



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 252402

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 10 11 83

(21) PV 82 79-83

(32)(31)(33) Právo přednosti od 29 11 82

(WP C 08 F/245 284-8) DD

(11) B₁

(51) Int. Cl⁴

C 08 F 4/48,

C 08 F 36/06

(40) Zveřejněno 12 02 87

(45) Vydáno 25.06.88

(75)
Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER dipl.chem., HALLE-NEUSTADT,
ANTONOVÁ ELIZABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU (DD)

(54)

Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3
z C₄ frakcí

Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí v přítomnosti lithiových iniciátorů na živé polymery. Polymerace probíhá v přítomnosti polyolithiových iniciátorů připravených reakcí technických směsí divinylbenzenu s alkylmonolithiovou sloučeninou.

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu-1,3 z C_4 frakcí alkalokovovými organickými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory, na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhličitým nebo gamma-butyrolaktonem.

Z NSR-DOS 24 31 258 je známo, že se polybutadieny dají připravovat roztokovou polymerací pomocí organolithných iniciátorů polymerace obecného vzorce $R-Li$, kde R je alkyl nebo aryl, např. n -butyllithium, za použití C_4 frakce obsahující butadien, která vzniká při krakování ropy a nebo dehydrogenací butanové frakce.

Účinnost iniciátoru je však malá, neboť z příkladu vyplývá, že až 65 % použité organolithné sloučeniny se spotřebuje na vychytání nečistot a konverze butadienu je jen cca 60 %. Použití monolithné sloučeniny jako iniciátoru polymerace má však i tu nevýhodu, že se nedají připravovat polymery, obsahující více než jednu koncovou funkční skupinu na molekulu. Rovněž nelze připravovat hvězdčité polybutadieny jinak než reakcí monofunkčních živých polymerů s polyfunkčními činidly, přičemž tato reakce neprobíhá většinou selektivně a výsledné polymery nemají reaktivní skupiny na koncích řetězce.

NDR 154 980, 154 981 a 154 982 popisují sice způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakcí pomocí bifunkčních organoalkalokovových iniciátorů, při kterém se převádí butadien-1,3 se 100 % výtěžkem na polybutadien

a podle něhož lze připravovat bifunkční polybutadieny, avšak ani tímto způsobem nelze připravovat polybutadieny s funkcionalitou větší než 2 a hvězdicovité polymery.

Je rovněž známo, že z čistého butadienu-1,3 lze aniontovou polymerací pomocí trifunkčních a vícefunkčních alkalokovových iniciátorů, většinou lithiových sloučenin, připravovat hvězdicovité polymery, popřípadě s koncovými funkčními skupinami, jejichž funkcionalita je větší než 2 (USA 3 644 322, 3 652 516, 3 725 368, 3 734 973, 3 862 251, NSR-DOS 20 63 642, 22 31 958, 24 08 696 a 24 27 955).

Podle těchto způsobů se nechají reagovat organomoluthiové sloučeniny s polyvinylaromatickými sloučeninami, jako je divinylbenzen nebo diisopropenylbenzen na dvoj a vícenásobně meta_lované sloučeniny, které se pak používají jako iniciátory polymerace. Podle reakčních podmínek jsou polyfunkční alkaloorganokovové sloučeniny, které přitom vznikají, více nebo méně silně zesíťovány, popřípadě do sebe zesíťovány a představují mikrogely. Mohou rovněž vznikat z části nebo zcela intermolekulárně zesíťované produkty. Takové makrogely jsou jen podmíněně použitelné jako iniciátory pro aniontové polymerace. Vícenásobně meta_lované iniciátory mají samy vysokou relativní molekulovou hmotnost, takže nejsou vhodné pro syntézu telechelických polybutadienů s nízkou molekulovou hmotností.

Polyfunkční organoalkalokovové sloučeniny jsou obecně nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Přídavek malých množství monomeru vede v některých případech k tvorbě živých oligomerů, jejichž lepší rozpustnost v uhlovodících sice umožňuje další polymeraci nově přidaných kvant monomeru v homogenní fázi, avšak tvorba polymerů definované relativní molekulové hmotnosti zůstává nadále problematická.

