

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 208

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 8967-87.N
(22) Přihlášeno 08 12 89

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

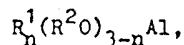
(51) Int. Cl. ⁴
C 08 F 8/04

(75)
Autor vynálezu

ŠABATA STANISLAV ing.,
SVOBODA PETR RNDr. CSc., PRAHA
REISS JIŘÍ ing. CSc., SVITAVY,
SUPČÁK MILOSLAV ing. CSc.,
HETFLÉJŠ JIŘÍ ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob hydrogenace nenasycených polymerů

(57) Způsob hydrogenace nenasycených polymerů obsahujících hydrogenovatelné olefinické vazby C=C, výhodně dienových polymerů a jejich kopolymerů s vinylaromatickými uhlovodíky jako poly(butadienu), poly(isoprenu), butadien-styrenových a isopren-styrenových kopolymerů, katalyzované niklovými katalyzátory Zieglerova typu na bázi organických sloučenin niklu a organohlinitých sloučenin obecného vzorce



kde R^1 značí etylskupinu, R^2 značí alkylskupinu obsahující jeden až osm atomů uhlíku, přednostně metyl, etyl, propyl a butylskupinu a n se rovná 1 až 2,5 případně bis(2-metoxetoxo)dihydrido-hlinítku sodného spočívající v tom, že se hydrogenace provádí v metyl-terc. butyleteru jako rozpouštědle.

Vynález se týká způsobu hydrogenace nenasycených polymerů katalyzované niklovými katalyzátory Zieglerova typu za použití metyl-terc.butyleteru jako rozpouštědla.

Je známo, že hydrogenace polymerů obsahujících násobné vazby mezi atomy uhlíku je průmyslovým procesem, sloužícím ke zvýšení oxidační stability těchto produktů. Hydrogenaci lze uskutečnit za použití řady heterogenních i v reakční směsi rozpustných katalyzátorů, jako jsou Raneyův nikl, nikl na křemelině (NSR patent č. 1 106 961, patent č. 2 322 234), Pd/CaCO₃ (J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 17, 1211 (1979), 10 % Pd na uhlí a 1 % Pt/Al₂O₃ (NSR patent č. 2 845 615, belg. patent č. 871 348). Podobně je známa i řada rozpustných katalyzátorů, které byly dosud získány reakcí sloučenin niklu s trialkylalany, např. trietylalaniem (NSR patent č. 2 322 234, 2 437 787, 2 748 884), organolithnými sloučeninami, zejména n-butyllithiem (brit. patent č. 1 213 411, jap. patent č. 70-39 556, US patent č. 3 541 064), sodíkem (jap. patent č. 71-02 381), organohorečnatými sloučeninami, např. dietylohořčíkem (brit. patent č. 1 213 411, US patent č. 3 541 064), případně komplexní hydridy, např. LiAlH₄ (brit. patent č. 1 229 573).

Až dosud byla při zpracování nenasycených polymerů hydrogenací použita úzká řada rozpouštědel ze třídy cykloalifatických či aromatických uhlovodíků, přednostně cyklohexan a toluen. To platí i o velmi účinných katalytických systémech založených na organických sloučeninách dvojmocného niklu, výhodně karboxylátech či pentandionátech nikelnatých a organohlinitých sloučeninách obecného vzorce $R_n^1(R^2O)_{3-n}Al$ (R^1 značí etylskupinu, R^2 značí alkylskupinu o 1 až 8 atomech uhlíku, n se rovná 1 až 2,5) (čs. patent č. 226 896) i obdobných systémech, ve kterých v úloze aktivátoru vystupuje bis(2-metoxetoxy)dihydridohlinitan sodný (čs. patent č. 227 105).

Přes nesporné přednosti způsobů hydrogenace nenasycených polymerů popsaných ve zmíněných autorských osvědčeních přináší použití vymezených rozpouštědel technické problémy v případech, kdy výroba nenasyceného polymeru vyžaduje jiné rozpouštědlo. Ty jsou spojeny s nutností převést před vlastní hydrogenací hydrogenovaný polymer do jiného rozpouštědla, obvykle jeho izolací z polymerační směsi a následným rozpouštěním v aromatickém, resp. cykloalifatickém rozpouštědle.

To platí nejen o polymerech vyráběných emulzní polymerací či kopolymerací, ale i o nenasycených polymerech, resp. kopolymerech, k jejichž výrobě se využívá aniontové polymerace iniciované, např. adukty lithia na konjugované dieny, v níž jsou preferována éterická rozpouštědla, přednostně metyl-terc.butyleter, jak je popsáno v čs. autorském osvědčení č. 229 066.

Způsob hydrogenace podle vynálezu odstraňuje výše uvedenou nevýhodu. Je založen na zjištění, že katalytickou aktivitu v systémech na bázi organických sloučenin dvojmocného niklu a alkylalkoxyalanů, resp. bis(2-metoxetoxy)dihydridohlinitanu sodného lze generovat v metyl-terc.butyleteru jako rozpouštědle. Takto připravené katalyzátory vykazují vysokou katalytickou účinnost při hydrogenaci roztoků nenasycených polymerů v téže éterickém rozpouštědle.

