



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224501

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 09 12 80
(21) (PV 8622-80)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 05 03 80
(WP C 08 F/219 452)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 29 04 83

(45) Vydáno 15 12 85

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/06

(75)
Autor vynálezu

HEUBLEIN GÜNTHER prof. dr., FRÖHLICH HANS-OTTO DrSc.,
KEISER STEPHAN dr., HAROSKE CHRISTA ing. chem., JENA
ANTON ELISABETH dr., SCHKOPAU, SCHOLZ PETER dr., JENA (NDR)

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakce

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu z C_4 frakce na homopolymery nebo kopolymery s předem stanovenou molekulovou hmotností v rozmezí od 1 000 do 100 000, s vysokým podílem struktury 1,2, v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů. Při tom je podstatné, že na polymer se pouze převede samotný butadien. Tím způsobem lze uspořádat pracovně a energeticky náročné dělení C_4 frakce. Všechny ostatní nenasycené uhlovodíky této frakce nereagují a jsou k dispozici pro další využití.

Tento způsob polymerace je vhodný jednak pro přípravu "živých" polymerů s aktivními konci řetězce, funkcionalizovatelných různými funkcionalizačními činidly na telechelické polymery. Lze však rovněž připravovat alterační kopolymery polymerací butadienu v přítomnosti monomerů polymerizovatelných spolu s butadienem tímž iniciačním systémem.

Je známo, že se butadien dá selektivně polymerovat z C_4 frakce obsahující butadien pomocí organolithných sloučenin. Všeobecné souvislosti platící pro aniontovou polymeraci platí i pro polymeraci butadienu z C_4 frakce. Tak například podle JA 73.42 717 se polymeruje C_4 nebo C_5 frakce z katalytického krakování, obsahující butadien, respektive izopren v přítomnosti butyllithie. Získaný polybutadien se 100% výtěžkem má stejné vlastnosti jako polymery připravené při použití čistého butadienu.

Z NSR-DOS 2 431 258 je známo, že se polybutadieny dají získávat roztokovou polymerací v přítomnosti organolithných iniciátorů polymerace obecného vzorce $R-Li$, kde R = alkyl nebo aryl, například n-butyllithium, za použití C_4 frakce obsahující butadien, získané při katalytickém krakování ropy a/nebo při dehydrogenaci butanové frakce. Účinnost iniciátorů je však nízká, neboť podle příkladů z tohoto spisu vyplývá, že až 65 % použité organolithiové sloučeniny se spotřebuje na reakce s nečistotami a že konverze butadienu je pouze cca 60 %.

224501

Použití monolithiové sloučeniny jako iniciátoru polymerace má kromě toho tu nevýhodu, že se nedají získat polymery, mající na každém konci řetězce funkční skupinu. Alkylolithia, zejména alkyly obsahující dlouhý alkylový zbytek, se vyznačují tím, že působí-li jako iniciátory polymerace v nepolárních rozpouštědlech, vytvářejí polydieny s vysokým obsahem struktury 1,4. (R. S. Stearns, L. E. Forman, J. Polymer Science 41, 381 (1959). Struktura a reaktivita aniontově aktivních center se dá silně ovlivnit u polymeračních procesů v nepolárních médiích přidávkou malých množství donorů elektronů. (B. L. Erussalimsky, J. Polymer Science: Polymer Symposium 62, 29-50 (1978).

Z jiných prací (R. J. Sonnenfeld, Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Polymer preprints 16 (1975) 1, 346 - 50) je rovněž známo, že polybutadieny a kopolymery butadienu se styrenem se dají připravovat z uhlovodíkových frakcí s nižší koncentrací butadienu. Přitom je důležité odstraňovat acetylen a butadien - 1,2. Jenom takovéto systémy dávají polymery analogické těm, které se získávají z čistého butadienu.

USA 3 505 304 popisuje způsob přípravy polymerů z frakce obsahující konjugovaný dién, mající nižší čistotu. Polymerace butadienu se provádí z frakce $C_3 - C_5$ organolithnými iniciátory, zejména *n*-butyllithiem tak, že se nejprve selektivní hydrogenací a destilací odstraní nekonjugované dieny a acetyleny.

