

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223302
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 01 02 79

(21) (PV 717-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 06 78
(WP C 08 F/205 965)

Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/04

(75)

Autor vynálezu

PLASCHIL EDGAR, HALLE-NEUSTADT, ANTON ELISABETH,
SCHKOPAU, GRIEHL VOLKER, HALLE-NEUSTADT (NDR)
CHUPÍK LUBOMÍR ing., KRALUPY nad Vltavou (ČSSR)

(54) Způsob zpracování polymerů, připravených aniontovou homopolymerací nebo kopolymerací

1

2

Způsob zpracování polymerů, připravených aniontovou homopolymerací nebo kopolymerací konjugovaných dienů za použití organolithiových iniciátorů, jejichž „živé“ koncové skupiny jsou terminovány H-azidovými činidly nebo činidly, obsahujícími hydroxylové nebo aminové skupiny, hydrolýzou vodou, vyznačený tím, že se k množství vody, potřebnému pro hydrolýzu polymerů, přidá nejméně celkovému obsahu lithia ekvivalentní množství vodorozpustné soli slabé těkavé zásady a silné kyseliny, jejíž aniont tvoří s lithiem ve vodě lehce rozpustné soli.

Vynález se týká způsobu zpracování polymerů, připravených aniontovou homopolymerací nebo kopolymerací konjugovaných dienů za použití organolithiových iniciátorů, jejichž „živé“ koncové skupiny jsou terminovány H-azidovými činidly nebo činidly, obsahujícími hydroxylové nebo aminové skupiny, hydrolýzou vodou.

Vynález se zabývá způsobem dalšího zpracování polymerů, obsahujících lithium, které jsou většinou kapalně a získávají se aniontovou polymerací nebo kopolymerací konjugovaných dienů s použitím organolithiových sloučenin jako iniciátorů, spočívající v tom, že se „živé“ konce řetězců polymeru terminují s pomocí vhodných elektrofilních činidel. Pod dalším zpracováním se rozumí izolace kapalných polymerů ze směsných roztoků, sloužících jako polymerační médium, hydrolýzou polymerních lithiových sloučenin, které po ukončení řetězců se vyskytují většinou jako gely, což se provádí oddělováním lithiových iontů a odstraňováním rozpouštědla.

Je známo, že se kapalně polymery, zejména s molekulovou hmotností v rozsahu od 1000 do 15 000, dají podle jejich chemické reaktivity zesíťovat na technicky užitečné produkty. Takto jsou kapalně dienové polymery bez funkčních skupin na základě četných alifatických dvojných vazeb přístupné všem reakcím této dvojně vazby a nechají se například nasadit do nátěrových prostředků, majících charakter vysychavých olejů.

Naproti tomu se nechají z difunkčních a multifunkčních polymerů s hydroxylovými a aminovými koncovými skupinami, které jsou v kapalném stavu, připravit na základě zvláštní reaktivity s jinými vícefunkčními sloučeninami, jako jsou dikarbonové kyseliny, nebo diizokyanáty, kaučukovitá elastická tělesa, nebo takzvané termoelastomery.

Kvůli negativnímu vlivu na průběh síťovací reakce, nerovnoměrnosti, nebo spontánnosti, a negativní účinků na vlastnosti síťovaných produktů, důležité pro jejich technické použití, jako je zbarvení, pevnost, nasákavost a turbiditu, které se projevují v přítomnosti silných alkálií, vyvíjejí se snahy udržovat obsah lithia v kapalných polymerech, daný v přítomnosti iniciátoru, odpovídajícím zpracováním na co nejnižší úrovni. Byly proto propracovány různé způsoby, jejichž předmětem bylo odstranit pokud možno beze zbytku alkalický kov z kapalných dienových polymerů. Zpravidla se však omezí pouze na odstraňování sodíku, který se používá ve formě disperze kovového sodíku v uhlovodíku. Podle patentu USA 2 979 509 a USA 3 270 079 se postupuje v podstatě tak, že se roztok polymeru zpracuje silně zředěnými kyselinami, jejichž koncentrace o trochu převyšuje koncentraci sodíku, a sodné soli se včetně přebytku kyseliny vyperou vodou.

DAS 1 219 685 si všímá skutečnosti, že toto praní a neutralizace je spojeno s mnoha

těžkostmi. Zejména mohou vznikat emulze, které se dají jen ztěží rozrušit. Proto se používá k oddělování sodíku jen 1,1 až 2,0 molu vody na 1 mol alkalického kovu. Teno posup však způsobuje, že je nutno roztok polymeru ředit rozpouštědlem z koncentrace 30 % na koncentraci 12 až 17 %.

