



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217439

(11) (B1)

- (22) Přihlášeno 21 09 79
(21) (PV 6369-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 21 09 78
(WP C 08 F/207 991) Německá demokratická republika
(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 15 02 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/06
C 08 F 4/48

(75)
Autor vynálezu

KEISER STEPHAN dr., JENA, FRÖHLICH HANS-OTTO dr., JENA-LOBEDA,
ANTONOVÁ ELISABETH dipl. chem., SCHKOPAU, GRIEHL VOLKER dipl. chem.,
STUBENRAUCH DIETER ing. chem., HALLE-NEUSTADT, WEBER LOTHAR dr.,
SCHKOPAU (NDR)

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu z C₄ frakcí

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu z C₄ frakcí. Zejména se vynález týká ekonomického a racionálního způsobu selektivní polymerace butadienu z olefinových směsí, odpadajících při pyrolýze ropy, přičemž se k polymeraci používají bifunkční alkalokovové iniciátory, rozpustné v uhlovodících. Při tomto postupu se dá mikrostruktura polymerů nastavit podle požadavku od vysokého obsahu struktur 1,4- až k vysokému obsahu struktur 1,2. Konce řetězců jsou funkcionalizovatelné.

Přitom je podstatné, že se před polymerací nemusí butadien oddělovat z C₄ směsí a že při polymeraci přechází do formy polymerů samotný butadien. Takto lze uspořít energie a práci spojenou se separačními procesy a získává tím technologie svými vlastnostmi zajímavá pro praktické použití. Všechny ostatní nenasycené uhlovodíky této frakce v ní zůstávají nezreagovány a jsou k dispozici pro další reakce především pro polymeraci. Na druhé straně je však možná i výroba alternačních kopolymerů, tzn. že jinou formou provedení vynálezu je směsná polymerace butadienu s monomery, které jsou spolu s butadienem směsně polymerovatelné stejným iniciačním systémem.

Z klasických prací W. C. E. Higginsona a N. S. Woodinga (J. Chem. Soc., 1952, 760) je známo, že amidokovové systémy například amid draselný, mohou polymerovat styren v kapalném amoniaku. G. Natta a jeho spolupracovníci zkoumali použití substituovaných amidů Be, Al a Mg v přítomnosti halogenidů přechodových kovů, například TiCl₃ pro polymeraci etylénu a alfaolefinů [Chim. Ind. (Milán), 42, 457, (1960); J. Polym. Sci 48, 219 (1960)]. O polymeraci izoprenu s lithiumdietylamidem referoval zatím Vinogradov a kol., jakož i Nikolajev a kol. [Polym. Sci. SSSR, 4, 1 568 (1963)], a v tomtéž časopise 4, 1 528 (1963). Již před desetiletím polymerovali Taban, Ottolenghi a Zilkha metylmetakrylát za přídavku Lithiumbu-tylu a diethylaminu [Europ. Polym. J. 2, 199 (1966)].

V patentové literatuře již bylo navrženo, že je možná polymerace čistých diolefinů s lithiiumamidy (USA 2 849 432). Podle údajů z tohoto patentu probíhá polymerace v inertním rozpouštědle nebo ve hmotě. Lithiiumamid je však jen velmi obtížně rozpustný v obvyklých inertních organických rozpouštědlech a monomerech. Jelikož působí jako katalyzátor pouze rozpouštěný lithiiumamid, je účinná dávka iniciátoru předem určena rozpustností lithiiumamidu v polymeračním systému. Obecně se pracuje s přebytkem lithiiumamidu, který se dodatečným rozpouštěním dodává do reakční směsi a nahrazuje ztráty, vznikající vedlejšími reakcemi. Tímto způsobem se udržuje množství katalyzátoru na konstantní výši, takže je reprodukovatelný i polymer, avšak množství katalyzátoru je stanoveno rovněž na neměnné hodnotě, takže vlastnosti produktu mají rovněž pevně stanovenou a neměnnou hodnotu.

V DOS 2 355 941 bylo navrženo podrobit čisté konjugované dieny homopolymeraci a kopolymerizaci v inertních organických rozpouštědlech prostřednictvím alkaloamidů v přítomnosti solvatačních prostředků. Množstvím a druhem solvatačních prostředků je stanoveno množství amidu, které se dá rozpustit v polymerační násadě. Jestliže je zde amid v přebytku, potom lze nahradit vedlejšími reakcemi spotřebovaný rozpouštěný amid rozpouštěním odpovídajícího množství. Aktivní množství katalyzátoru je tedy konstantní. Množstvím a druhem solvatačních prostředků může být koncentrace aktivního iniciátoru nastavena reprodukovatelně a tím reprodukovatelně měněna molekulová hmotnost a mikrostruktura polymeru. Jelikož je rozpustnost amidu závislá rovněž na teplotě může podle údajů autorů být ovlivňován polymer i měněním reakční teploty během polymerace.

