



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227 105

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 04 82
(21) PV 2606 - 82

(51) Int. Cl.³ C08F 8/04

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 01 85

(75)
Autor vynálezu

MOLOVÁ JANA ing., KLADNO, SVOBODA PĚTR RNDr. CSc.,
HETFLERŠ JIŘÍ ing. DrSc., SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob hydrogenace nenasycených polymerů

(54)

Způsob hydrogenace nenasycených polymerů

Vynález se týká způsobu hydrogenace nenasycených polymerů katalyzované sloučeninami niklu.

Je známo, že jedním ze způsobu zvýšení oxidační stability polymerů obsahujících nenasycené vazby mezi atomy uhlíku je odstranění jejich nenasycenosti hydrogenací. K účinné hydrogenaci polymerů za použití běžných heterogenních katalyzátorů jako jsou Raneyův nikl, nikl na křemelině (NSR pat. 1 106 961, NSR pat. 2 322 234), Pd/CaCO₃ (J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 1211 (1979)), 10 % Pd na uhlí a 1 % Pt/Al₂O₃ (NSR pat. 2 845 615, belg. pat. 871 348) je nezbyt-

né pracovat při reakčních teplotách 140 až 225°C, vyšších tlacích vodíku a v přítomnosti velkého množství katalyzátoru. V případě některých heterogenních katalyzátorů je na závadu vysoká cena použitého kovu (Pt, Pd). Za uvedených reakčních podmínek dále dochází ke snadné otravě katalyzátorů nečistotami těžko odstranitelnými z polymeru a často nelze zabránit ani degradaci polymeru.

Je dále známo, že řadu z těchto nevýhod lze odstranit provedením hydrogenace v přítomnosti rozpustných katalyzátorů, které byly dosud získány reakcí sloučenin niklu s trialkylalany, např. trietylalanem (franc. pat. 1 581 146, USA pat. 3 595 942, 3 646 142, 3 696 088, NSR pat. 1 920 403), triisobutylalanem (NSR pat. 2 322 234, 2 437 787, 2 748 884), organolithnými sloučeninami, zejména n-butyllithiem (brit. pat. 1 213 411, jap. pat. 70-39 556, USA pat. 3 541 064), sodíkem (jap. pat. 71-02 381), organohořečnatými sloučeninami, např. dietylhořečíkem (brit. pat. 1 213 411, USA pat. 3 541 064), případně komplexními hydridy, např. LiAlH_4 (brit. pat. 1 229 573). Vhodnou katalytickou aktivitu vykazovaly i systémy založené na sloučeninách kobaltu aktivovaných trietylalanem (NSR pat. 2 904 637), dietylhořečíkem a n-butyllithiem (brit. pat. 1 213 411).

Nyní bylo nalezeno, že hydrogenaci nenasycených polymerů lze výhodně provést za použití nového typu katalyzátoru získaného smíšením organické sloučeniny niklu, ve které je organická část molekuly připojena k atomu niklu pouze prostřednictvím atomu kyslíku, a obsahuje 1 až 20 atomů uhlíku,

přednostně 4 až 12 atomů uhlíku s bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanem sodným. Skupinou výše vymezených organických sloučenin niklu jsou nikelnaté soli karboxylových kyselin obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje uhlovodíkový radikál o 1 až 20 atomech uhlíku, výhodně o 4 až 12 atomech uhlíku, včetně radikálů substituovaných v alfa, případně beta poloze ke karboxylové skupině hydroxyskupinou. Tyto karboxyláty zahrnují nikelnaté soli alifatických, aromatických a cykloalifatických kyselin. Příkladem alifatických kyselin jsou kyseliny octová, propionová, máselná, hexanová, 2-etylhexanová, oktanová, dodekanová, palmitová a stearová. Příkladem aromatických kyselin jsou kyselina benzoová a její alkylderiváty, příkladem cykloalifatických kyselin pak naftenové kyseliny a cyklohexylkarboxylová kyselina. Příkladem karboxylových kyselin substituovaných v alfa nebo beta poloze hydroxyskupinou jsou kyselina mléčná, glykolová, alfa-hydroxyfenyloctová, kyselina salicylová a alkylsubstituované kyseliny salicylové jako např. diizopropylsalicylová kyselina.