Výše uvedené způsoby se dají použít pro zpracování kapalných polymerů, obsahujících organolithiové sloučeniny, pouze za vzniku řady dalších nevýhod. Použití ředěných kyselin v přebytku na zpracovávané lithium přináší stejné nevýhody, jako je to v DAS 1 219 685 uvedeno. Použití extrémně malých množství vody se u lithia nedá doporučit proto, že lithium, vyskytující se jako hydroxid, je rozpustné ve vodě o teplotě 25 °C pouze v množství maximálně 12,4 % hmotnostních. Nerozpouštěný hydroxid lithný se v důsledku své nízké specifické hmotnosti, která činí 1,43 g/cm³ z části dostává následkem přítomnosti polární sloučeniny jako je tetrahydrofuran nebo dietyléter, jako disperze do roztoku polymeru. Proto se musí pro opravdu vyhovující odstranění lithia použít nákladné praní, které však vybočuje z rámce hospodárného postupu.

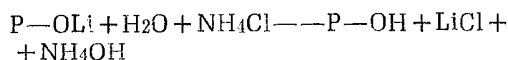
V DAS 1 301 521 se popisuje způsob, který se podobá praní podle USA 2 979 509 a 3 270 079, avšak aby se zabránilo tvorbě emulzí, přidává se do prací vody deemulgátor. Takový postup by se dal použít i pro případ lithiových iniciátorů. Potom se podle toho lithium, pocházející z organolithiových organizátorů, převádí současně na ve vodě rozpustné lithiové soli působením kyselin (kyselina solná, octová, propionová, sírová), obsažených v prací vodě. Bez ohledu na tvorbu emulze, čemuž lze zabránit, vyžaduje způsob jedno až dvojnásobné množství prací kapaliny, vztaženo na množství roztoku polymeru, které se ještě zvýší tím, že je nutná další prací voda na neutralizační praní k odstranění zbytků kyseliny. Použití zředěných kyselin s sebou přináší i značné ko- rozní problémy.

Výše uvedené nedostatky známých způsobů jsou odstraněny způsobem zpracování polymerů podle vynálezu, zejména polymerů připravených aniontovou homopolymerací nebo kopolymerací konjugovaných dienů za použití organolithiových iniciátorů, jejichž „živé“ koncové skupiny jsou terminovány H-azidovými činidly, nebo činidly, obsahujícími hydroxylové nebo aminové skupiny, hydrolýzou vodou, spočívajícím v tom, že se k množství vody, potřebnému pro hydrolýzu polymeru, přidá nejméně celkovému obsahu lithia ekvivalentní množství vodorozpustné soli slabé těkavé zásady a silné kyseliny, jejíž aniont tvoří s lithiem ve vodě lehce rozpustné soli. Vodorozpustnou solí může být s výhodou především chlorid amonný. Množství vody přidávané pro hydrolýzu může činit 5 až 30 % hmot., s výhodou 5 až 10 % hmot., vztaženo na hmotnost hydroly-

zovaného směsného roztoku polymeru. Objemový poměr celkového použitého množství vody pro zpracování ku množství roztoku polymeru je v rozsahu s výhodou 1:2 až 1:3,5.

Výhodou tohoto postupu je, že se jím dají připravovat hospodárněji produkty s nižším obsahem lithia.

Použitím vodorozpustné soli, zejména chloridu amonného vzniká při hydrolýze lehce rozpustný chlorid lithný, jak to znázorňuje následující reakční rovnice. Po terminaci řetězců oxidační sloučeninou:



P = polymerní řetězec

Na rozdíl od hydroxidu lithného se chlorid lithný dá snadno odstraňovat z roztoku polymeru vodou. Vznikající amoniak přechází současně v podstatně míře rovněž do vody. Eventuální zbytkový amoniak v roztoku polymeru se odstraňuje na základě jeho těkavosti při destilační oddělení rozpouštědla z roztoku polymeru. Tímto způsobem se získají jako voda čiré kapalné polymery bez zákalu a pokud to není způsobeno funkčními skupinami jinak, mají neutrální reakci. Roztokové směsi lithových polymerů, určené k zpracování podle tohoto vynálezu, které se vyskytují většinou ve formě tuhých gelů, se získávají známými způsoby polymerací konjugovaného dienu, obsahujícího 4 až 12 atomů uhlíku na 1 molekulu, jako 1,3-butadienu, izoprenu nebo 2,3-dimethyl-1,3-butadienu, nebo styrenu nebo jeho derivátů, jako jsou alfa-methylstyren nebo p-metoxystyrenu nebo kopolymerací konjugovaných dienu a styrenu, respektive derivátů styrenu, za použití organolithové sloučeniny, jako katalyzátoru, v aprotické směsi rozpouštědel, skládající se z éterouhlovodíkové směsi, například C₅ až C₇ parafinů s tetrahydrofuranem, nebo toluenu s tetrahydrofuranem, nebo dietyléterem namísto tetrahydrofuranu, při teplotách od -10 do +100 stupňů Celsia a terminací „živých“ koncových skupin polymeru H-azidovými sloučeninami, jako například vodou, nebo nižšími alifatickými alkoholy, nebo elektrofilními činidly, jako například kyslíkatými sloučeninami, laktany nebo N-alkyllaktamy.

Příklady organolithiových sloučenin, použitelných jako polymeračních iniciátorů, jsou uvedeny v NSR 1 169 674.

Výhodou zpracovatelského postupu podle vynálezu je to, že hydrolýza polymerních organolithiových sloučenin probíhá v přítomnosti amonných solí silných kyselin, s výhodou chloridu amonného se znatelně vyšší rychlostí. Zvláštní výhodou způsobu zpracování podle vynálezu je to, že celkové nutné množství prací vody je malé a tím se daří udržet obsah lithia ve vodě na vysoké úrovni, takže zpětné získání lithia z pracích louhů je z hospodářského hlediska efektiv-

nější. Vyloučením kyselin při hydrolýze a pracích procesech rovněž nevznikají žádné zvláštní korozní problémy. Způsob podle vynálezu lze provádět jak diskontinuálně, tak kontinuálně za normálních nebo zvýšených teplot. Podstatné je, že polymerní organolithové sloučeniny jsou působením vodorozpustných solí silných kyselin a slabých těkavých zásad hydrolyzovány. Kapalné polymery zpracované způsobem podle vynálezu se velmi výhodně dají použít jako komponenty při přípravě cenných lineárních nebo zesíťovaných vysokomolekulárních nátěrových hmot a látek, zejména pro výrobky světlých barev.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na několika příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

Roztek kapalného polybutadienu, získaný polymerací 88 g 1,3-butadienu v 255 g n-heptanu a 70 g tetrahydrofuranu, pomocí 6,4 g n-butyllithia při 10 °C a terminací „živého“ roztoku polymeru přidáním 15 g izopropanolu, byl smíchán s roztokem 5,7 g NH₄Cl v 50 ml litrech vody, což odpovídalo obsahu lithia 712 mg. Po 10 h se vytvořily bez nutnosti dalšího mechanického zpracování dvě vrstvy kapaliny. Organická vrstva byla oddělena od vodné dekantací a potom odstředována 20 minut při 3000 ot/min, což odpovídalo 1900 G. Do odstředěného polymerního roztoku bylo přidáno za opatrného míchání 50 ml vody o teplotě cca 80 °C. Odstředování a praní bylo stejným způsobem opakováno. Takto vyčištěný roztok polymeru byl stabilizován 0,9 g jonolu a směs rozpouštědel byla v podstatě oddestilována pomocí vákuové rotační odparky. Zbylé těkavé podíly byly z produktu odstraněny až na konstantní váhu za teploty 60 °C a tlaku 66 500 až 79 800 Pa (500 až 600 torů). Bylo získáno 72 g čirého bezbarvého kapalného polybutadienu o střední molekulové hmotnosti 900. Obsah lithia, stanovený pomocí plamenového fotometru byl 45 mg lithia na 1 kg polymeru, což odpovídá 45 ppm Li.

Příklad 2

Bezbarvý hustý gel, získaný polymerací 88 g 1,3-butadienu v 350 g toluenu a 36 g tetrahydrofuranu difunkčním organolithiovým iniciátorem při 10 °C terminovaný 13,6 gramy etylénoxidu, byl smíchán s roztokem 3,35 g chloridu amonného v 50 ml vody, což odpovídá obsahu lithia 430 mg. Po 8 h byl gel zcela rozrušen a vytvořily se dvě vrstvy. Zpracování se dále provádělo podle příkladu 1. Bylo získáno 69 g čiré, bezbarvé, viskózní kapaliny, jejíž obsah lithia, stanovený plamenovým fotometrem, činil 45 mg/kg polymeru.

