



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240557
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 10 11 83

(21) {PV 8277-83}

(32) {31} {33} Právo přednosti od 17 11 82
{WP C 08 F/244 946-7}

Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/48

C 08 F 36/06

(75)

Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER dipl. chem., HALLE-NEUSTADT;
ANTON ELISABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU;
STUBENRAUCH DIETER, HALLE-NEUSTADT (NDR)

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí

1

2

Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí v nepřítomnosti suspenze hexalithiového iniciátoru, který se připravuje reakcí orto-, meta- nebo para divinylbenzenu, nebo jejich směsí s uhlovodíkovým roztokem organotrilitiové sloučeniny. Organotrilitiová sloučenina je reakční produkt di-vinylbenzenu s monoalkyllithiovou sloučeninou.

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí organoalkalokovovými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností a s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidem, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem.

Z NSR-DOS č. 24 31 258 je známo, že se polybutadieny dají připravovat roztokovou polymerací v přítomnosti organolithných iniciátorů polymerace obecného vzorce R-Li, kde R je alkyl nebo aryl, například n-butyl-lithia za použití C₄ frakce s obsahem butadienu, vznikající při krakování ropy a nebo dehydrogenací butanové frakce.

Účinnost iniciátoru je však nízká, neboť jak vyplývá z uvedených příkladů 65 % použité organolithné sloučeniny se spotřebuje na vychytání nečistot a konverze butadienu je jen 60 %. Použití monolithné sloučeniny jako polymeračního iniciátoru je nevýhodné i v tom, že se nedají připravit polymery s více než jednou funkční skupinou v molekule.

Rovněž je známa syntéza hvězdovitých polybutadienů kondenzací monofunkčních živých polymerů s polyfunkčními činidly, přičemž tato reakce ve většině případů neprobíhá selektivně a výsledné polymery nemají na konci řetězce reaktivní skupiny.

NDR 154 980, 154 981 a 154 982 popisují sice selektivní polymeraci butadienu z C₄ frakce v přítomnosti bifunkčních organoalkalokovových iniciátorů, přičemž se dosahuje 100 % konverze butadienu a při němž se získávají bifunkční polybutadieny. Nedají se však tímto způsobem získávat polybutadieny s funkcionalitou vyšší než dva a hvězdicové polymery.

Je rovněž známo, že z čistého butadienu-1,3 lze připravovat aniontovou polymeraci pomocí tri- a vícefunkčních alkanových iniciátorů, většinou lithiových sloučenin, hvězdovitých polymerů, popřípadě s koncovými funkčními skupinami, jejichž funkcionalita je větší než dva (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 08696, 24 27 955).

Podle těchto způsobů reagují organomono-lithiové sloučeniny s polyvinylaromatickými sloučeninami, jako je divinylbenzen nebo diisopropenylbenzen na dvoj a vícenásobně metalované sloučeniny a používají se potom jako iniciátory polymerace. Podle reakčních podmínek jsou výsledné polyfunkční organoalkalokovové sloučeniny více nebo méně silně rozvětveny, popřípadě do sebe zesíťovány a vytvářejí mikrogely. Mohou vznikat i z části nebo zcela intermolekulárně zesíťované produkty. Takové makrogely jsou jen podmíněně použitelné jako iniciátory pro aniontové polymerace. Vícenásobně metalované iniciátory samy o sobě vykazují vysoké relativní molekulové hmotnosti, takže nejsou vhodné pro syntézu telechelických po-

lybutadienů s nízkou molekulovou hmotností.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí organoalkalokovovými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností a s následnou funkcionalizací živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxidem, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem, podle vynálezu, který spočívá v tom, že se polymerace provádí v C₄ frakci v přítomnosti suspenze hexalithiových iniciátorů, připravených reakcí o-, m- nebo p-divinylbenzenu nebo jejich směsí s uhlovodíkovým roztokem organotrilitiové sloučeniny, zejména s reakčním produktem divinylbenzenu a monoalkyllithiové sloučeniny, zejména sekundárního butyllithia, v molárním poměru 2 : 3, v alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, zejména benzenu nebo toluenu, za molárního poměru divinylbenzenu k trilitiové sloučenině 1 : 2, za teplot 198 až 423 K. Polymerace se přitom provádí s výhodou při 263 až 273 K.