V tomto oboru je však známo, že se blokové polymery typu A-B-A dají připravovat zpravidla aniontovou polymerací bifunkčními organodilithiovými sloučeninami stechiometricky kontrolovatelnou reakcí při použití čistého butadienu jako monomeru. Takové bifunkční polymery mají rozdělení molekulové hmotnosti velice úzké. Zvláštní zájem na syntéze organodilithiových iniciátorů pro přípravu téměř monodisperzních elastomerních polydiénů byl popsán v práci L. J. Fetters, C. W. Kamieniski, R. C. Morrison, R. N. Young, Macromolecules 12, 344 (1979), Faserforschung und Textiltechnik 25 (5), 191 (1974), USA 3 135 716, NSR-DOS 2 425 924, SSSR 296 775. Použitelným iniciátorem je 1,4-dilithiumbutan JA 72.29 196, JA 70.01 629, JA 70.01 628, JA 70.01. 627.

Rovněž v ČSSR AO 202 747 se popisuje polymerace z C_4 frakce pomocí dilithiumditerediaminů v homogenní fázi, event. v přítomnosti nepolárních rozpouštědel.

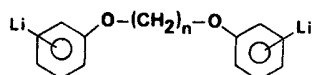
Je rovněž známo, že se z čistého butadienu dají připravovat aniontovou polymerací trifunkčními nebo vícefunkčními alkalokovovými iniciátory, většinou lithiovými sloučeninami, hvězdicové polymery popřípadě polymery s koncovými funkčními skupinami s funkcionalitou větší než 2. (USA 3 725 368, USA 3 734 973, USA 3 862 251, USA 3 644 322, USA 3 652 516, NSR-DOS 2 003 384, NSR-DOS 2 063 642, NSR-DOS 2 231 958, NSR-DOS 2 408 696, NSR-DOS 2 427 955). Podle těchto způsobů se používají organomonolithiové sloučeniny s polyvinylaromatickými sloučeninami jako divinylbenzenem nebo diisopropylbenzenem, jejichž vzájemnou reakcí vznikají vícenásobně metalizované sloučeniny.

Konečně v ČSSR (autorské osvědčení č. 217 319) se popisuje způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakcí na hvězdicově utvořené homopolymery a kopolymery, popřípadě s obsahem funkčních skupin, s předem určenou molekulovou hmotností, prováděné v homogenní fázi v přítomnosti alkalokovových iniciátorů, zejména lithiových iniciátorů, přičemž se použije jako polyolithium oligodienů, připraveného v nepolárních rozpouštědlech.

Nevýhodou výše popsaných způsobů, pokud se týče použitých iniciačních systémů pro polymeraci monocolefinů a diolefinů je, že iniciátory se často nedají připravit jako chemicky jednotná látka a ani se takto nedají charakterizovat, že iniciátory mají omezenou rozpustnost, že syntéza iniciačních systémů je často velmi nákladná a v průmyslovém měřítku problematická, že monofunkční alkalokovové iniciátory o uspokojivé rozpustnosti nedávají předpoklad pro získání polymerů, majících na každém konci řetězce funkční skupinu, že pro polymeraci lze použít pouze vysoce čisté monomery, že reprodukovatelné získávání polymerů s molekulovými hmotnostmi v rozmezí od 1 000 do 5 000 a bifunkcionalita je vysloveně problematická.

Je proto žádoucí najít způsob, který odstraňuje výše uvedené nevýhody, tj. umožňující připravovat polybutadieny, kopolymery butadienu a telechelické homopolymery nebo kopolymery butadienu ekonomičtějším a racionálnějším způsobem. Polymerace butadienu přímo z C_4 frakce odpadájí při pyrolýze ropy a podobně by se měla provádět vhodným bifunkčním alkalokovovým iniciátorem a mělo by být možno připravovat blokové kopolymery butadienu typu A-B-A přidáváním aniontověkopolymerovatelných monomerů k C_4 frakci, popřípadě takto získávat kopolymery butadienu se statistickým rozdělením monomeru. Molekulová hmotnost homopolymerů a kopolymerů by měla být nastavitelná na požadovanou hodnotu v určitém rozmezí a mělo by být možné zavádět koncové skupiny reakcí získaných "živých" polymerů se speciálními činidly.