Příklad 3

Bezbarvý pevný gel, získaný terminací „živého“ roztoku polymerů v směsi toluenu s tetrahydrofuranem podle příkladu 2 za použití etylénoxidu, byl smíchán s roztokem 3,25 g chloridu amonného v 50 ml vody, což odpovídá obsahu lithia 418 mg. Úplná hydrolyza nastala po 12 h a vytvořily se dvě vrstvy. Další zpracování se provádělo jako v příkladu 1. Bylo získáno 65 g širé, bezbarvé, viskózní kapaliny, jejíž obsah lithia, stanovený plamenovým fotometrem, činil 42 mg Li/kg polymeru. Střední molekulová hmotnost činila 2500.

Příklad 4

(Srovnávací příklad mezi známým stavem techniky a způsobem podle příkladu 3)

Bezbarvý gel, připravený terminací roztoku „živého“ polymeru 13,4 g propylénoxidem podle příkladu 3, obsahoval 440 mg lithia. Do polymerního gelu bylo zamícháno 50 ml vody. Gel se plně rozpustil, teprve po 18 h za vzniku dvou kapalinových vrstev. Po dalším zpracování podle příkladu 1 bylo získáno 67 g žlutě zbarvené viskózní kapaliny se slabým zákalem, která měla obsah lithia 3500 mg/kg polymeru.

Příklad 5

Z roztoku „živého“ polymeru, získaného

podle příkladu č. 4, bylo získáno terminací směsí, skládající se z 9,4 g propylenoxidu a 1,55 g gama-butyrolaktonu, při 0 °C 465 g gelu, což odpovídalo celkovému obsahu lithia 662 mg. Ke gelu byl přidán roztok 5,12 g chloridu amonného v 50 ml vody. Po 8 h došlo k úplné hydrolyze. Zpracování se potom provádělo stejně jako v příkladu 1. Kapalným polybutadien, získaný takzvanou současnou terminací, obsahující hydroxylové a ketonové skupiny, byl čirý a lehce zbarven do žluta. 73 g butadienu mělo celkový obsah lithia 78 mg na kg polymeru.

Příklad 6

Roztok polymerů, získaných polymerací 88 g butadienu v 300 g n-heptanu s 42,5 mmol dilithiobutanu (0,5 molární ve směsi s toluenem a tetrahydrofuranem v poměru 3 : 1) při 10 °C, terminovaný přidáním 12,5 g N-metylkaprolaktamu, byl smíchán s roztokem 4,9 g chloridu amonného v 50 ml vody, což odpovídalo celkovému obsahu lithia 618 mg. Po 10 h byla skončena hydrolyza. Další zpracování se provádělo jako v příkladu 1. Bylo získáno 70 g polymeru ve formě čiré, viskózní kapaliny. Ultraspektrometrickým zkoumáním roztoků polymeru v tetrachloru byl stanoven obsah NH-skupin v rozsahu od 0,8 do 1,0 % a obsah CO-skupin 1,8 %. Molekulová hmotnost polymeru byla kolem 3000, což odpovídá funkcionalitě cca 2. Obsah lithia byl podle zkoušky plamenovým fotometrem 36 mg/kg polymeru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování polymerů, připravených aniontovou homopolymerací nebo kopolymerací konjugovaných dienů za použití organolithiových iniciátorů, jejichž „živé“ koncové skupiny jsou terminovány H-azidovými činidly nebo činidly, obsahujícími hydroxylové nebo aminové skupiny, hydrolyzou vodou, vyznačený tím, že se k množství vody, potřebnému pro hydrolyzu polymerů, přidá nejméně celkovému obsahu lithia ekvivalentní množství vodorozpustné soli slabé těkavé zásady a silné kyseliny, jejíž aniont tvoří s lithiem ve vodě lehce rozpustné soli.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přidávanou solí je chlorid amonný.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že množství vody přidávané pro hydrolyzu činí 5 až 30 %, s výhodou 5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost hydrolyzovaného směsného roztoku polymeru.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že objemový poměr celkového použitého množství vody pro zpracování ku množství roztoku polymeru je v rozsahu 1 : 2 až 1 : 3,5.