Tyto iniciátory jsou nerozpustné v reakčním médiu a používají se jako suspenze v zodpovídajícím rozpouštědle. Jsou to lineární, nezesíťované a nízkomolekulární organolithné sloučeniny, zvláště vhodné k syntéze nízkomolekulárních polymerů.

Polymerace se provádí o sobě známým způsobem, tj. v C₄ frakci bez přídavného rozpouštědla nebo v závislosti na koncentraci butadienu za přítomnosti nepolárních rozpouštědel, například benzenu, toluenu, n-hexanu, n-heptanu, cyklohexanu nebo benzinové frakce. Dává se však přednost pracovat bez přídavku rozpouštědel, přičemž nepolymerující složky C₄ frakce působí jako ředidlo.

Polymeraci lze provádět za atmosférického tlaku, popřípadě za zvýšeného tlaku. Doba polymerace je zpravidla 1 až 3 hodiny.

Potřebné množství iniciátoru se stanoví podle požadované molekulové hmotnosti polymeru, neboť se jedná o stechiometrickou polymeraci. Podle vynálezu lze připravit jak polymery s velmi vysokou molekulovou hmotností, například 200 000, tak i s velmi nízkou molekulovou hmotností, například 1 000 až 10 000.

Samozřejmě lze připravovat i kopolymery butadienu, pokud se přidají vhodné aniontové kopolymerovatelné komonomery jako je isopren, styren nebo alfa-metylstyren.

Aktivní konce řetězců výsledných živých polymerů se mohou známým způsobem zfunkcionalizovat elektrofilními činidly tvořícími koncové skupiny, jako je CO₂, alkylenoxidy, epichlorhydrin nebo gama-butyrolakton, čímž mohou vznikat telechelické polymery. Během polymerační reakce nedochází k přerušovacím reakcím, takže po funkcionalizaci aktivních polymerů vznikají telechelické polymery s vyšší funkcionalitou.

Produkty získané způsobem podle vynálezu mají stejné vlastnosti jako produkty získané při použití čistého butadienu-1,3. Tím způsob podle vynálezu nabízí pohodlnou a levnou metodu k přípravě polybutadienů s funkčními koncovými skupinami nebo bez nich, aniž je nutno provádět nákladnou izolaci butadienu z C₄ frakce extrakcí.

Výhodou způsobu podle vynálezu je rovněž to, že nemá nevýhody známých způsobů, jako je nemožnost připravovat nízkomolekulární vícefunkční lithiové iniciátory, nízká účinnost iniciátoru, omezená možnost nastavení molekulové hmotnosti, velký rozptyl molekulových hmotností a nízká funkcionálnost produktů polymerace.

Výsledné polymery jsou hvězdčité a mají nízkou viskozitu, nižší než lineární polymery, čímž se usnadňuje jejich zpracování. Zvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je, že lze získat reaktivní polymery, u nichž lze cílevědomě nastavit a řídit funkcionálnost v oblasti nad dva. Funkcionálnost polymeru odpovídá funkcionálnosti iniciátoru a je přibližně 6. Tyto polymery se dají jednoduše vytvrzovat bifunkčními síťovacími činidly.

