



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 798

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 12 79
(21) PV 8827-79
(32)(31)(33) 18 12 78 (WP C 08 F/209 836)
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl. C 08 F 112/12

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 05 84

(75)

Autor vynálezu ANTONOVÁ ELISABETH, SCHKOPAU, PLASCHIL EDGAR, GRIEHL VOLKER, HALLE, URBAN OTTO, SCHKOPAU, SCHULZ HANS-PETER, STUBENRAUCH DIETER, HALLE (NDR)

(54)

Způsob funkcionlizace oligomerů alfa-metylstyrenu

Funkcionlizace oligomerů alfa-metylstyrenu připravených aniontovou polymerací, majících molekulovou hmotnost 500 až 1000, reakcí s kyslíčným uhlíkem, etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhlíkem. Centrálně proudící roztok obsahující "živý" oligomer v polárním rozpouštědle se rozpráší funkcionalizačním činidlem, které je v plynném stavu, nebo smíchá s kapalným funkcionalizačním činidlem na rotujícím disku.

Vynález se týká způsobu funkcionalizace oligomerů alifametylstyrenu, čímž se rozumí "živé" oligomery alifametylstyrenu, připravené aniontovým polymeračním mechanismem. Podle tohoto způsobu se nechá "živý" oligomer alifametylstyrenu reagovat s vhodným plynným činidlem, zejména kysličníkem uhličitým nebo s vhodným kapalným činidlem, zejména etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhlikiem na oligomery s koncovými funkčními skupinami.

Zavedení funkčních skupin do "živých" oligomerů a polymerů pomocí vhodných plynných a kapalných činidel je známo, přičemž se používají různé postupy. Tak např. podle JA-KOKAI 70.111 53 se karboxylace provádí tím, že se do otáčejícího se bubnu s "živým" roztokem oligomeru zavádí i kysličník uhličitý jako vhodné plynné činidlo, přičemž koncentrace oligomeru v roztoku je 16 hmotnostních %. Vytváří se film o síle až 5 mm na stěně bubnu. Reakční doba karboxylace je přitom delší než 0,5 s, s výhodou 1 až 30 s.

Podle DE-AS 1 520 468 se přivádí roztok "živého" oligomeru a kysličník uhličitý do směšovací baterie ve tvaru T a v blízkosti vyústění obou ramen, pak dochází k reakci s reakční dobou až 5 s za teploty 273 °K. Koncentrace "živého" roztoku polymeru je nižší než 20 hmotnostních %, s výhodou 8 až 12 hmotnostních %. Tímto způsobem se do polymeru zabuduje 1,1 až 1,57 hmotnostních % karboxylových skupin.

Podle dalšího postupu popsaného v USA 3 227 701, se přivádí roztok "živého" polymeru na rotující disk, umístěný v nádrži, naplněné kysličníkem uhličitým, kde při teplotě 277,5 °K dochází k rozprášení tohoto roztoku, přičemž se jako rozpouštědlo používá tetrahydrofuran a dietyler. V řadě patentových spisů (USA 3 070 579 a 3 134 745) se popisuje zavádění karboxylových, hydroxylových a karbodithioskupin, přičemž se do roztoků "živého" polymeru přivádí plynné činidlo až dojde k odbarvení roztoku, nebo se v případě kapalného činidla najednou přidává přebytek tohoto činidla za intenzivního míchání.

Zavádění funkčních skupin do "živých" polymerů pomocí vhodných činidel zejména kysličníkem uhličitým, etylenoxidem, propylenoxidem a sirouhlikiem, vykazuje několik typických rysů a je spojeno s následujícími nevýhodami.

Každá reakce "živého" polymeru je spojena se skokovým zvýšením viskozity reakční hmoty, která vyplývá ze silných asociačních sil mezi koncovými funkčními skupinami v polymeru, které molekule reakčního produktu na základě jejího charakteru, neboť je to sůl. Stupeň zvýšení viskozity je přitom o to větší o kolik je větší obsah funkčních skupin, majících tuto povahu soli. Tak vznikají reakci s kysličníkem uhličitým primárně alkalické soli oligo-organodikarbonových kyselin, s alkylenoxidy odpovídající alkoholáty a se sirouhlikiem příslušné alkalické soli karbodithiokyselin. Získání těchto meziproduktů může být přitom žádoucí. Tento jev vede při neúplné reakci "živých" polymerů s kysličníkem uhličitým, etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhlikiem k vedlejším reakcím, které způsobují snížení obsahu funkčních skupin v polymeru a je spojen s nežádoucím zvýšením střední molekulové hmotnosti.