Toto řeší způsob selektivní polymeraci butadienu z C_4 frakce na homopolymery nebo kopolymery s předem stanovenou molekulovou hmotností v rozmezí od 1 000 do 100 000 s vysokým podílem struktury 1,2 v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, spočívající v tom, že se polymerace provádí v přítomnosti dilithiumdifenyliéterů obecného vzorce



přičemž n má hodnotu 1 až 20, s výhodou 2 až 6, lithiové atomy jsou v poloze ortho nebo para a polymerace se provádí za teploty v rozmezí od -10 do $+100$ °C.

Jako dilithiumdifenyliéterové iniciátory jsou vhodné zejména bis(o-lithiofenoxy)eten, bis(o-lithiofenoxy)propan, bis(o-lithiofenoxy)butan, bis(p-lithiofenoxy)butan a bis(o,p-lithiofenoxy)butan. Polymeraci lze provádět především za teplotních a tlakových podmínek, při nichž jsou látky v kapalně fázi. Při tom teplota polymerace může být až -75 nebo $+150$ °C.

Polymeraci lze provádět o sobě známým způsobem ve hmotě, tj. bez přidavku dalších rozpouštědel a/nebo podle koncentrace butadienu v C_4 frakce i za přidavku nepolárních rozpouštědel, zejména benzenu, toluenu, n-hexanu nebo benzinové frakce. Popřípadě v přítomnosti polárních rozpouštědel zejména tetrahydrofuranu, methylizopropyléteru, terciárních aminů apod. Výhodnější je však přídavek polárních rozpouštědel, neboť zvyšují rozpustnost iniciátoru. Nepolymerující složky C_4 frakce působí jako ředidla.

Polymerační doba je zpravidla 3 až 10 h. Použité množství iniciátoru je určováno požadovanou molekulovou hmotností polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Podle vynálezu se tak dají připravovat homopolymery nebo kopolymery s vysokou molekulovou hmotností až 200 000, jakož i s velmi nízkou molekulovou hmotností ku příkladu 1 000 až 10 000. Je možná funkcionalizační reakce aktivních konců řetězců reakcí se známými funkcionalizačními činidly jako je kysličník uhlíčitý, etylenoxid nebo epichlorhydrin, čímž se získávají telechelické polymery s vysokým obsahem struktury 1,2.

Polymeraci lze provádět i v přítomnosti aniontově kopolymerovatelného monomeru, zejména izoprenu, styrenu, alfa-methylstyrenu, akrylonitrilu atd. Tak lze připravovat blokové kopolymery typu A-B-A nebo statistické kopolymery.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že polymerní produkty mají stejné vlastnosti jako produkty získané při použití čistého butadienu-1,3. Tím je zřejmá výhoda spočívající v úspoře dělicích a čistících operací při zpracování C_4 frakce ve srovnání s běžnými postupy. Dále způsob odstraňuje nevýhody jako nereprodukovatelnost a složitost přípravy iniciátoru, odstraňuje časově náročné metalizační reakce při přípravě iniciátoru. Zejména při použití bis-(o,p-bromfenoxy)alkanů pro reakci s butyllithiem významně klesají reakční doby metalizační reakce.

Níže uvedené příklady dále objasňují způsob podle vynálezu nepředstavují však jeho krajní meze.

Příklad 1 až 4

Asi 35 až 50 mmol iniciátoru bis(o-lithiofenoxy)-etanu, respektive bis(o,p-lithiofenoxy)-butanu bylo rozpuštěno ve 200 ml tetrahydrofuranu a vloženo do skleněného autoklávu pak se přidala C_4 frakce, která obsahovala 37,5 % butadienu-1,3 (odpovídá 50 g butadienu). Homogenní směs se míchala při 10 až 40 °C 3 h. Po skončení polymerace na odpovídajícím zpracování byl stanoven výtěžek polybutadienu. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce spolu s mikrostrukturou polymeru.

Přitom v příkladu 1 bylo použito jako iniciátoru bis-(o-lithiofenoxy)etanu v množství 38,0 mmol, v příkladu 2 bis(o-lithiofenoxy)butanu v množství 51,2 mmol, v příkladu 3 bis(p-lithiofenoxy)butanu v množství 37,2 mmol a v příkladu 4 bis(o-p-lithiofenoxy)butanu v množství 41,2 mmol.

