

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

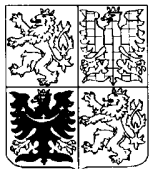
1999 - 2280

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 8/42

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.12.1997**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.12.1996**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/771001**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/23840**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/28347**

(71) Přihlašovatel:

EXXON CHEMICAL PATENTS INC.,
Baytown, TX, US;

(72) Původce:

Frechet Jean M. J., Oakland, CA, US;
Haque Shah A., Houston, TX, US;
Wang Hsien-Chang, Bellaire, TX, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob zavádění funkční skupiny
alkenylsilanu do alkylstyrenových
homopolymerů a kopolymerů**

(57) Anotace:

Způsob zavedení ethylenicky nenasycené funkční skupiny do alkylstyrenového homopolymeru nebo kopolymeru s isoolefinem na atom uhlíku alkylbenzylu, zahrnující kroky: příprava roztoku polymeru v uhlovodíkovém rozpouštědle, přidání alkoxidu alkalického kovu (Na, K, Rb, Cs) a alkylithiové sloučeniny do roztoku polymeru za vzniku roztoku metalovaného meziproductu a přidání halogendialkylalkenylsilanu do roztoku metalovaného meziproductu. Také se poskytují ethylenicky nenasycené funkcionalizované deriváty polymeru vyrobené tímto způsobem a jejich zesítené deriváty.

Způsob zavádění funkční skupiny alkenylsilanu do alkylstyrenových homopolymerů a kopolymerů

Oblast techniky

Tento vynález se týká homopolymerů a kopolymerů obsahujících alkylstyren, které jsou pomocí superbase metalovány, aby se připravil metalovaný meziprodukt, a poté funkcionalizovány adicí elektrofilního halogensilanového činidla.

Dosavadní stav techniky

Dosud byly jako elastomery pro tvorbu směsných prostředků s termoplastickými sloučeninami a jinými elastomerními sloučeninami pro použití ve výrobě pneumatik a podobně používány butylkaučuk, tj. kopolymer isobutylenu a malého množství isoprenu jako komonomeru, a/nebo halogenbutylkaučuky, tj. halogenované deriváty butylkaučuku. Butyl- a/nebo halogenbutylkaučuky propůjčují takovým směsím množství žádaných fyzikálních vlastností, jako nízkou propustnost vzduchu, poměrně nízkou teplotu skelného přechodu (T_g), široké tlumicí vrcholy (damping peaks), odolnost proti vlivům prostředí atd., které jsou významné ve výrobě pneumatik s dokonalými výkonnostními vlastnostmi. Avšak s použitím butyl- a/nebo halogenbutylkaučuku pro tento účel jsou spojeny různé potíže, z nichž hlavní je jejich vysoká neslučitelnost s většinou ostatních polymerů, dokonce včetně nenasyčených elastomerních sloučenin, ke kterým mají slabou přilnavost. Proto tento charakteristický znak butylkaučuku, který poskytuje vlastnosti, které způsobují, že je vhodný jako přísada ve směsích pro výrobu pneumatik, zejména chemická "netečnost", která vyplývá

z nereaktivity uhlovodíkového základního řetězce butylkaučukového polymeru, také způsobuje jeho malou reaktivitu a neslučitelnost s většinou ostatních látek a to omezuje jeho použití v mnoha oblastech.

Poslední dobou byl v US patentu č. 5 162 445 popsán jedinečný kopolymer isobutylenu společně s postupem zavedení funkčních skupin mimo základní řetězec do kopolymeru, který se dobře hodí k použití jako složka směsi, která má všechny výhodné vlastnosti butyl- a/nebo halogenbutylkaučuku, ale která překonává nevýhodu neslučitelnosti butyl- a/nebo halogenbutylkaučuku. Ve svém nejširším popisu je nový kopolymer produktem přímé reakce isoolefinu obsahujícího 4 až 7 atomů uhlíku s para-alkylstyrenem (PAS), přičemž výhodné monomery jsou isobutylen (IB) a para-methylstyren, kde tento kopolymer má v podstatě rovnoměrné rozložení složek. Deriváty tohoto IB-PAS kopolymeru mající funkční skupiny, které ho činí slučitelným a/nebo zesítovatelným s ostatními polymerními látkami, jak termoplastickými, tak elastomerními polymery, jsou vyráběny přes halogenovaný meziprodukt, který je vyráběn volnými radikály iniciovanou halogenací IB-PAS kopolymeru.