O aniontové polymeraci bylo velmi podrobně referováno zhruba ve stejné době i A. C. Angoodem, S. A. Rurleyem a P. J. T. Taitem [J. Polym. Sci. 11, 2 777 (1973), idem 13, 2 437 (1975) a idem 14, 1 565 (1976)], přičemž se popisuje aniontová polymerace iniciovaná dietylamidem lithia v organických rozpouštědlech. Jako monomerů bylo použito izoprenu a styrenu. Bylo ukázáno, že dietylamid lithia je aktivní iniciátor pro polymeraci izoprenu v uhlovodících a řadě polárních rozpouštědel, např. dietyléteru a tetrahydrofuranu. Tentýž iniciátor vykazuje u polymeraci styrenu stejnou závislost na typu rozpouštědla. Tak není pozorována žádná polymerace v uhlovodících nebo dietyléteru, avšak dochází k rychlé polymeraci, jak v tetrahydrofuranu tak v 1,2-dimetoxetanu.

V DOS 2 156 449 je rovněž popsáno použití dialkylsubstituovaného alkalamidu, dipropylamidu-K, jako aniontového iniciátoru polymerace 2-kyano-1,3-butadienu v polárních rozpouštědlech. Kopolymery se dají získat přidávkou butadienu, izoprenu nebo styrenu, jako katalyzátor se používá tetrahydrofuranu nebo triethylaminu.

V nejposlednější době bylo nyní navrženo konjugované dieny popřípadě spolu s vinylaromatickou sloučeninou polymerovat na homopolymery a kopolymeru dienu v inertním organickém rozpouštědle v přítomnosti reakčního produktu lithiové, sodné nebo draselné organokovové sloučeniny s primárním monoaminem, nebo primárním nebo sekundárním diaminem jako katalyzátorem (DOS 2 410 913). Jelikož katalyzátory podle vynálezu mají být z části rozpustné v uhlovodících, lze je velmi dobře dávkovat, takže lze molekulovou hmotnost polymerů nastavit v širokých hranicích.

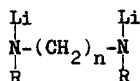
Všeobecně obsahují tyto polymery dienu velmi málo strukturních součástí 1,2. Přidáním polárních rozpouštědel, lze změnit aktivitu těchto katalyzátorů a zvýšit podíl struktur 1,2. Má být i možné polymery, které jsou dosud polymeračně aktivní nechat v rozteku reagovat se sloučeninami, které do konců řetězců zavádějí reaktivní skupiny. Použije-li se jako takové činidlo jako např. etylénoxid, získají se produkty s koncovými OH skupinami. Takovéto produkty se dají zesílovat chemickou cestou např. reakcí s izokyanáty. Nevýhodou dosud popsaných postupů ve spojení s použitými iniciačními systémy k polymeraci monoolefinů a diolefinů je následující:

- k polymeraci monomerů se používají jen vysoce čisté monomery;
- alkaloamidové iniciátory vykazují většinou špatnou rozpustnost v nepolárních alifatických

- uhlovodíciích, popřípadě příliš malou rozpustnost, mají-li se získat nízkomolekulární produkty;
- monofunkční alkoalamidové iniciátory s uspokojivou rozpustností v nepolárních alifatických uhlovodíciích nedovolují tvorbu polymerů, majících na každém konci řetězce funkční skupinu. Alkoalamidové iniciátory nejsou v mnoha případech syntetizovány a charakterizovány ve hmotě;
 - reprodukovatelná tvorba polymerů s molekulovou hmotností v rozsahu od 1 000 do 5 000 a bifunkčností je vysloveně problematické.

Cílem vynálezu je odstranit nedostatky známých způsobů, to jest učinit přípravu polybutadienu, kopolymerů butadienu a telechelických homopolymerů nebo kopolymerů butadienu racionální a ekonomickou. Provádět polymeraci butadienu z nerozdělených C_4 frakcí, které vznikají zejména při pyrolýze ropy pomocí specifických bifunkčních alkoalokovových diamidových iniciátorů buď na polydienu s vysokým podílem 1,4-struktur nebo převážně 1,2-struktur, je dalším cílem vynálezu. Přimíchávání dalších aniontověpolymerizovatelných monomerů má být možné připravovat zmíněné blokové kopolymery butadienu typu A-B-A nebo kopolymery butadienu se statistickým rozdělením monomerů. Molekulová hmotnost homopolymerů a kopolymerů má být volitelná v každém žádoucím rozsahu. Je nutné, aby bylo možné zavádět do polymerů koncové skupiny reakcí získaných živých polymerů se speciálními činidly.

Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakcí na homopolymery nebo kopolymery s funkčními skupinami, nebo bez nich a s předem zvolenou molekulovou hmotností v rozsahu 1 000 až 300 000, s mikrostrukturami v rozsahu od vysokého obsahu struktury 1,4- do vysokého obsahu struktury 1,2- v homogenní fázi, v přítomnosti lithiových iniciátorů podle vynálezu, spočívá v tom, že se polymerace provede v přítomnosti dilithiodiamidových iniciátorů obecného vzorce,



kde R jsou alkylové zbytky s 1 až 30, s výhodou 3 až 20 atomy uhlíku a n má hodnotu 1 až 12 s výhodou 2 až 6 a za teploty v rozsahu od -75 do 150°C , s výhodou -10 až $+100^\circ\text{C}$, popřípadě v přítomnosti nepolárních rozpouštědel.

Je výhodné provede-li se způsob polymerace podle vynálezu v nepřítomnosti rozpouštědla při tekových teplotách a tlacích, že je směs monomerů v kapalně fázi.

Proces polymerace je výhodné provádět v přítomnosti diamidových iniciátorů vybraných ze skupiny zahrnující

N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamid,
 N,N'-dilithium-N,N'-diektyletyléndiamid,
 N,N'-dilithium-N,N'-bisdodecyletyléndiamid a
 N,N'-dilithium-N,N'-ditetradecyletyléndiamid.

Za účelem získání blokových kopolymerů A-B-A, kde B představuje polybutadienový blok nebo statických kopolymerů je možné provádět způsob podle vynálezu v přítomnosti aniontově kopolymerovatelného monomeru, s výhodou izoprenu, styrenu, alfa-metylstyrenu nebo akrylonitrilu apod. Živé polymery podle vynálezu se mohou s výhodou nechat zreagovat s elektrofilními sloučeninami, zejména s CO_2 , alkylenoxidy, nebo laktony na nízkomolekulární polymery s koncovými funkčními skupinami.

Polymerní produkty připravené způsobem podle vynálezu mají stejné vlastnosti jako polymery připravené při použití čistého butadienu 1,3. Tím je zřejmé, že je výhodou úspora dělicích a čistících operací oproti běžnému způsobu za použití čistého butadienu 1,3.

Polymerace se dá provést o sobě známým způsobem. Je to polymerace ve hmotě a nebo podle koncentrace butadienu v C_4 frakci se i použije přídavek nepolárních rozpouštědel např. benzenu, toluenu, n-hexanu, cyklohexanu nebo benzinových frakcí. S výhodou se pracuje bez přídavku nepolárního rozpouštědla jako polymeračního média, přičemž jako zředovací činidlo pracují nepolymerizovatelné složky C_4 frakce. Pro zvýšení obsahu 1,2-struktur v polybutadienu je možno použít popřípadě modifikátoru, které takovéto zvýšení způsobují. Jako modifikátory jsou vhodné například polární sloučeniny jako éter aminy nebo alkoholy.

Polymerační doba je zpravidla 3 až 10 h. Množství iniciátoru, které se použije je určeno žádanou molekulovou hmotností polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Podle vynálezu lze připravovat jak homopolymery nebo kopolymery s vysokou molekulovou hmotností, například 200 000 tak i homopolymery nebo kopolymery s nízkou molekulovou hmotností, např. 1 000 až 10 000. Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že odstraňuje nevýhody známých způsobů, jako je nutnost oddělování butadienu z C_4 frakcí před polymerací.

Vyznačuje se dále tím, že odstraňuje nevýhody jako nižší rozpustnost iniciátorů v nepolárních rozpouštědlech, nedostupnost iniciačních systémů pro média, neobsahující éter, nereprodukovatelná a komplikovaná stavba a charakteristika iniciátoru, časově náročné reakce, spojené s tvorbou iniciátoru, jakož i ohraničená nastavitelnost molekulových hmotností u polymeračních produktů. Dále se vyznačuje tím, že přídavkem přídavných solvatačních činidel rozdílné povahy a množství jako modifikátoru lze nastavit mikrostrukturu polydienu v širokém rozsahu a tak lze cíleně získávat polymery pro speciální oblasti použití.

Možnost polymerace v nepřítomnosti éteru znamená potlačení rozpadových reakcí, takže je možno získat funkcionalizaci aktivních polymerů známými činidly pro funkcionalizaci telechelické polymery. Přes známý stav techniky je překvapivé, že při použití C_4 frakce jako zdroje butadienu lze dosáhnout výše uvedené účinky.

Pro objasnění způsobu podle vynálezu jsou dále uvedeny konkrétní případy jeho provedení, které však v žádném případě nepředstavují jeho vymezení.

