



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233415

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 36/06,
C 08 F 4/48

- (22) Přihlášeno 18 11 82
(21) (PV 8244-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 11 81
(WP C 08 F/235 052) Německá
demokratická republika
(40) Zveřejněno 17 07 84
(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl.-chem., SCHKOPAU, GRIEHL VOLKER dipl.-chem.,
HALLE-NEUSTADT, BRÄUNINGOVÁ INGRID dipl.-chem.,
SCHOLZ PETER dr. dipl.-chem., JENA, KLEIN WILFRIED dipl.-chem.,
WUNSCHENSUHL, FRÖHLICH HANS-OTTO dr. dipl.-chem., JENA-LOHEDA,
HEUBLEIN GÜNTHER prof. dr., JENA, MÜLLER WINFRIED dipl.-chem.,
WALTERSHAUSEN, NDR

(54) Způsob selektivní polymerace butadienu z C₄ frakcí

Vynález se týká způsobu polymerace butadienu 1,3 z C₄ frakcí popřípadě v přítomnosti aniontově kopolymerovatelných monomerů, s výhodou izoprenu, styrenu, alfa-methylstyrenu, ne homopolymery nebo kopolymery butadienu, s předem určenou molekulovou hmotností v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů. Jako iniciátor se přitom podle vynálezu použítí uhlovodíkové roztoky multilithium-ditercidiaminů typu $RR'N(CH_2)_nNR''R'''$, kde

R je $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{Li}{\text{CH}}}$ - nebo allyl, R' je R nebo

R'''' - $CH_2-CH(Li)-CH_2-$, přičemž R''''

může být isoalkyl, n-alkyl, cykloalkyl, aryl nebo arylalkyl s 2 až 8 atomy uhlíku,

R'' a R''' je $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{Li}{\text{CH}}}$ - nebo R''''

- $CH_2-CH(Li)-CH_2-$.

Vynález se týká způsobu selektivní polymerace butadienu s C_4 frakcí na homopolymery a/nebo kopolymery, s předem určenou molekulovou hmotností v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, u něhož se použije iniciátoru nového typu.

Je známo, že se butadien dá polymerovat pomocí organolithných sloučenin s C_4 frakcí selektivně. Je například známo, že je možno z C_4 nebo C_5 frakce polymerovat selektivně butadien, respektive izopren pomocí butyllithia (JA 73.42 717). Se stoprocentním výtěžkem se získá polybutadien mající podobné vlastnosti jako při použití čistého butadienu.

Je rovněž známo použití organolithných polymeračních iniciátorů obecného vzorce R-Li, kde R může být alkyl, nebo aryl, např. n-butyllithium (DOS 2 431 258). Vyššího obsahu struktury 1,2- se přitom dosáhne přidávkou polárních sloučenin jako donorů elektronů před nebo při polymeraci. Kombinace organolithné sloučeniny s polární sloučeninou dává katalytický systém, reagující méně s C_3 uhlovodíky, obsaženými ve směsi jako nečistoty. Dochází tím k jeho menší dezaktivaci, takže je ho třeba menší množství. Z příkladů vyplývá, že až 65 % použité organolithné sloučeniny se spotřebuje na vychytání nečistot, a že konverze butadienu je jen cca 60 %. Použití monolithné sloučeniny však znamená, že nelze získávat polymery mající na obou koncích řetězce funkční skupinu. Získané polymery jsou funkcionalizovatelné v principu jen na jednom konci řetězce. Kromě toho je problematická syntéza blokových kopolymerů typu A-B-A.

Z jiných prací je rovněž známo, že polybutadieny a kopolymery butadien-styren lze připravovat z uhlovodíkových frakcí C_4 s nízkým obsahem butadienu. Je přitom důležité odstranit acetyleny a 1,2-butadien. Jen v tomto případě vznikají polymery s vlastnostmi analogickými polymerům z čistého butadienu. /R. J. Sonnenfeld, Am. Chem. Soc. Polym. Chem., Polymer preprints 16 (1975) 1, str. 346 až 350./

Jako iniciátor lze použít přitom 1,4-dilithiumbuten (JA 70.01 629, JA 70.01 628, JA 70.01 627), jakož i adukty dilithia s konjugovanými dieny, mající 1 až 7 dienových jednotek (NSR 1 169 674, DAS 1 170 645). Výšefunkční alkalokovové organosloučeniny jsou obecně nerozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Přidávek malých množství monomerů vede v některých případech ke tvorbě živých oligomerů, jejichž lepší rozpustnost v uhlovodících umožňuje sice další polymeraci nově přidaných monomerů v homogenní fázi, avšak tvorba polymerů s definovanou relativní molekulovou hmotností je problematická. Rovněž přidávek polárních rozpouštědel zlepšuje rozpustnost iniciátorů v uhlovodících.