Příklad č.	Reakční doba h	Teplota °C	Výtěžek		M_n	Mikrostruktura		
			g	%		cis	trans	1,2-
1	3	35	45	90	5 100	-	21	79
2	3	11	46,5	93	3 740	9	13	78
3	3	40	44,8	89,6	3 130	-	16	84
4	3	35	46	92	3 320	-	19	81

Příklad 5

Do skleněného autoklávu se vložilo 38,2 mmol iniciátoru bis(p-lithiofenoxy)butanu a k tomu se nekondenzovalo 200 ml C_4 frakce dle příkladu 1. Po 5 h byla při 60 °C prováděná polymerace přerušena. Výtěžek polybutadienu byl 95 % teoretického, mikrostruktura polymeru byla 45 % 1,2, 35 % 1,4-trans a 20 % 1,4-cis polybutadienu.

Příklad 6

Do skleněného autoklávu bylo vloženo 3 mmol iniciátoru bis(o-lithiofenoxy)butanu, rozpuštěného v 20 ml tetrahydrofuranu. K tomu se přidalo 200 ml C_4 frakce dle příkladu 1. Polymerace byla prováděna při 11 °C za míchání a přerušena po 3 h. Výtěžek polymeru byl 46 g, což odpovídá 92 % teoretického výtěžku. Relativní střední molekulová hmotnost byla 24 000, stanoveno metodou GPC vypočtená molekulová hmotnost byla 17 660.

Příklad 7

Do skleněného autoklávu se vložilo 7,4 mmol iniciátoru bis(p-lithiofenoxy)butanu, rozpuštěného ve 100 ml tetrahydrofuranu v jehož přítomnosti polymerovala C_4 frakce se složením podle příkladu 1. Polymerace se prováděla při 11 °C po 3 h a za míchání. Potom se přidalo po ochlazení na -30 °C (v rozmezí od 0 do -78 °C) v přebytku 2 až 10 mmol butyrolektonu na ekvivalent lithia. Pak se provedlo zahřátí na pokojovou teplotu a polymer byl odpovídajícím způsobem zpracován. Funkcionalita produktu byla 1,75, molekulová hmotnost stanovená osmotricky byla 6 300, vypočtená 1 650. Mikrostruktura tohoto polymeru byla 17 % 1,4-trans a 83 % 1,2.

P ř í k l a d 8

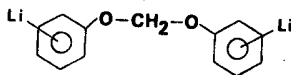
Analogicky jako v příkladu 7 se prováděla polymerace s tím rozdílem, že místo butyrolaktonu se pro funkcionalizaci použil benzaldehyd. Získaný polymer má téměř identickou mikrostrukturu. Funkcionalita byla stanovena na 1,68 a střední molekulová hmotnost osmometricky na 3 620.

P ř í k l a d 9

Analogicky jako v příkladu 5 byl polymerován butadien selektivně z C_4 frakce v přítomnosti bis(p-lithiofenoxy)butanu bez přídavku rozpouštědel a potom se za chlazení přidal butyrolakton. Výtěžek polybutadienu byl 93 % teoretického. Ze stejné mikrostruktury jako v příkladu 5 byla u polymeru stanovena funkcionalita 1,65 a střední relativní molekulová hmotnost 6 900.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakce na homopolymery nebo kopolymery s předem stanovenou molekulovou hmotností v rozmezí od 1 000 do 100 000 s vysokým podílem struktury 1,2 v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, vyznačený tím, že se polymerace provádí v přítomnosti dilithiumdifenylerů obecného vzorce



přičemž n má hodnotu 1 až 200, s výhodou 2 až 6, lithiové atomy jsou v poloze orto nebo para a polymerace se provádí v rozmezí od -75 do $+150$ °C, s výhodou od -10 do $+100$ °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že dilithiumdifenylerem je bis(o-lithiofenoxy)etan, bis(o-lithiofenoxy)propan, bis(o-lithiofenoxy)butan, bis(p-lithiofenoxy)butan nebo bis(o,p-lithiofenoxy)butan.