V US patentu č. 5 162 445 je výhodný kopolymer isobutylenu a para-methylstyrenu a tento kopolymer je bromován, aby se poskytl kopolymer mající část obsahu para-methylstyrenu bromovanou na para-methylové skupině. Bromovaný kopolymer má v podstatě velkou molekulovou hmotnost, úzké rozložení molekulových hmotností polymeru isobutylen-para-methylstyren-para-brommethylstyren. Atomy bromu navázané na benzyly jsou za mírných podmínek v přítomnosti nukleofilního činidla vysoce reaktivní. Zjistilo se, že by mohl být zaveden široký výběr funkčních

skupin na místo bromovaných atomů uhlíku v para-methylu připojených fenylových skupin, aby se odstranila alespoň část atomů bromu bez porušení struktury základního řetězce nebo změny molekulové hmotnosti a/nebo charakteristik rozložení molekulové hmotnosti základního řetězce kopolymeru.

Styrenové polymery byly dosud údajně metalovány lithiem reakcí s alkylolithiovou sloučeninou aktivovanou N,N,N',N'-tetramethylethyldiamidem (TMEDA) a metalovaný derivát byl poté převeden reakcí s elektrofilním činidlem na různé funkcionalizované deriváty. Harris a kol. v US patentu č. 4 145 490 a v *Macromolecules* 19, 2903-2908 (1986) popisují metalaci kopolymerů isobutylenu se styrenem a/nebo metalovaným styrenem s lithiem jako prostředkem pro zavedení funkční skupiny do kopolymeru, aby se připravil pro polymeraci s pivalolaktonem. Postup, který popsal Harris a kol. má za následek zavedení funkční skupiny jak na primární, tak na terciární atomy uhlíku benzylu methylované styrenové jednotky komonomeru, stejně tak jako na uhlíkové atomy jeho aromatického kruhu. Požadavek ohromného přebytku činidla (alkyl-Li/TMEDA), dosažení pouze částečné metalace a dlouhá reakční doba jsou některé nevýhody spojené s postupem Harrise a kol.. Proto se zdá, že možná výhoda doprovázející postup, který popsal Harris a kol., jako prostředek pro zavedení funkční skupiny do nových IB-PAS kopolymerů popsany v US patentu č. 5 162 445, by byla dosažena při nevýhodě porušení uhlovodíkové povahy základního řetězce tohoto kopolymeru také zavedením lithia na terciární atomy uhlíku benzylu základního řetězce kopolymeru.

Objevily se také zprávy zabývající se slučováním

alkyllithiových sloučenin s alkoxidy těžších alkalických kovů za vzniku činidla, které bylo nazýváno "superbase", které je velmi reaktivní pro provádění metalacních reakcí v organické syntéze a chemii polymerů. Použití činidla superbase vyrobeného z alkyllithia a alkoxidu draselného pro metalaci aromatických uhlovodíků, jako benzenu, toluenu, ethylbenzenu a kumenu za vzniku metalovaných sloučenin, ve kterých je opačně nabitým ionem těžší alkalický kov, spíše než lithium, bylo popsáno v člancích jako J. Organometallic Chemistry, 28, 153-158 (1971), J. Organometallic Chemistry, 326, 1-7 (1987), Tetrahedron Letters, 32, 1483-1486 (1991) a Macromolecules, 29, 6081 (1976).

Ještě se zřetelem na takové jednoduché aromatické molekuly, popsal se množství metalovaných meziproductů odvozených od productů vznikajících reakcí metalovaného meziproductu s methyljodidem. Navíc k productům jejichž struktura není stanovena, zahrnují další producty metalacní reakce superbase alkoxidu Li/K struktury, kde jsou metalovány jednak atomy uhlíku vedlejšího alkylového řetězce a/nebo atomy uhlíku aromatického jádra.