Mnohé iniciátory jsou rozpustné pouze v přítomnosti silně polárních rozpouštědel. Provádí-li se polymerace v přítomnosti takovýchto roztoků iniciátorů, obsahujících éter, dochází snadno ke snížení účinnosti iniciátorů v důsledku štěpení éteru. Proto se u známých způsobů provádí před polymerací úplná nebo částečná náhrada éteru nepolárním rozpouštědlem (USA 3 377 404, 3 388 171, DAS 1 768 188, DOS 1 817 479), neboť při polymeraci čistého 1,3-butadienu v uhlovodících se i v přítomnosti malých množství polárních rozpouštědel nemusí počítat s vedlejšími reakcemi, pokud mají suroviny odpovídající čistotu. Přesto však vedou podmínky pro odstranění éteru často samy o sobě k částečné dezaktivaci iniciátorů a k zvýšení provozních nákladů. Další nevýhodou známých způsobů je, že bod samovznícení je u dietyléteru velmi nízký, takže v průmyslovém měřítku ho lze použít jen s velkým rizikem.

Je rovněž známo, že se z čistého butadienu dají aniontovou polymerací tri- a více-funkčními alkalokovovými iniciátory, většinou sloučeninami lithia, připravovat hvězdicovité polymery s koncovými funkčními skupinami s funkcionalitou větší než 2 (USA 3 644 322, 3 652 516, 3 725 368, 3 734 973, 3 862 251, DOS 2 003 384, 2 063 642, 2 231 958, USA 2 408 696, 2 427 955).

Podle těchto způsobů se organolithné sloučeniny nechají reagovat s polyvinylaromatickými sloučeninami, jako je divinylbenzen nebo diisopropenylbenzen na vícenásobně metalované

sloučeniny, použitelné jako iniciátory polymerace. Podle reakčních podmínek jsou přítom výsledné sloučeniny více nebo méně rozvětvené, popřípadě zesíťované a tvoří mikrogely. Mohou vznikat i částečně nebo zcela intermolekulárně zesíťované produkty. Tyto makrogely jsou nerozpustné a jako iniciátory pro aniontovou polymeraci jen omezeně použitelné.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakcí popřípadě v přítomnosti aniontově kopolymerovatelných monomerů, s výhodou izoprenu, styrenu, alfa-methylstyrenu, na homopolymery a/nebo kopolymery, s předem určenou molekulovou hmotností v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, spočívající v tom, že se jako iniciátoru použijí uhlovodíkové roztoky multilithium ditercediaminů obecného vzorce $RR'N(CH_2)_nR''R'''$, kde

R, R', R'', R''' jsou $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ nebo

R, R' a R'' jsou $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ a R''' je

$R''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, přičemž

R''' je isoalkyl, n-alkyl, cykloalkyl, aryl nebo aryalkyl s 2 až 8 atomy uhlíku nebo

R, R' jsou $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ a

R'' a R''' jsou $R''' -CH_2-CH(Li)-CH_2$ nebo

R je allyl a R', R''' jsou $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ nebo

$R''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$ nebo

R a R' jsou allyl a

R'' a R''' jsou $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ nebo

R'' je $CH_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{Li}}{\text{CH}}}-$ a

R''' je $R''' -CH_2-CH(Li)-CH_2-$, a n je 2 až 6,

přičemž se polymerace provádí v rozsahu teplot 263 až 353 K a za tlaku, při němž je směs monomerů v kapalně fázi.

Vznikají tak živé blokové kopolymery typu B $(-A)_n$, kde n je 2, 3, 4 nebo statistické kopolymery.

Homopolymery mohou být v závislosti na použitém molárním poměru iniciátor : monomer kapalně až pevné. Je možno předem stanovit střední molekulovou hmotnost polymeru v rozsahu 500 až více než 100 000 g/mol. Při použití tetrafunkčních iniciátorů se dosahuje v souladu mezi vypočtenou a osmometricky stanovenou molekulovou hmotností, jakož i vypočtenou a zjištěnou funkcionalitou kapalných polymerů. Při použití bifunkčních a trifunkčních

iniciátorů pro polymeraci probíhají velmi převděpodobně procesy výstavby řetězců pod vlivem volných alkylových skupin iniciátoru, takže hodnoty zjištěných molekulových hmotností, respektive funkcionality polymerů jsou větší než hodnoty vypočtené.