Způsob podle vynálezu je dále podrobně předveden na následujících příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

K suspenzi 18 mmol hexalithiového iniciátoru, který byl získán reakcí 18 mmol m/p-divinylbenzenové směsi s 36 mmol trilithiové sloučeniny, která byla reakčním produktem sekundárního butyllithia s p-divinylbenzenem v molárním poměru 3 : 2, v 0,6 l benzenu, se kontinuálně během 3 hodin přidalo 282 g C₄ frakce obsahující 40 hmot. % butadienu-1,3. Polymerační teplota byla 323 K. Po skončení polymerace se provedla funkcionálnost etylenoxidem 130 mmol při 278 K a hydrolýza 50 ml vody. Reakční nádoba se zahřála na pokojovou teplotu a reakční směs se odplynila. Po oddělení vodní fáze se benzenový roztok stabilizoval 1,1 g di-terc-butylkresolu a potom se rozpouštědlo odstranilo ve vakuové rotační odparce.

Izolovaný polybutadien měl střední molekulovou hmotnost, stanovenou osmometrií v parní fázi 6 200, přičemž teoretická byla 6 270. Obsah hydroxilových skupin byl 1,6 hmot. %, z čehož vyplývá funkcionálnost 5,85. Podíl 1,4 polybutadienu byl 65 mol. %, obsah 1,2 polybutadienu 35 mol. %.

Příklad 2

Do skleněného autoklávu se dalo 300 g C₄ frakce, obsahující 120 g butadienu-1,3 a 48 mmol hexalithiového iniciátoru připraveného z 48 mmol m-divinylbenzenu a 96 mmol trilithiové sloučeniny, získané z sekundárního butyllithia a m-divinylbenzenu v molárním poměru 3 : 2, v benzenu. Směs se polymeruje 1,5 hodiny při 343 K a potom se polymerace přerušuje přidáním 345 mmol etylenoxidu.

Další zpracování se provede stejně jako v příkladu 1. Bylo získáno 117 g nízkomolekulárního polybutadienu se střední molekulovou hmotností 2 500, obsahu hydroxilových skupin 4,05 hmot. % a s funkcionálností 5,95.

Příklad 3

320 g C₄ frakce, která obsahovala 37,5 hmot. % butadienu-1,3 se polymerovalo 2 hodiny při 293 K v přítomnosti 28,6 mmol hexalithiové sloučeniny, připravené z p-divinylbenzenu a trilithiové sloučeniny, připravené z sekundárního butyllithia a n-divinylbenzenu v molárním poměru 3 : 2, v benzenu v molárním poměru 1 : 2. Živý polymer byl funkcionálnost plyným oxidem uhličitým. Vytvářející se pevný karboxylát byl převeden plyným chlorovodíkem na uhlikatou kyselinu. Přebytný chlorovodík byl neutralizován pevným uhličitánem sodným a soli alkalického kovu byly odfiltrovány. Po odstranění rozpouštědla na vakuové rotační odparce byl získán kapalný polybutadien se střední molekulovou hmotností 4 250 s obsahem karboxylových skupin 6,27 hmot. %, z čehož vyplynula funkcionálnost 5,92. Výtěžek byl 100 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivní polymerace butadienu-1,3 z C₄ frakcí organoalkalokovovými iniciátory, zejména lithiovými iniciátory, na živé polymery s nízkou až střední molekulovou hmotností a s následnou funkcionálností živých polymerů elektrofilními činidly, zejména alkylenoxydy, oxidem uhličitým nebo gama-butyrolaktonem, vyznačený tím, že se polymerace provádí v C₄ frakci v přítomnosti suspenze hexalithiových iniciátorů, připravených reakcí o-, m- nebo p-divinyl-

benzenu nebo jejich směsi s uhlovodíkovým roztokem organotrilithiové sloučeniny zejména s reakčním produktem divinylbenzenu a monoalkyllithiové sloučeniny, zejména sekundárního butyllithia, v molárním poměru 2 : 3, v alifatickém nebo aromatickém uhlovodíku, zejména benzenu nebo toluenu za molárního poměru divinylbenzenu k trilithiové sloučenině 1 : 2, za teplot 198 až 423 K.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymerace provádí při 263 až 373 K.