



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232679

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 8/00

(22) Přihlášeno 02 03 82

(21) (PV 1406-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 03 81

WP C 08 F/227 991/4

Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

BALLAYER WINFRIED dipl. ing., GÜTZ REINER dr. dipl. ing., HALLE,
STUBENRAUCH DIETER ing. chem., GRIEHL VOLKER dipl. chem.,
HALLE-NEUSTADT (NDR),
SEYČEK OTAKAR ing. CSc., ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou
(ČSSR)

(54) Způsob karboxylace živých polymerů

1

2

Způsob karboxylace živých polymerů s molární hmotností 1000 až 20 000 g/mol, připravených aniontovým polymeračním mechanismem roztokovou polymerací s koncentrací polymeru do 40 hmotnostních %, u něhož se rozprášení polymeru provádí tak, že se roztok živého polymeru o teplotě 253 až 298 K a tlaku 1,5 až 22 MPa rozpráší do reakčního prostoru, v němž se nachází plynné činidlo pod tlakem 0,1 až 2 MPa. Roztok polymeru může obsahovat jen nepolární, tj. uhlovodíková rozpouštědla. Rozprášení se provede jednokomponentovou rozprašovací tryskou. Používá se jen stechiometrické množství oxidu uhličitého.

Vynález se týká způsobu karboxylace živých polymerů s molární hmotností 1000 až 20 000 g/mol, připravených aniontovým polymeračním mechanismem roztokovou polymerací s koncentrací polymeru do 40 hmotnostních %, rozprášením polymeru.

Je známo, že karboxylační reakce živých polymerů účinkem oxidu uhličitého má typické kvalitativní rysy. Je známo, že regulační složky jsou schopny vyšší konverze a průběh reakce je spojen se skokovou změnou viskozity, která vede k tvorbě viskózního gelu až pevné látky. Nedochází přitom někdy k intenzivní obnově reakční zóny mezi molekulami živého polymeru a plynným činidlem, respektive k turbulentnímu promíchávání. Potom dochází k nežádoucí reakci mezi molekulami živého polymeru a karboxylovanými molekulami polymeru a tvoří se sloučeniny o vyšší molekulové hmotnosti, např. ketony, karbinoly atd., takže se nedosahuje kvantitativní přeměny živého polymeru na polymer karboxylovaný [Wyman, D. P. a kol. J. Polym. Sci. A 2 (1964), str. 4545].

Toto zvýšení viskozity způsobené karboxylační reakcí lze do určité míry kompenzovat známým způsobem tím, že se přidá polární rozpouštědlo, např. tetrahydrofuran, etyléter apod. Přitom se však objevují některé nežádoucí účinky. Je známo, že éterové sloučeniny reagují s živými polymery za štěpení éteru [Liebigs Ann. Chemie 747 (1971), str. 70 až 83 nebo Houben—Weyl, Sv. 13/1, 4. vydání (1970)], přičemž se poruší aktivní centra živého řetězce. Kromě toho pozdější oddělování polárního rozpouštědla od karboxylovaného polymeru představuje další náklady na energii a aparaturu. Tyto nevýhody známých způsobů karboxylace vedou ke zvýšení molární hmotnosti a ke snížení obsahu karboxylových skupin v reakčním produktu a mají za následek zhoršení aplikačních vlastností těchto polymerů a vedou ke zvýšení nákladů na jejich výrobu. Při dalším zpracování dochází k nižší hustotě zesíťování oproti ideálnímu. Navíc je potřeba při přípravě používat polární rozpouštědla.

Je známo, že popsané nevýhody lze téměř odstranit, když se namísto intenzivní homogenizace reakčních komponentů v průběhu reakce roztok živého polymeru na počátku reakce velmi jemně disperguje a potom se během převážné doby reakce intenzivně míchá s plynným reakčním činidlem tak, aby karboxylační reakce proběhla v gelovitých jemně dispergovaných polymerních částicích vysokou rychlostí a podstatně se omezila kopulační reakce. Způsobem podle NDR patentu 139 661 se pomocí plynného oxidu uhličitého, vystupujícího vysokou rychlostí ze dvoukomponentní trysky, rozprašuje proud kapalného živého polymeru na malé částice. Koncentrace roztoku polymeru je až 40 % hmotnostních, s výhodou 25 až 30 % hmotnostních. Roztok polymeru

vychází vnitřním otvorem trysky a plynné činidlo mezikružím. Tímto způsobem se dosáhne obsahu karboxylových skupin, odpovídajícího až funkcionalitě 1,92 a blíží se tedy značně teoreticky možné hodnotě 2,0. Postup podle patentu NDR 139 661 je ekonomicky méně výhodný v tom, že je potřeba značný přebytek oxidu uhličitého. Jeho spotřeba je desetinásobek až třicetinásobek stechiometrické spotřeby. Kromě toho je třeba, aby v trysce byl udržován přetlak 0,25 až 1,5 MPa, což znamená, že se přebytečné množství plynného činidla musí plynnule odvádět z reakčního prostoru, oddělovat z něj rozpouštědlo a opět jej komprimovat na tlak v rozstřikovací trysce.