Rovněž přidavek polárních rozpouštědel zlepšuje rozpustnost iniciátoru v uhlovodících. Mnohé iniciátory se dají připravovat výhradně v přítomnosti silných polárních rozpouštědel. Provádí-li se v takovýchto iniciátorech, obsahujících např. éter, roztoková polymerace, snadno se objevují vedlejší reakce, jako je přerušování řetězců a jejich přenos nebo štěpení éteru, přičemž se získávají polymery s širší distribucí molekulových hmotností a nižší funkcionalitou.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C_4 frakcí alkalokovovými organickými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory, na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhlíčitým nebo gama-butyrolaktonem, podle vynálezu, který spočívá v tom, že polymerace probíhá v C_4 frakci v přítomnosti polyolithiových iniciátorů, připravených reakcí technických směsí di-vinylbenzenů skládající se z 10 až 70 hmot. % di-vinylbenzenu, 80 až 30 hmot. % etylstyrenu a 10 hmot. % di-etylbenzenu, s alkyllithiovou sloučeninou, zejména sekundárním, normálním nebo isobutyllithiem, přičemž molární poměr vinylových skupin, v di-vinylbenzenové směsi k alkyllithiové sloučenině je 1,1 : 1 až 2 : 1, v uhlovodíkovém rozpouštědle, zejména benzenu nebo toluenu za teplot 198 až 423 K, s výhodou 263 až 373 K.

Iniciátory podle vynálezu jsou plně rozpustné v uhlovodících a představují lineární, nezesíťované a nízkomolekulární organolithné sloučeniny. Počet atomů lithia na molekulu iniciátoru je určen molárním poměrem vinylových skupin k alkyllithiu a odpovídá číslu 2 až 4,5.

Tyto iniciátory jsou potom zvláště vhodné pro syntézu nízkomolekulárních telechelických polymerů s úzkou distribucí molekulových hmotností a vyšší funkcionalitou.

Polymerace může být provedena o sobě známým způsobem. Je to polymerace v C_4 frakci bez přídavku rozpouštědel, a nebo v závislosti na koncentraci butadienu v C_4 frakci za přídavku nepolárních rozpouštědel, např. v benzenu, toluenu, n-hexanu, n-heptanu, cyklohexanu nebo benzinové frakce. Dává se však přednost pracovat bez přídavku rozpouštědla, přičemž nepolymerující složky C_4 frakce působí jako ředidlo. Polymerace může probíhat za atmosférického nebo zvýšeného tlaku. Doba polymerace je zpravidla 1 až 3 h.

Použité množství iniciátoru se stanovuje v závislosti na požadované molekulové hmotnosti polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Podle vynálezu se mohou připravovat polymery s velmi vysokou molekulovou hmotností např. 200 000, jakož i s velmi nízkou molekulovou hmotností např. 1 000 až 10 000.

Samozřejmě, že lze připravovat i kopolymery butadienu přidáním vhodných aniontově polymerovatelných komonomerů, jako je isopren, styren nebo alfa-methylstyren k C_4 frakci.

Aktivní konce řetězců výsledných živých polymerů se mohou funkcionalizovat známým způsobem pomocí elektrofilních funkcionalizačních činidel, jako je oxid uhličitý, alkylenoxidy, epichlorhydrin nebo gama-butyrolakton, takže lze s výhodou připravovat telechelické polymery.

Během polymerační reakce nedochází k přerušovacím reakcím, takže po funkcionalizaci aktivních polymerů lze získat telechelické polymery s vyšší funkcionalitou.

Produkty připravené způsobem podle vynálezu mají stejné vlastnosti jako produkty připravené z čistého butadienu-1,3. Způsob podle vynálezu tak umožňuje pohodlnou a levnou metodu přípravy polybutadienů s a bez funkčních skupin, aniž je nutno provádět nákladný proces extrakce butadienu z C_4 frakce.

Způsob podle vynálezu rovněž odstraňuje nevýhody známých způsobů, jako je nedostupnost nízkomolekulárních výšefunkčních lithiových iniciátorů, nízká účinnost iniciátoru, omezená možnost nastavení molekulové hmotnosti, široký rozptyl molekulových hmotností a nízké funkcionality polymerních produktů.