Lochmann a kol. v Polym. Mat. Sci. Eng., 69, 426-427 (1993) a Polymer Preprints, 34(2), 588-589 (1993) popsal metalaci homopolystyrenu a dendritického polyetheru se superbasickým činidlem alkyl-Li/K-terc.pentoxid jako prostředkem pro zavedení funkčních skupin, čímž mohly být poté funkcionalizované polymerní látky převedeny na roubované buď polymery nebo multifunkcionalizované dendrimery s významně změněnými vlastnostmi. Opět se udává, že metalace hlavního řetězce - tj. metalace terciárních atomů uhlíku benzylového základního řetězce polymeru - nastává dokonce ve větší míře se superbasickým činidlem činidlem

alkyl-Li/K-terc.pentoxid než k ní dochází s činidlem alkyllithium/TMEDA jak se předtím používalo podle Harrise a kol. Metalace takových atomů uhlíku základního řetězce by porušila uhlovodíkovou povahu polymerního řetězce nových kopolymerních látek popsaných v US patentu č. 5 162 445, s případnými nepříznivými účinky na chemickou netečnost. Dále se také uvádí, že k významnému stupni metalace atomů uhlíku aromatického kruhu dochází se superbasickým činidlem alkyl-Li/K-terc.pentoxid.

Bylo žádoucí navrhnout způsob, kterým by se převedly nové kopolymerní látky na funkcionalizované deriváty beze změny inertní uhlovodíkové struktury základního řetězce kopolymeru. V dřívějších patentových přihláškách, které podal Frechét a kol. USSN 08/659 457 dne 6. června 1996, 08/476 753 dne 7. června 1995, 08/447 131 dne 22. května 1995 a 08/444 951 dne 19. května 1995, byl IB-PAS kopolymer podle US patentu č. 5 162 445 účinně metalován a funkcionalizován přidáním elektrofilu do roztoku metalovaného IB-PAS meziproduktu. Taková derivatizace IB-PAS kopolymeru fungovala dobře pro mnoho elektrofilů, včetně chlortrimethylsilanu, ale s jistými elektrofilů, jako s allylbromidem, tvořila gely nebo zesíťené látky.

V případě produktu získaného reakcí allylbromidu s metalovaným IB-PAS kopolymerem se věří, že tvorba gelu vyplývá z výměnné reakce kov-halogen a/nebo aniontové polymerace allylové skupiny. Allylbromid by mohl reagovat s metalovaným kopolymerem za vzniku bromovaného kopolymeru a allylkovu. Allylová skupina by mohla anionicky polymerizovat za iniciace benzylbromidem nebo superbasickými reakčními podmínkami.

Je také známo, že deriváty vinylsilanu a allylsilanu jsou předmětem anionických polymerací. Viz Gam a kol., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 34(1), 548-549 (1993), Obu a kol. Polym. J., 24(12), 1409-1417 (1992). Očekávalo by se, že deriváty vinyl- a allylsilanu tvoří gel za reakčních podmínek podle USSN 08/659 457.

Bylo by žádoucí, aby se navrhl způsob zavedení vinylové nebo allylové funkční skupiny na primární atomy uhlíku benzyloalkylstyrenových polymerů, zvláště na para-methylovou skupinu fenylových skupin IB-PAS kopolymerů, bez tvorby gelu a beze změny inertní uhlovodíkové struktury základního řetězce kopolymeru.

Podstata vynálezu

Tento vynález poskytuje způsob, kterým se může alkylystyrenový polymer nebo kopolymer, včetně isobutylene-para-alkylstyrenového kopolymeru popsaného v US patentu č. 5 162 445, funkcionalizovat na primárním atomu uhlíku benzyloalkylové skupiny styrenového monomeru bez významné změny mikrostruktury základního řetězce polymeru nebo kopolymeru, molekulové hmotnosti nebo rozložení molekulové hmotnosti nebo povahy uhlíků aromatického kruhu aromatické skupiny navázané na základní řetězec tohoto polymeru nebo kopolymeru. Postup zahrnuje chvilkové míchání alkylystyrenového polymeru v roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle se superbází. Superbase se vyrábí interakcí alkyllithiové sloučeniny s jedním nebo více alkoxidy alkalických kovů s vyšší atomovou hmotností za vzniku metalované sloučeniny, kde opačný ion je alkalický kov s vyšší atomovou hmotností (Na, K, Rb, Cs), který je v místě primárního atomu uhlíku benzyloalkylové skupiny styrenového monomeru. Bylo

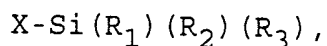
objeveno, že požadovaná metalovaná polymerní sloučenina se tvoří velmi rychle, v podstatě v minutách, což umožňuje výrobu požadovaných metalovaných polymerních sloučenin kontinuálním průtokovým reakčním postupem. Metalovaný polymer může být podroben reakci s elektrofilním halogendialkylalkenylsilanovým činidlem, aby se metalovaný polymer převedl na derivát mající ethylenicky nenasycenou funkční skupinu kovalentně vázanou přes dialkylsilan na atom uhlíku benzylu alkylové skupiny aromatické skupiny navázané na základní řetězec polymeru.