Další přednostně užívané organické sloučeniny niklu ve smyslu vynálezu jsou alkandionáty nikelnaté, v nichž organická část je vázána k niklu prostřednictvím kyslíku karboxylových skupin. Příkladem této skupiny látek jsou 1,3-pentandion, 1,3-hexandion, acetocetan metylnatý a acetoocetan etylnatý.

Katalyzátor užívaný způsobem podle vynálezu se připravuje smíšením alespoň jedné z výše vymezených organických sloučenin niklu s bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanem sodným

ve vhodném rozpouštědle nebo přímo v roztoku hydrogenovaného polymeru. Reakcí obou složek dochází k tvorbě katalytického systému, která se projeví změnou barvy reakčního roztoku do tmavě hnědé až černé. Bylo nalezeno, že katalytické vlastnosti systému podle vynálezu lze obměňovat změnou vzájemného molárního poměru nikelnaté sloučeniny k bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanu sodnému. Ačkoliv katalyticky účinné systémy vznikají v širokém rozmezí těchto poměrů od 1:0,5 až 1:5, je k přípravě katalyzátorů účinných za mírných reakčních podmínek výhodné pracovat s molárními poměry 1:0,5 až 1:2, přednostně s poměry 1:0,8 až 1:1,5. Jako rozpouštědla pro přípravu katalyzátoru lze použít těch látek, které jsou inertní vůči bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanu sodnému a zabráňují koagulaci hydrogenovaného polymeru po přidání roztoku katalyzátoru k roztoku polymeru nebo při přípravě katalyzátoru v roztoku polymeru. Přípravu katalyzátoru lze výhodně provést v rozpouštědlech polymeru, přednostně alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících a jejich směsích, např. cyklohexanu, benzenu a toluenu. Pro přípravu katalyzátoru lze tato rozpouštědla použít i v případě, že daná výchozí organická sloučenina niklu je v použitém množství jen částečně rozpuštěna ve zvoleném rozpouštědlovém systému. Katalyzátory lze získat v širokém rozmezí reakčních teplot od 0°C až do bodu varu rozpouštědla za daného tlaku, výhodně při 40 až 80°C, za přítomnosti vzduchu, výhodně za použití inertních plynů, výhodně dusíku, argonu. K získání katalytických systémů účinných za mírných reakčních podmínek je vhodné kata-

lyzátor připravovat v přítomnosti vodíku, přednostně přímo v roztoku polymeru.

Nenasycenými polymery ve smyslu vynálezu jsou polymerní látky obsahující hydrogenovatelné alifatické C=C vazby, přednostně polymery vznikající polymerací konjugovaných dienů a jejich kopolymerací s vinylsubstituovanými aromatickými uhlovodíky. Příkladem těchto nenasycených polymerů jsou polybutadien, polyisopren, butadien-styrenový kopolymer a butadien-isoprenový kopolymer. Polymery hydrogenovatelné způsobem podle vynálezu mohou být připraveny polymerací ve hmotě, v roztoku nebo emulzní polymerací, a to jak radikálovou a aniontovou polymerací, tak i polymerací provedenou v přítomnosti Zieglerových systémů. Podle vynálezu lze účinně hydrogenovat směsné polymery obsahující dienovou a monoenovou složku jak ve statistické (nahodilé) distribuci, tak i sledové kopolymery např. typů A-B a A-B-A, kde A představuje monoenovou složku a B dienovou složku kopolymeru.

Hydrogenace podle vynálezu se provádí s roztoky výše vymezených polymerů v alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících jako rozpouštědlech, přednostně v cyklohexanu, benzenu, toluenu a jejich směsích, při tlacích vodíku od normálního do 10 MPa a reakčních teplotách od 10 do 130°C, výhodně při teplotách 40 až 100°C. Bylo nalezeno, že za výše uvedených podmínek dochází k selektivní hydrogenaci alifatických dvojných vazeb nenasyceného polymeru, aniž by reakce byla významně doprovázena nežádoucí degradací polymeru.

Koncentrace polymeru je dána technologickými a ekonomickými hledisky. Obvykle je účelné provést s roztoky obsahující polymer v koncentraci 1 až 25 hm. %, výhodně 1 až 10 hm. %, při čemž viskozita těchto roztoků se může pohybovat od 2 do 1000 mPa s.