Přídavkem vody nebo alkoholu se vazby Li-C solvatizují a získají se nefunkcionalizované polymery.

Uvedou-li se živé polymery do styku s etylenoxidem, butyrolaktonem, oxidem uhličitým a podobnými sloučeninami, získají se polymery, mající na koncích řetězců funkční skupinu OH, COOH a podobně.

Tyto funkcionalizované polymery mohou být převedeny pomocí odpovídajících polyfunkčních činidel, jako jsou isokyanáty, epoxidy atd., autokatalyticky, tj. bez přídavku jiných katalyzujících sloučenin, na polymery s hustou sítí. Polymerace butadienu v kapalně C₄ frakci je možná bez přídavku nepolárních rozpouštědel, neboť ostatní složky C₄ frakce působí jako ředidlo.

Mikrostruktura polymerů se dá nastavit v širokých hranicích. Probíhá-li polymerace v nepolárních rozpouštědlech, získají se polymery butadienu, u nichž podíl struktur 1,4 je větší než 70 %.

Přidají-li se před polymerací polární rozpouštědla, např. tetrametyletylendiamin, tetrahydrofuran, nebo podobné sloučeniny, vzniknou polymery s velmi vysokým obsahem struktury 1,2.

Produkty získané způsobem podle vynálezu mají stejné vlastnosti jako produkty získané při použití čistého butadienu jako suroviny. Způsob podle vynálezu tím dává pohodlnou metodu pro přípravu polybutadienů a butadienových kopolymerů, aniž je třeba předem použít nákladný proces extrakce butadienu.

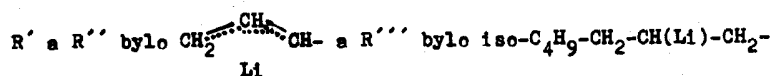
Syntéza iniciačního systému se provádí následovně: Monolithiumorganyl, RLi, s alkylní substituovaným diaminem, R'₂N(CH₂)_nNR'₂, kde R' je allyl a n je 2 až 6, se nechají reagovat v inertním rozpouštědle, uhlovodíku, při teplotách mezi 283 a 373 K, s výhodou mezi 323 a 343 K, přičemž reakční doba je mezi 10 min a 16 h, s výhodou mezi 1 až 5 h.

Pro níže uvedené reakční podmínky je referenční základnou molární poměr R-Li : R'₂N(CH₂)_nNR'₂. Reagují-li pod inertním plynem čisté složky v molárním poměru 2 : 1 v čistém uhlovodíku, neobsahujícím vůbec kyslík nebo vodík, např. v benzenu, tak se vytvoří bifunkční iniciátor, který je v tomto roztoku rozpustný. Za molárního poměru 3 : 1 se při reakci získá rovněž rozpustný trifunkční iniciátor. Za reakce složek v molárním poměru 4 : 1 se získá poněkud méně rozpustný tetrafunkční iniciátor, který se však dá převést do roztoku, přidá-li se více benzenu, takže homogenní reakční směs pro polymeraci lze dosáhnout, aniž je nutno přidávat určitá množství konjugovaných dienů nebo vinyl-substituovaných aromatických. Rostoky, a v případě tetrafunkčních iniciátorů za vysokých koncentrací i částečné suspenze, vykazují koncentraci 10⁻⁶ až 2, zejména 0,2 až 1 mol aktivního lithia na liter.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

35 mmol iniciátoru I rozpouštěného ve 200 ml benzenu se použilo pro polymeraci 980 mmol butadienu 1,3, obohaceného v 220 ml C₄ frakce. Polymerace probíhala 150 minut při 313 K. Iniciátor I měl složení RR'(CH₂)₂NR''', přičemž R bylo CH₂=CH-CH₂-,

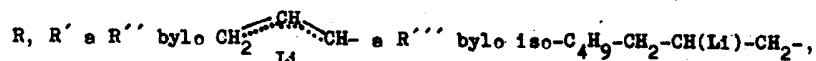


Po polymeraci byl zbytek C_4 frakce oddestilován a polymer byl vysrážen metanolem.