Tak je např. známo z časopisu J. Polym. Sci. Part. A-Z (1964) 10, Str. 4545-4550, že vedle karboxylační reakce mezi molekulami "živého" polymeru a molekulami polymeru s koncovými karboxylovými skupinami probíhá i kopulační reakce za tvorby sloučenin s vyšší molekulovou hmotností (např. ketonů, karbinolů a pod.) Účinky těchto kopulačních reakcí se projevují na reakčním produktu ve formě stoupnutí jeho molekulové hmotnosti a v poklesu obsahu

karboxylových skupin. Analogickým způsobem se projevují vedlejší reakce, když se namísto kysličníku uhličitého použije jako činidlo sirouhlík.

Použití etylenoxidu a propylenoxidu jako činidla pro roztoky "živých" polymerů vede k tvorbě velice pevných gelů. Následkem toho je, že roztok "živého" polymeru je snadno uzavřen gelem a tím přestane být přístupný pro reakci s etylenoxidem. Nevýhodným následkem toho je nižší funkcionalita. V důsledku výše uvedených typických rysů těchto postupů a z toho vyplývajících nevýhodných průvodních jevů funkcionalizace nelze zajistit funkcionalizaci všech "živých" konců řetězců pomocí známých postupů. Plné potlačení nežádoucích vedlejších reakcí vyžaduje jako podstatnou podmínku intenzivní míchání obou reakčních složek, má-li se dosáhnout rovnoměrného a rychlého průběhu funkcionalizační reakce. Proti tomuto intenzivnímu míchání, spojenému s obnovováním reakční stykové plochy obou reakčních složek, působí skoková změna viskozity, která vede až k tvorbě gelu.

V rámci známých způsobů se proti tomu působí tím, že se podíl "živých" polymerů v roztoku ohraničuje na 8 - 12 hmotnostních % na jedné straně a na druhé straně tím, že se roztok "živého" polymeru zředí až na obsah cca 15 hmotnostních % v polárním rozpouštědle.

Cílem vynálezu je připravit oligomer alifametylstyrenu s funkčními skupinami, zejména karboxylovými, hydroxylovými nebo karbodithioskupinami nebo jejich alkalické soli, u něhož dochází při zavádění funkčních skupin do aktivních center oligomerů alifametylstyrenu k minimálním ztrátám funkcionality v důsledku vedlejších reakcí a získají se oligomery alifametylstyrenu s funkcionalitou blízkou 100 % funkcionality, která je teoreticky možná. Dále, aby se funkcionalizace oproti známému stavu techniky prováděla ekonomicky výhodněji, zejména za menší potřeby rozpouštědla a aby se dosáhlo produktu s vyššími užitnými vlastnostmi.

Způsob funkcionalizace oligomerů alifametylstyrenu, připravených aniontovou polymerací, majících molekulovou hmotnost 500 až 800, reakcí s vhodnými plynnými nebo kapalnými činidly, zejména kysličníkem uhličitým, etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhlikiem na odpovídající kyseliny, alkoholy nebo jejich alkalické soli, spočívající v tom, že se roztok, obsahující 10 až 50 hmotnostních %, s výhodou 20 - 40 hmotnostních % "živého" oligomeru v polárním rozpouštědle, funkcionalizuje za teploty v rozmezí 253 až 293 °K, s výhodou 272 až 274 °K, buď rozprášením centrálně proudícího roztoku pomocí plynného činidla, proudícího rychlostí 0,5 až 20 m/s, s výhodou 1 až 4 m/s, na částice o průměru 1 až 100 m, přičemž tlak rozprašovaného roztoku oligomeru a plynného činidla je 0,5 až 0,9 MPa a poměr rychlostí proudu kapalně a plynné složky je 1 : 20 až 1 : 600, s výhodou 1 : 50 až 1 : 300, nebo se nechá roztok "živého" oligomeru reagovat s kapalným, popřípadě zkapalněným, činidlem na rotujícím disku, přičemž je poměr rychlostí proudu roztoku oligomeru k rychlosti proudu funkcionalizačního činidla 1 : 0,01 až 1 : 10, s výhodou 1 : 0,1 až 1 : 0,3, a přetlak prováděných reagujících činidel rovněž 0,6 až 0,8 MPa.