Po skončení hydrogenace lze katalyzátor odstranit a polymer z reakční směsi získat známými postupy, výhodně např. promytím reakční směsi roztokem anorganické kyseliny a poté vodou do neutrální reakce a vydělením polymeru koagulací např. metanolem, etanolem nebo acetonem.

Dále uvedené příklady znázorňují postup podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly. Navážky sloučenin jsou v hmotnostních dílech.

Příklad 1

Do hydrogenačního reaktoru opatřeného míchadlem a přívodem vodíku s měřidlem jeho spotřeby bylo vneseno 100 objemových dílů 5 % roztoku Solprenu 1205 (styren-butadienového blokového kopolymeru o průměrné mol. hmotnosti 80 000 a obsahujícího 25 % styrenu) v bezvodém cyklohexanu, poté bylo přidáno 0,57 dílů 1,3-pentandionátu nikelnatého rozpuštěného v 17,5 objemových dílech cyklohexanu, hydrogenační reaktor byl vypláchnut střídavě dusíkem a vodíkem a tlak vodíku nastaven na 0,12 MPa. Při stálém míchání a zahřívání reakční směsi na teplotu 40°C bylo do roztoku přidáno 9,2 objemových dílů 7 % roztoku bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanu sodného v toluenu. Po vnesení hydridu došlo k okamžitému vytvoření katalytického systému a zahájení hydrogenace, jejíž průběh

byl sledován na základě spotřeby vodíku. Po 30 minutách reakce bylo 86 % (stanoveno ozonometricky) olefinických vazeb polymeru zhydrogenováno.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že katalyzátor byl připraven pod dusíkem v cyklohexanu a takto získaný roztok katalyzátoru byl přidán k roztoku polymeru v hydrogenačním reaktoru vyhřátému na teplotu 40°C pod tlakem vodíku 120 kPa. Po 30 minutách reakce bylo 81 % olefinických vazeb polymeru zhydrogenováno.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že katalyzátor byl připraven za použití bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanu sodného v různém molárním poměru k nikelnaté sloučenině. Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

1,3-pentandionát nikelnatý, dílů	bis(2-metoxyetoxy)- hlinitan sodný, dílů	mol.poměr Ni:Al	stupeň hydrogenace
0,57	0,20	2:1	84 %
0,57	0,41	1:1	86 %
0,57	0,61	1:1,5	86 %
0,57	1,30	1:3	42 %
0,57	2,15	1:5	21 %

Příklad 4

227 105

Do vysokotlakého hydrogenačního reaktoru opatřeného vysokootrátkovým míchadlem bylo vneseno 100 objemových dílů 2,5 % roztoku polymeru z příkladu 1 a hydrogenace byla provedena v přítomnosti katalyzátorů připravených reakcí organických sloučenin niklu s bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanem sodným přímo v roztoku polymeru pod vodíkem za podmínek uvedených v tabulce 2. Poté byla reakční směs z reaktoru vypuštěna do nádoby opatřené míchadlem a za stálého míchání k ní bylo přidáno 60 objemových dílů 33 % kyseliny chlorovodíkové. Po rozložení katalyzátoru, které se projevilo odbarvením reakční směsi, byla vodná vrstva oddělena, roztok polymeru byl promyt vodou do neutrální reakce a po oddělení vodné vrstvy byl polymer z roztoku oddělen koagulací metanolem. Takto získaný hydrogenovaný polymer byl zbaven zbytků rozpouštědel sušením za vakua za normální teploty. Stupeň hydrogenace polymeru byl určen pomocí IČ spektroskopické analýzy, na základě intenzity pásů u 910 a 990 cm^{-1} příslušejících vinylové skupině a u 960 cm^{-1} odpovídajícímu trans-CH=CH- vazbám polymeru, po předchozí kalibraci na množství spotřebovaného vodíku, provedené pro polymer při hydrogenaci za normálního tlaku vodíku. Dosažený stupeň hydrogenace je zřejmý z tabulky 2.