Získal se dobře tekutý produkt, který měl osmometricky stanovenou molekulovou hmotnost 2 700 a vypočtenou 1 512. Výpočet byl proveden bez ohledu na molekuly iniciátoru zabudované do polymerních řetězců a u funkcionalizovaných polymerů bez ohledu na zvýšení molekulové hmotnosti v důsledku funkcionalizace. Mikrostruktura byly 47 % 1,4-trans, 32 % 1,4-cis a 27 % 1,2- struktury. Výtěžek polymeru byl 95 % teoretického.

Příklad 2

K 12,5 mmol iniciátoru II $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$, kde



rozpuštěného v 200 ml benzenu, se při 313 K přidalo 1,96 mmol butadienu-1,3, obsaženého ve 440 ml C_4 frakce. Polymerace probíhala 150 minut. Zbytek C_4 frakce se oddestiloval a reakce byla ukončena vysrážením v metanolu. Získal se viskózní produkt o střední molekulové hmotnosti 9 620, přičemž metodou podle příkladu 1 bylo vypočteno 8 467. Mikrostruktura byla 48 % 1,4-trans, 26 % 1,4-cis a 26 % 1,2- struktury. Výtěžek byl 100 %.

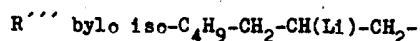
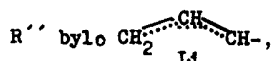
Příklad 3

K 50 mmol iniciátoru II v 350 mmol benzenu se při 313 K přidalo 1,96 mmol butadienu 1,3, obsaženého v 440 ml C_4 frakce, načež se roztok homogenizoval a polymeroval 150 minut. Potom se zbytek C_4 frakce oddestiloval a butadien vysrážel v metanolu.

Získal se kapalný polymer o střední molekulové hmotnosti 2 520, přičemž vypočtená podle příkladu 1 činila 2 117. Mikrostruktura byla 48 % 1,4-trans, 28 % 1,4-cis a 24 % 1,2- struktury. Výtěžek polymeru činil 95 % teorie.

Příklad 4

K 50 mmol iniciátoru III o složení $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$, přičemž R a R' bylo $CH_2=CH-CH_2-$



rozpuštěného v 250 ml benzenu se při 313 K přidalo 980 mmol butadienu-1,3, obsaženého v 220 ml C_4 frakce. Po 150 minutách polymerace se směs zchladila na 268 K a přidalo se 220 mmol etylenoxidu. Roztok ztuhl na bílý pevný gel. Po oddestilování zbytku C_4 frakce se provedla hydrolýza vodou a odstředila se voda s lithiovými solemi od benzenového roztoku. Tento benzenový roztok se potom vysušil na vakuové rotační odparce.

Získal se kapalný polymer o střední molekulové hmotnosti 3 700, přičemž výpočet podle příkladu 1 vyšlo 1 058. Funkcionalita byla 2,9. Polymer měl stejnou mikrostrukturu jako v příkladu 1. Výtěžek byl 95 % teorie.

P ř í k l a d 5

K 2,5 mmol iniciátoru II, rozpuštěného v 200 ml benzenu, se při 323 K za míchání přidalo 35 g butadienu 1,3, obseženého v 145 ml C_4 frakce a 15 g styrenu. Homogenní roztok se míchal 300 minut, načež se zbytek C_4 frakce oddestiloval a provedlo vysrážení v metanolu. Vznikl statistický kopolymer s obsahem styrenu 33 % a mikrostrukturou polybutadienu 74 % 1,4- a 26 % 1,2-struktury.

P ř í k l a d 6

K 2,5 mmol iniciátoru II ve 300 ml benzenu se při 328 K přidalo 35 g butadienu-1,3, obseženého ve 145 ml C_4 frakce a polymerovalo 300 minut. Potom se přidalo 15 g styrenu a polymerovalo dalších 300 minut. Potom se oddestilovala C_4 frakce.

Z roztoku polymeru se izolovalo 49 g hvězdicového blokového kopolymeru s obsahem styrenu 33 % a mikrostrukturou polybutadienu 72 % 1,4- a 28 % 1,2-struktury.