Karboxylace se provádí tím, že ze štěrbin vystupuje plynný proud kysličníku uhličitého, přičemž z této štěrbin současně vystupuje nižší rychlostí kapalný proud "živého" roztoku oligomerů alifametylstyrenu, čímž dojde k jeho rozprášení na částice 1 - 100 m, které ve styku s plynným kysličníkem uhličitým se okamžitě mění na gel nebo částice pevné

látky a vystupují za vysoké rychlosti z reakční zóny.

Oligomery alifametylstyrenu, obsahující hydroxylové nebo karbodithioskupiny se připravují tím, že roztok oligomeru a kapalného nebo zkapalněného funkcionalizačního činidla se každý zvlášť přivádí na rotující horizontální kotouč velkou rychlostí, přičemž dochází k tvorbě filmu.

Při setkání "živého" roztoku polymeru a funkcionalizačního činidla dochází k okamžité tvorbě gelovitých částic, které jsou odstředivou silou vrhány jako bezbarvá hmota na stěny reakční nádoby odkud se odvádějí. Teplota reakce se udržuje nepřímým chlazením spolu reagujících proudů.

Koncentrace oligomeru "živého" alifametylstyrenu v tetrahydrofuranu stejně jako ve směsi éter uhlovodík jest 10 až 50 hmotnostních %.

Příprava oligomerního "živého" alifametylstyrenu, použitého pro způsob podle vynálezu s průměrným polymerizačním stupněm 4 až 6 se provede podle známých způsobů aniontové polymerace (USA 2 985 594).

Příklad č. 1

Pro přípravu oligomeru "živého" alifametylstyrenu v roztoku byla použita následující receptura:

alifametylstyren	945 hmotnostních dílů
sodík	88 "-"
tetrahydrofuran	3100 "-"
teplota	298 °K
doba	5 h

Rozpouštědlo tetrahydrofuran vyčištěné ketylem bylo napuštěno do reaktoru naplněného argonem, načež se přidalo celkové množství sodíku v šupinách cca 5 mm a za míchání se potom přikapával po 2 hodiny vyčištěný alifametylstyren. Po 5 hodinách se oddělil asi 25 % roztok oligomeru alifametylstyrenu od nezreagovaného sodíku pod argonem. Oligomerní alifametylstyren měl molekulovou hmotnost 590.

"Živý" oligomer byl karboxylován podle vynálezu tím, že se roztok oligomeru vychlazený na 263 °K protlačoval za tlaku 0,6 MPa rychlostí 10 l/h svisle uspořádaným kulatým otvorem do reakční nádoby a současně se přidával pod tlakem kysličník uhličitý rychlostí 2500 l/h a za tlaku 0,8 MPa. "Živý" oligomer alifametylstyrenu vypadával jako viskózní roztok, který se převáděl bezvodou kyselinou solnou ve stechiometrickém poměru k sodíku na dikarbokyselinu, přičemž současně vypadával chlorid sodný. Roztok byl neutralizován přidávkou pevné soli, načež následovalo oddělování chloridu sodného a sody filtrací. Pomocí osmometrie v parní fázi byla stanovena molekulová hmotnost karboxylovaného oligomeru na 670 a obsah karboxylu na 13,1 %, což odpovídá funkcionalitě 1,95. Získal se téměř bifunkční oligomerní alifametylstyren. Jak ukazuje molekulová hmotnost nedošlo v průběhu reakce kysličníkem uhličitým k žádným kopulačním reakcím. Způsob popsáný v DE-AS 1 520 468 vedl k přípravě polymeru na bázi butadienu, který měl obsah karboxylových skupin 1,57 hmotnostních %. Teoretický obsah karboxylových skupin, který by odpovídal použitému množství iniciátoru a monomeru by

však musel být 4,17 hmotnostních %.