Výsledné polymery jsou hvězdicovité polymery, které mají nižší viskozitu než lineární polymery, čímž se usnadňuje zpracovatelnost polymeru.

Žvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je, že se získávají reaktivní polymery s řízenou a nastavitelnou funkcionalitou, která je větší než 2. Funkcionalita polymeru odpovídá funkcionalitě iniciátoru a je v rozmezí 2 až 4,5. Tyto polymery lze jednoduše vytvrzovat bifunkčními síťovacími činidly.

Způsob podle vynálezu je dále podrobněji objasněn na několika konkrétních příkladech provedení.

Příklad 1

K 125 ml roztoku iniciátoru, který byl připraven reakcí 40 mmol sekundárního butyllithia s technickou divinylbenzenovou směsí obsahující 79 mmol vinylových skupin, v benzenu, se přidávalo v průběhu 2 h 200 g C_4 frakce obsahující 37,5 hmot. % butadienu-1,3 za teploty 323 K. Reakce probíhala ve skleněném autoklávu. Po ukončení polymerace se k homogennímu roztoku přidalo 1,95 g etylenoxidu, načež se provedla hydrolýza 50 ml vody a roztok

se odplynil za pokojové teploty. Potom se oddělila vodní fáze a rozpouštědlo se odpařilo ve vakuové rotační odparce při 323 K. Získal se ⁸⁹100 %ním výtěžkem kapalný polybutadien se střední molekulovou hmotností 8 250 a mikrostrukturou 62 mol. % 1,4-, 32 mol. % 1,2- a 6 mol. % obsah vinylaromátu. Obsah hydroxylových skupin stanovený acidometrickou titrací byl 0,91 hmot. %, což odpovídalo funkcionalitě 4,4.

Příklad 2

Do skleněného autoklávu se dal iniciátor, připravený z 60 mmol n-butyllithia a technického divinylbenzenu obsahujícího 120 mmol vinylových skupin, rozpuštěný v 560 ml benzenu a 240 g C₄ frakce, obsahující 30 hmot. % butadienu-1,3. Homogenní reakční směs se míchala 3 h při 293 K a potom funkcionalizovala 3 g etylenoxidu. Po zpracování jako v příkladu 1 bylo získáno 71 g kapalného polybutadienu. Polymer měl střední molekulovou hmotnost 5 200, obsah hydroxylových skupin 1,41 hmot. % a mikrostrukturu 60 mol. % 1,4-, 35 mol. % 1,2- polybutadienu a obsah vinylaromátů 8 mol. %. Funkcionalita byla 4,3.

Příklad 3

Směs z 265 g C₄ frakce, obsahující 35 hmot. % butadienu 1,3 a roztok iniciátoru z 88,2 mmol isobutyllithia a technického divinylbenzenu se 110 mmol vinylových skupin, rozpuštěného ve 195 ml toluenu se polymerovala 1 h při 373 K. Potom se provedla funkcionalizace 5 g etylenoxidu. Po hydrolýze a zpracování bylo získáno 92 g kapalného polybutadienu se střední molekulovou hmotností 2 300, obsahem hydroxylových skupin 1,63 hmot. % a funkcionalitou 2,2.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C_4 frakcí, alkalokovovými organickými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidy, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem, vyznačený tím, že polymerace probíhá v C_4 frakci v přítomnosti polyolithiových iniciátorů, připravených reakcí technických směsí divinylbenzenů, skládající se z 10 až 70 hmot. % divinylbenzenu, 80 až 30 hmot. % etylstyrenu a 10 hmot. % dietylbenezenu, s alkylmonolithiovou sloučeninou, zejména sekundárním, normálním nebo isobutyllithiem, přičemž molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenové směsi k alkylolithiové sloučenině je 1,1 : 1 až 2 : 1, v uhlovodíkovém rozpouštědle, zejména benzenu nebo toluenu za teplot 198 až 423 K.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace provádí při 263 až 373 K.