného vzorce (II):

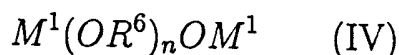
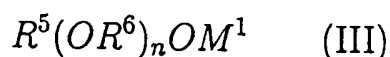


ve kterém

- M má význam definovaný výše a
- R^2 představuje organický zbytek, který je bivalentní, alifatický, cykloalifatický, aromatický nebo obsahuje alespoň jednu cykloalifatickou nebo aromatickou skupinu a přitom R^2 může obsahovat substituenty a

- R^3 a R^4 představují každý nezávisle organický zbytek, který je monovalentní, alifatický, cykloalifatický, aromatický nebo obsahuje alespoň jednu cykloalifatickou nebo aromatickou skupinu a přitom R^3 a R^4 mohou obsahovat substituenty.

5. Způsob podle nároku 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že iniciátor je asociován s alespoň jedním ligandem, představovaným alkoholátem alkalického kovu obecného vzorce (III) nebo (IV):



ve kterém

- M^1 představuje alkalický kov,
- R^5 je alkylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a má od 1 do 6 atomů uhlíku nebo arylalkylový zbytek, ve kterém alkyl má od 1 do 6 atomů uhlíku a nebo alkylaryllový zbytek, ve kterém alkyl má od 1 do 6 atomů uhlíku,
- R^6 je alkenylový zbytek, který je lineární nebo rozvětvený a má od 2 do 4 atomů uhlíku,
- n je celé číslo 1, 2 nebo 3.

6. Způsob podle nároku 5 v y z n a č u j í c í s e t í m, že molární poměr ligand/iniciátor je v rozmezí od 1 do 50, výhodně od 1 do 10.

7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6 v y z n a č u j í c í s e t í m, že výchozí teplota T_0 je v rozmezí od -100°C do $+100^\circ\text{C}$, výhodně od -70°C do $+20^\circ\text{C}$.

8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7 v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace iniciátoru v celkovém toku je v rozmezí od 10^{-4} do 10^{-1} mol/l.
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8 v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace monomeru v celkovém toku je v rozmezí od 10 do 100 % hmotnostních, výhodně od 30 % do 70 % hmotnostních.
10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9 v y z n a č u j í c í s e t í m, že rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel monomeru nebo monomerů a iniciačního systému jsou aprotická polární nebo nepolární rozpouštědla zvolená ze souboru zahrnujícího rozpouštědla aromatická jako je benzen, toluen a ethylbenzen a dále rozpouštědla jako tetrahydrofuran, diglym, tetraglym, orthoterfenyl, bifenyl, decalin, tetralin nebo dimethylformamid a jejich směsi.
11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8 v y z n a č u j í c í s e t í m, že tok F_m obsahuje monomer nebo monomery v čistém stavu.
12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11 v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako mikromísíč je používán mikromísíč cyklonového typu nebo mikromísíč s tangenciálními vstříky a nebo mikromísíč s impaktními vstříky.
13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12 v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako polymerační reaktor je používán válcovitý reaktor, kontinuální reaktor s míchacím zařízením, tenkovrstvý reaktor, rozprašovací věž nebo odplynovací extrudér.
14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 13 pro přípravu blokového polymeru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že do

druhého mikromísice se injektuje tok druhého monomeru, přičemž již vytvořený živý polymer hraje roli makroiniciátoru pro polymeraci uvedeného druhého monomeru a v případě potřeby se poté do třetího mikromísice injektuje tok třetího monomeru a již vytvořený dvousekvenční živý kopolymer hraje roli makroiniciátoru polymerace uvedeného třetího monomeru.

15. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 v y z n a č u j í c í s e t í m, že do mikromísice je jako iniciátor injektován živý polymer získaný z (meth)akrylového, vinylaromatického nebo konjugovaného dienového monomeru.

16. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 15 v y z n a - č u j í c í s e t í m, že získaný (ko)polymer je deaktivován reakcí se zdrojem protonů, kterým je obzvláště alkohol, voda nebo protonová kyselina a popřípadě se provede transesterifikace nebo hydrolýza v kyselém prostředí získaného (ko)polymeru.

17. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 16 v y z n a č u j í c í s e t í m, že použitý monomer je methylnetakrylát, vedoucí na polymethylnetakrylát mající idiosynkracitu vyšší než 65 %.

Zastupuje:

JUDr. Milos^v Vsetečka