Nevýhody známých způsobů odstraňuje nebo alespoň podstatně snižuje způsob karboxylace živých polymerů s molární hmotností 1000 až 20 000 g/mol, připravených aniontovým mechanismem roztokovou polymerací s koncentrací polymeru do 40 hmotnostních %, vhodným plynným činidlem, zejména oxidem uhličitým rozprášením na polymer s koncovými karboxylovými skupinami, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se roztok živého polymeru o teplotě 253 až 298 K a tlaku 1,5 až 22 MPa rozpráší do reakčního prostoru, v němž se nachází plynné činidlo pod tlakem 0,1 až 2 MPa. Postačuje, když roztok polymeru obsahuje pouze uhlovodíková, tj. nepolární rozpouštědla. Rozprášení lze provést s výhodou okamžitou redukcí tlaku, například přes jednokomponentovou rozprašovací trysku.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že karboxylace živých polymerů probíhá za ekonomicky výhodnějších poměrů. Není třeba přebytek plynného reakčního činidla, tj. oxidu uhličitého oproti stechiometrické spotřebě. Lze proto pracovat bez vracení tohoto činidla a jeho komprese. Přitom funkcionalita je i při vyšších koncentracích polymeru blízko teoretické hodnoty. Při funkcionalizaci se potlačí v podstatné míře kopulační reakce. Funkcionalita těchto produktů se potom blíží k teoretické hodnotě 2,0.

Příklad 1

Roztok polymeru připravený např. způsobem podle příkladu 3 z patentu NDR 139 661 se rozprašoval v jednokomponentové trysce, přičemž přetlak před tryskou byl 20,0 MPa. V reakční nádobě byl oxid uhličitý o tlaku 0,5 MPa. Získaný karboxylovaný polymer měl molární hmotnost 5200 g/mol a obsah karboxylových skupin 1,62 % hmotnostních. Z toho vyplývá, že jeho funkcionalita byla 1,87.

Příklad 2

Roztok bifunkčního polybutadienu s lithiem na konci řetězce v heptanu, mající molární hmotnost polymeru 1500 g/mol a kon-

centraci 8 hmotnostních % byl karboxylován v reakční nádobě, obsahující oxid uhličitý o tlaku 0,5 MPa. Přetlak v jednokomponentové trysce byl 1,5 MPa.

Polymer zchlazený na 263 K potřeboval jen stechiometrické množství oxidu hličitého. Karboxylový polymer byl bílý pevný gel, obsahující skupinu COOLi , který se převedl pomocí suchého plynného chlorovodíku na kyselinu. Tím se roztok polybutadienu s koncovými karboxylovými skupinami plně zkapalnil a vyloučil se LiCl . Přebytný HCl se neutralizoval pevnou sodou a přebytná soda se spolu s LiCl odstředila. Po stabilizaci polymerního roztoku 1 hmotnostním dílem 2,6-di-terc.-butyl-p-kresolu se odstranilo rozpouštědlo. Osmometrií v parní fázi se stanovila molární hmotnost polymeru a titrací obsah karboxylových skupin. Získaný polymer měl molární hmotnost 1650 g/mol, obsah karboxylových skupin $-\text{COOH}$ 5,02 procenta a funkcionalitu 1,84.

Příklad 3

Polymer podle příkladu 2 byl zpracován stejným způsobem s tím rozdílem, že bylo použito přetlaku oxidu uhličitého v reakční nádobě 0,5 MPa a přetlak v trysce byl 20,0 MPa. Získal se polymer, který měl molární hmotnost 1600 g/mol, obsah karboxylových skupin 5,34 % a funkcionalitu 1,90.

Příklad 4

Polymer s molární hmotností 5000 g/mol a koncentrací 35 hmotnostních % byl zpracován stejným způsobem jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že bylo použito tlaku 0,5 MPa v reakční nádobě a tlaku 20,0 MPa v trysce. Získal se polymer s molární hmotností 5500 g/mol, obsahem karboxylových skupin 1,49 a funkcionalitou 1,82.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob karboxylace živých polymerů s molární hmotností 1000 až 20 000 g/mol, připravených aniontovým polymeračním mechanismem roztokovou polymerací s koncentrací polymeru do 40 hmotnostních % vhodným plynným činidlem, zejména oxidem uhličitým, rozprášením na polymer s koncovými karboxylovými skupinami, vyznačený tím, že se roztok živého polymeru o teplotě 253 až 298 K a tlaku 1,5 až 22 MPa

rozpráší do reakčního prostoru, v němž se nachází plynné činidlo pod tlakem 0,1 až 2 MPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že roztok polymeru obsahuje pouze uhlovodíková rozpouštědla.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se rozprášení provede okamžitou redukcí tlaku.