P ř í k l a d 7

K 50 mmol iniciátoru III ve 120 ml benzenu se za chlazení přidalo 200 ml tetrahydrofuranu. Potom se k tomu přidalo 980 mmol butadienu-1,3 rozpuštěného ve 220 ml C_4 frakce, načež se polymerovalo 180 minut při 263 K. Zbytek C_4 frakce se oddestiloval a reakce byla přerušena vysrážením v metanolu. Vznikl polymer o střední molekulové hmotnosti 3 100, přičemž podle příkladu 1 bylo vypočteno 1 058. Mikrostruktura byla 87 % 1,2- a 13 % 1,4-trans struktury. Výtěžek činil 95 % teorie.

P ř í k l a d 8

K 35 mmol iniciátoru I v 250 ml benzenu se při 313 K přidalo 980 mmol butadienu 1,3, obseženého v 220 ml C_4 frakce. Po 150 minutách polymerace se směs zchladila na 268 K a přidalo se 220 mmol gama-butyrolaktonu. Přitom vznikl oranžovočervený pevný gel, který se po oddestilování zbytku C_4 frakce zpracoval analogicky jako v příkladu 4. Získal se dobře tekoucí polymer o střední molekulové hmotnosti 3 040, přičemž podle příkladu 1 bylo vypočteno 1 512. Funkcionalita činila 3,5. Výtěžek polymeru byl 95 % teorie.

P ř í k l a d 9

K 25 mmol iniciátoru II rozpuštěného ve 175 ml benzenu se při 313 K přidalo 980 mmol butadienu-1,3, obseženého ve 220 ml C_4 frakce. Po 150 minutách polymerace se roztok zchladil na 268 K a přidalo se 220 mmol etylenoxidu.

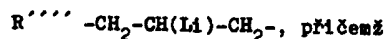
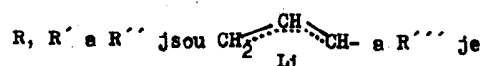
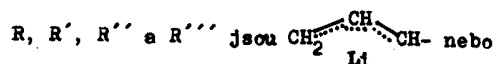
Získal se pevný bílý gel, který se zpracoval analogicky jako v příkladu 4. Kapalným polymer měl střední molekulovou hmotnost 2 500, přičemž podle příkladu 1 bylo vypočteno 2 117. Funkcionalita činila 3,8. Výtěžek byl 95 % teorie.

P ř í k l a d 10

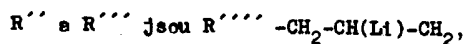
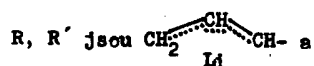
K 35 mmol iniciátoru I se po odstranění rozpouštědla benzenu ve vakuu přidalo 220 ml C_4 frakce, obsahující 980 mmol butadienu-1,3. Polymerace probíhala 240 minut při cca 313 K, načež oddestiloval zbytek C_4 frakce. Viskózní živý polymer byl hydrolyzován vodou. Získal se kapalný produkt o střední molekulové hmotnosti 2 980, přičemž vypočtená hodnota podle příkladu 1 byla 1 512. Mikrostruktura činila 70 % 1,4- a 30 % 1,2-struktury. Výtěžek byl 96 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

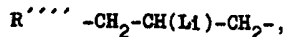
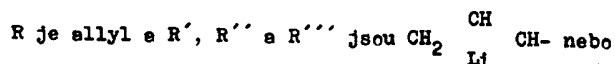
Způsob selektivní polymerace butadienu z C_4 frakcí popřípadě v přítomnosti aniontově kopolymerovatelných monomerů, s výhodou izoprenu, styrenu, alfa-methylstyrenu, na homopolymery a/nebo kopolymery, s předem určenou molekulovou hmotností v homogenní fázi v přítomnosti lithiových iniciátorů, vyznačený tím, že se jako iniciátory použijí uhlovodíkové roztoky multilithium diterciálních obecného vzorce $RR'N(CH_2)_nNR''R'''$, kde



R''' je isoalkyl, n-alkyl, cykloalkyl, aryl nebo arylalkyl s 2 až 8 atomy uhlíku nebo

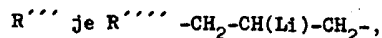
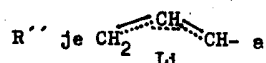
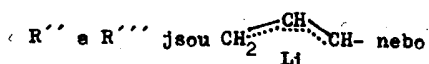


kde R''' má shora uvedený význam, nebo



kde R''' má shora uvedený význam, nebo

$R \text{ a } R'$ jsou allyl a



kde R''' má shora uvedený význam a n je 2 až 6,

přičemž se polymerace provádí v rozsahu teplot 263 až 353 K a ze tlaku, při němž je směs monomerů v kapalně fázi.