Nenasycenými polymery podle vynálezu jsou polymerní látky obsahující hydrogenovatelné C=C vazby, přednostně polymery vznikající polymerací konjugovaných diénů a jejich kopolymerací s vinylsubstituovanými aromatickými uhlovodíky. Příkladem těchto nenasycených polymerů jsou poly(butadien), poly(isopren), butadienstyrenový kopolymer a butadien-isoprenový kopolymer. Hydrogenaci lze provést jak s nekončenými polymery, tak i s polymery končenými funkčními skupinami. Ačkoliv výše uvedené polymery lze vyrábět jakýmkoliv ze známých postupů (např. ve hmotě, emulzní kopolymerací apod.), k plnému využití výhod způsobu hydrogenace podle vynálezu je zvláště výhodné volit aniontovou polymeraci v metyl-terc.butyleteru. Výsledný roztok produktu v tomto rozpouštědle lze po přidání katalyzátoru přímo podrobit hydrogenaci. Přitom koncentrace polymeru je dána technologickými a ekonomickými hledisky. Obvykle je účelné provést hydrogenaci s roz-

toky obsahujícími polymer v koncentraci 1 až 25 % hmot. výhodně 5 až 15 % hmot., v závislosti na viskozitě roztoku, která se může pohybovat od 2 do 1 000 mPa s. V závislosti na reaktivitě C=C vazeb polymeru a požadovaném stupni hydrogenace se hydrogenace provádí beztlakově nebo za tlaku do 10 MPa, při reakčních teplotách do 130 °C, výhodně při teplotách 40 až 80 °C. Bylo nalezeno, že za výše uvedených podmínek dochází k selektivní hydrogenaci alifatických dvojných vazeb polymeru, aniž by byla reakce významně doprovázena nežádoucí degradací polymeru. Dále uvedené příklady znázorňují postup podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly nebo omezovaly.

Příklad 1

Do reakční nádoby bylo pod dusíkem předloženo 1,2 mmol pentan-2,4-dionátu nikelnatého, přidáno 9,1 ml metyl-terc.butyleteru a za míchání byla směs zahřívána v interní atmosféře na 50 °C. Po pěti minutách bylo ke směsi postupně přidáno 5 ml 10% roztoku triethylalanu v metyl-terc.butyleteru a v zahřívání bylo pokračováno po dalších 15 min. Potom byla reakční směs ochlazená na laboratorní teplotu. Katalytická aktivita takto vzniklého systému je ilustrována v tabulce 1.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo triethylalanu byl použit 10% roztok bis(2-metoxyetoxy)dihydridohlinitanu sodného v metyl-terc.butyleteru (v tomto případě směs obsahovala menší množství toluenu, v němž je uvedený hydrid jako 70% roztok vyráběn pod názvem Synhydrid, Lachema Kolín). Účinnost tohoto systému je dokumentována v tabulce 1.

Příklad 3

Příklad byl zopakován s tím rozdílem, že místo pentandionátu nikelnatého byl jako prekurzor použit 2-ethylhexanoát nikelnatý. Vlastnosti tohoto systému jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 4

Příklad byl zopakován s tím rozdílem, že při přípravě katalyzátoru byla použita postupně tato rozpouštědla: cyklohexan, toluen, tetrahydrofuran. Hydrogenační aktivita takto získaných katalyzátorů je shrnuta v tabulce č. 1.

Příklad 5

Do tlakového hydrogenačního reaktoru opatřeného míchadlem, přívodem vodíku a měřičem jeho spotřeby a odvzdušněním bylo po odvzdušnění a naplnění vodíkem vneseno 110 objemových dílů roztoku hydrogenovaného polymeru v metyl-terc.butyleteru a za míchání bylo přidáno 10 obj. dílů roztoku katalyzátorů uvedených v příkladech 1 až 4. Potom byl tlak vodíku upraven na požadovanou hodnotu a hydrogenace byla provedena při 40 °C. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1

Katalyzátor z příkladu	Rozpouštědlo ^a při jeho přípravě	Hydrogenace (MTBE)			
		substrát ^b	tlak vo- díku v MPa	reakční doba, min	stupeň hydroge- nace, %
1	MTBE	PBT	0,12	25	99
2	MTBE-TL	PBT	0,14	32	97
		Solpren 1205	0,14	60	87
3	MTBE	PBT	0,12	27	96
4	CHX	PBT	0,12	50	92
	TL		0,12	45	90
	THF		0,12	45	90

a - MTBE metyl-terc.butyleter, TL toluen, CHX cyklohexan, THF tetrahydrofuran

b - PBT poly(butadien)(průměrná mol. hmotnost 61 000), použit jako 7% roztok v MTBE a 5% roztok v ostatních rozpouštědlech, Solpren 1205 je blokový styren-butadienový kopolymer s $M_n = 80\,000$; byl použit jako 2,5% roztok v MTBE

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenace nenasycených polymerů, obsahujících hydrogenovatelné olefinické vazby C=C, výhodně dienových polymerů a jejich kopolymerů s vinylaromatickými uhlovodíky jako poly(butadienu), poly(isoprenu), butadien-styrenových a isopren-styrenových kopolymerů, katalyzované niklovými katalyzátory Zieglerova typu na bázi organických sloučenin niklu a organoaluminových sloučenin obecného vzorce $R_n^1(R^2O)_{3-n}Al$, kde R^1 značí etylskupinu, R^2 značí alkylskupinu obsahující jeden až osm atomů uhlíku, přednostně metyl-, etyl-, propyl- a butylskupinu a n se rovná 1 až 2,5, případně bis(2-metoxymetoxi)dihydridoaluminu sodného v molárním poměru 1 : 0,5 až 1 : 5, vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí v metyl-terc. butyleteru jako rozpouštědle.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že hydrogenace provádí se ve směsných rozpouštědlech obsahujících metyl-terc.butyleter, výhodně ve směsi metyl-terc.butyleteru s cyklohexanem a metyl-terc.butyleteru s toluenem.