Příklady 1 až 6

Ve 200 ml heptanu se rozpustí asi 20 až 25 mmol iniciátoru N,N'-dilithium-N,N'-dibutyl-etyléndiamidu, N,N'-dilithium-N,N'-dioktyletyléndiamidu nebo N,N'-dilithium-N,N'-ditetradecyletyléndiamidu a vpraví se do skleněného autoklávu, obsahujícího 200 ml C_4 -frakce, obsahující 35 % butadienu, což odpovídá 45,6 g butadienu. Homogenní reakční směs se míchá 24 h při pokojové teplotě nebo 7 h při 70 °C. Po skončení polymerace a odpovídajícím dalším zpracováním se stanoví výtěžnost získaného butadienu. Je patrna stejně tak jako mikrostruktura, získaná infračervenou spektroskopií, z přiložené tabulky.

Příkl. č.	Iniciátor mmol	Reakční doba h	Teplota °C	Výtěžnost		Mikrostruktura		
				g	%	cis %	trans %	1,2- %
1	22,65	24	24	28,4	65	38	53	9
2	22,7	7	70	44,5	100	37	55	8
3	21,3	24	24	34,1	75	40	42	18
4	24,55	7	70	45	100	41	47	12
5	21,4	24	24	36,5	80	32	48	20
6	23,8	7	70	45	100	35	50	15

V příkladu 1 a 2 bylo použito N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamidu, v příkladu 3 a 4 N,N'-dilithium-N,N'-dioktyl-etyléndiamidu, v příkladu 5 a 6 bylo použito N,N'-dilithium-N,N'-ditetradecyletyléndiamidu.

Příklad 7

K 63,2 mmol iniciátoru N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamidu v 200 ml tetrahydrofuranu bylo přidáno 400 ml výše uvedené C₄ frakce. Po 5 hodinách se polymerace, prováděná při 50 °C, přeruší. Výtěžnost polymerace byla téměř 100 %. Výsledkem analýzy byla následující mikrostruktura: 87 % 1,2- a 13 % 1,4-trans jednotek.

Příklad 8

Do autoklávu se vloží 48,6 mmol N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamidu, zataveného do tenkostěnné skleněné nádoby, spolu s 300 ml C₄ frakce. Po uvolnění iniciátoru se míchá reakční směs při 70 °C po 6 hodin a potom se za chlazení přidá 50 ml etylénoxidu a ohřeje na pokojovou teplotu. Výtěžnost polymeru odpovídá téměř 100 %. Produkt má funkcionalitu F = 1,93. Mikrostruktura tohoto polymeru je 47 % 1,4-cis, 43 % 1,4-trans a 10 % 1,2-butadienu. Osmometricky stanovená relativní střední molekulová hmotnost byla 2 080, vypočtená 1 400.

Příklad 9

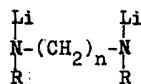
Analogicky k příkladu 8 bylo namísto etylénoxidu použito propylenoxidu k funkcionalizaci polybutadienu získaná mikrostruktura byla identická s mikrostrukturou z příkladu 8. Funkcionalita polymeru byla stanovena na hodnotě F = 1,89 a střední molekulová hmotnost na 2 150.

Příklad 10

K 200 ml heptanového roztoku 33,2 mmol iniciátoru N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamidu se přidá směs 45,6 g butadienu, obsaženého v 200 ml C₄ frakce a 4,5 g styrenu v 200 ml heptanu. Reakční směs se míchá 10 hodin při 70 °C v autoklávu. Při 100 % výtěžnosti vzniká kopolymer butadienu a styrenu. Produkt vykazuje obsah styrenu 10 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivní polymerace butadienu z C₄ frakcí na homopolymery nebo kopolymery s funkčními skupinami, nebo bez nich a s předem zvolenou molekulovou hmotností v rozsahu 1 000 až 300 000 s mikrostrukturemi v rozsahu od vysokého obsahu struktury 1,4- do vysokého obsahu struktury 1,2-, v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, vyznačený tím, že se polymerace provede v přítomnosti dilithiumdiamidových iniciátorů obecného vzorce,



kde R jsou alkylové zbytky s 1 až 30, s výhodou 3 až 20 atomy uhlíku a n má hodnotu 1 až 12, s výhodou 2 až 6 a za teploty v rozsahu od -75 do 150 °C, s výhodou -10 až +100 °C, popřípadě v přítomnosti nepolárních rozpouštědel.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace provede v nepřítomnosti rozpouštědla při takových teplotách a tlacích, že je směs monomerů v kapalně fázi.

3. Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že se polymerace provede v přítomnosti diamidových iniciátorů ze skupiny zahrnující

N,N'-dilithium-N,N'-dibutyletyléndiamid,
N,N'-dilithium-N,N'-dioktyletyléndiamid,
N,N'-dilithium-N,N'-bisdodecyletyléndiamid a
N,N'-dilithium-N,N'-ditetradecylethyléndiamid.