Příklad č. 2

Za stejných podmínek jako v příkladu 1, avšak s použitím směsi rozpouštědel tetrahydrofuran-toluen a za koncentrace oligomerního alfametylstyrenu 40 hmotnostních % byl připraven bifunkční dinátrium-alfametylstyrenový oligomer s molekulovou hmotností 580 a bezprostředně na to byl podle vynálezu funkcionalizován pomocí etylenoxidu. Přitom byl roztok "živého" oligomeru alfametylstyrenu, jakož i zkapalněný etylenoxid, vypouštěny za tlaků od 0,6 do 0,8 MPa a rychlostí 10 l resp. 2,5 l/h přes oddělené kapiláry v bezprostřední blízkosti rotující osy disku, načež následovala funkcionalizace při 273 °K. Funkcionalizační teplota v reakční zóně byla nastavována odpovídajícím chlazením obou kapalných proudů. Hydroxylovaný oligomer alfametylstyrenu podle vynálezu vznikl jako pevný gel. Potom byla alkalická sůl přidávkou vody v molárním poměru 3 : 1, vztaženo na sodík, převedena na dihydroxysloučeninu. Při tom se vytvořily dvě vrstvy, spodní vodní vrstva, která obsahovala louh sodný, vznikající při hydrolýze, byla od oligomerního roztoku oddělena. Oligomerní roztok se propíral až do dosažení neutrální reakce, načež se provedlo odstranění rozpouštědla pomocí rotační vakuové odparky při 340 °K. Alfametylstyrenový oligomer připravený tímto způsobem měl následující vlastnosti:

molekulární hmotnost	680
OH-číslo	157 (4,76 %)
funkcionalita	1,91

Příklad č. 3

Podle příkladu 1 připravený roztok 30 hmotnostních % "živého" alfametylstyrenového polymeru v tetrahydrofuranu se nechal reagovat stejně jako v příkladu 2, avšak se sirouhlíkem jako činidlem, při 273 °K. Alfametylstyrenový oligomer měl molekulovou hmotnost 600. "Živý" roztok oligomeru se přiváděl k rotujícímu disku rychlostí 20 l/h a sirouhlík rychlostí 3 l/h. Přitom vznikl červenavý lehce viskózní roztok. Jeho nalitím do 5násobku metanolu okyseleného kyselinou se alkalická sůl převedla na karbodithiokyselinu. Alfametylstyrenový oligomer s karbodithioskupinami vypadal jako slabě oranžová sraženina. Oddělovala se od srážecího činidla, propírala a sušila za vakua při 305 °K. Takto získaný alfametylstyrenový oligomer měl následující vlastnosti:

molekulová hmotnost	760
obsah karbodithioskupin	18,6 hmotnostních %
obsah síry	16,0 -"
funkcionalita	1,84

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob funkcionalizace oligomerů alfametylstyrenu, připravených aniontovou polymerací,

majících molekulovou hmotnost 500 až 800, reakcí s vhodnými plynnými nebo kapalnými činidly, zejména kyslíčným uhličitým, etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhíkem na odpovídající kyseliny, alkoholy nebo jejich alkalické soli, vyznačený tím, že se roztok, obsahující 10 až 50 hmotnostních %, s výhodou 20 - 40 hmotnostních %, "živého" oligomeru v polárním rozpouštědle, funkcionalizuje za teploty v rozmezí 253 až 293 °K, s výhodou 272 až 274 °K, buď rozprášením centrálně proudícího roztoku pomocí plynného činidla, proudícího rychlostí 0,5 až 20 m/s, s výhodou 1 až 4 m/s, na částice o průměru 1 až 100 m, přičemž tlak rozprašovaného roztoku oligomeru a plynného činidla je 0,5 až 0,9 MPa a poměr rychlostí proudu kapalně a plynné složky je 1 : 20 až 1 : 600, s výhodou 1 : 50 až 1 : 300, nebo se nechá roztok "živého" oligomeru reagovat s kapalným, popřípadě zkapalněným činidlem na rotujícím disku, přičemž je poměr rychlostí proudu roztoku oligomeru k rychlosti proudu funkcionalizačního činidla 1 : 0,01 až 1 : 10, s výhodou 1 : 0,1 až 1 : 0,3, a přetlak přiváděných reagujících činidel rovněž 0,6 až 0,8 MPa.

Funkcionalizace oligomerů alfa-metylstyrenu připravených aniontovou polymerací, majících molekulovou hmotnost 500 až 800, k reakcí s kyslíčkem uhličitým, etylenoxidem, propylenoxidem nebo sirouhlíkem. Centrálně proudící roztok obsahující "živý" oligomer v polárním roztoku puštědla se rozpráší funkcionalizačním činidlem, které je v plynném stavu, nebo se smíchá s kapalným funkcionalizačním činidlem na rotujícím disku.