Příklad 5

Do vysokotlakého hydrogenačního reaktoru z příkladu 4 bylo vneseno 100 dílů cyklohexanového roztoku polymerů uvedených v tabulce 3 a hydrogenace byla provedena za přítomnosti katalyzátoru připraveného v reakční směsi přidáním 0,57 dílů

Tabulka 2

nikelnatá sluččenina (dílu)	bis(2-metoxetoxy)di- hydrohlinitan sodný (dílu) ^a	teplota, °C (tlak vodíku, MPa)	rozpouštění, (reakční doba, min)	stupň hy- drogenace, %
octan (1,4)	1,7	130 (10)	benzen, 240	53
máseľnan (0,25) ^b	0,53	40 (5)	cyklohexen, 120	96
2-etylhexanoát (0,77)	0,50	60 (3,7)	cyklohexen, 120	nad 98
stearan (1,4) ^b	0,36	80 (2,5)	toluen, 60	nad 98
naftenát (0,92)	0,70	60 (5)	cyklohexen, 120	98
mléčnan (0,8)	0,62	100 (7)	toluen, 120	95
etyl-acetoacetát (1,0)	0,85	60 (3)	cyklohexen, 90	95
diisopropylsalicylát (1,0)	0,56	80 (1,7)	toluen, 120	nad 98
1,3-pentandionát (0,57)	0,41	40 (0,7)	cyklohexen, 90	nad 98

^a Byl použit jako 70 % roztok v toluenu. ^b Katalyzátor byl předem připraven pod argonem

za varu rozpouštědla a přidán k roztoku polymeru.

1,3-pentandionátu nikelnatého v 17,5 objemových dílech cyklohexanu a 0,9 objemových dílů 70 % roztoku bis(2-metoxyetoxy)-dihydrohlinitanu sodného v toluenu. Polymer byl hydrogenován při 70°C a tlaku vodíku 0,7 MPa po dobu 3 hodin. Izolace polymeru a stanovení stupně jeho hydrogenace bylo provedeno způsobem popsáním v příkladu 4. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

polymer	konc. polymeru v roztoku, hm. %	stupeň hy- drogenace, %
polybutadien ($M_N = 18,2 \cdot 10^4$, lineární)	1	100
solpren 1204 (styrenbutadienový statistický kopolymer o obsahu 25 % styrenu)	2,5	nad 98
styren-isoprenový kopolymer ^a (25 % isoprenu, $M_N = 8,5 \cdot 10^4$)	5,0	nad 98
styren-butadienový kopolymer ^b (50 % butadienu, $M_N = 7,0 \cdot 10^4$)	7,5	nad 98

^aPřipraven aniontovou kopolymerací iniciovanou n-butyllithiem a obsahující 0,5 % Ionolu jako antioxidantu. ^bPřipraven emulzní radikálovou kopolymerací a použito bez odstranění zbytku emulgátoru, přenašečů řetězce a antioxidantu (Ionolu).

1. Způsob hydrogenace nenasycených polymerů obsahujících hydrogenovatelné olefinické C=C vazby, výhodně dienových polymerů a jejich kopolymerů s vinylaromatickými uhlovodíky jako polybutadienu, polyisoprenu, butadien-styrenových a isopren-styrenových kopolymerů ve formě jejich roztoku v alifatických, aromatických a hydroaromatických uhlovodících, výhodně cyklohexanu, benzenu, toluenu a jejich směsích, katalyzované sloučeninami niklu, vyznačený tím, že se reakce provádí v přítomnosti katalyzátoru připraveného smíšením organické sloučeniny dvojmocného niklu obsahující organický radikál o jednom až dvaceti atomech uhlíku, přednostně o čtyřech až dvanácti atomech uhlíku, vázaný ke kovu prostřednictvím atomu kyslíku s bis(2-metoxyetoxy)dihydrohlinitanem sodným v molárním poměru 1:0,5 až 1:5, za použití roztoku polymeru o hmotnostní koncentraci 1 až 25 % při teplotě 10 až 130°C, výhodně 40 až 80°C a tlaků vodíku od normálního do 10 MPa.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že organickou sloučeninou niklu jsou karboxyláty obecného vzorce $(RCOO)_2Ni$, kde R představuje alkyl-, cykloalkyl- a arylradikál o jednom až dvaceti atomech uhlíku, přednostně o čtyřech až dvanácti atomech uhlíku, včetně radikálů substituovaných v alfa, případně beta poloze hydroxyskupinou.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že organickou sloučeninou niklu jsou nikelnaté sloučeniny obecného vzorce $(R-CO-CH_2-CO-R')_2Ni$, kde R představuje přednostně metyl a etylskupinu a R' představuje přednostně metyl, metoxy a etoxyskupinu.