Podmínky metalační reakce polymeru, ve smyslu molárního poměru mezi obsahem alkylolithiové sloučeniny a obsahem alkylstyrenových jednotek polymeru, molárního poměru alkoxidu těžšího alkalického kovu k alkylolithiové sloučenině a teploty metalační reakce, jsou všechny zvoleny tak, aby minimalizovaly výskyt metalační reakce na místech atomu uhlíku aromatického kruhu a zároveň maximalizovaly metalaci na primárních polohách atomu uhlíku benzylu.

Zjistilo se, že se terciární atom uhlíku benzylu polymeru nemetaluje (a poté nefunkcionalizuje) při zvolených reakčních podmínkách, a proto je v jeho funkcionalizovaných derivátech, které vznikají jako produkt uplatnění tohoto způsobu, zachována původní mikrostruktura základního řetězce polymeru. Dále se zjistilo, že se vhodnou volbou výše uvedených podmínek spolu s výběrem kationu superbase (Na, K, Rb nebo Cs) může snížit metalace poloh uhlíku aromatického kruhu na množství, které je nevýznamné a/nebo ji v podstatě odstranit, tak snížit nebo odstranit zavedení funkčních skupin do těchto poloh konečného produktu. Ještě dále se zjistilo, že, ve vztahu k obsahu para-alkylstyrenu v polymeru, může být dosaženo stupně metalace a tím

funkcionalizace v jakékoli požadované míře, pokud je to žádoucí v podstatě až do sto procent. Zjistilo se, že se metalační reakce může provádět v optimální oblasti ve smyslu úplnosti a specifity reakce na metalovaných polohách benzylu ve srovnání s aromatickými metalovanými polohami v poměrně krátké době, obecně méně než 10 minut a bez potřeby použití značného přebytku superbasisických činidel. Navíc umožnění výroby metalovaného polymeru kontinuálním průtočným reakčním postupem také umožňuje použití menších množství halogensilanových činidel pro zpracování metalovaného polymeru in situ, aby se převedl na nenasycený funkcionalizovaný polymerní produkt. Případně se může metalovaný polymer znovu získat a později zpracovat za vhodných podmínek s halogensilanovým činidlem. Rovněž, jelikož nenasycená funkční skupina začleněná do polymeru přes metalovaný polymer je zavedena použitím halogendialkylsilanového činidla, je nyní možné zavádět ethylenicky nenasycené funkční skupiny do isobutylene-para-alkylstyrenových kopolymerů v podstatě bez tvorby gelu.

Podle toho je v jednom provedení způsob pro zavedení ethylenicky nenasycené funkční skupiny do alkylstyrenového polymeru, výhodně kopolymeru isoolefinu a alkylstyrenu, převážně na primárním atomu uhlíku benzylu způsob zahrnující kroky: tvorba roztoku polymeru v uhlovodíkovém rozpouštědle, přidání alkoxidu alkalického kovu a alkylolithiové sloučeniny do roztoku polymeru za vzniku roztoku metalovaného meziproductu, přidání halogendialkylalkenylsilanu do roztoku metalovaného meziproductu za vzniku alkenylsilanového derivátu polymeru. Halogendialkylalkenylsilan má výhodně obecný vzorec



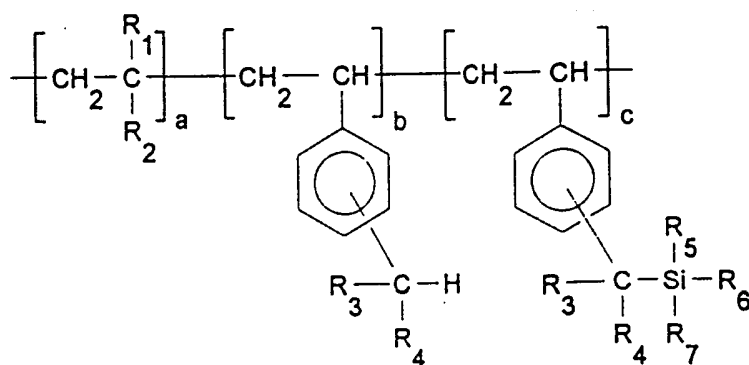
kde X je halogen,

R_1 je ethylenicky nenasycený alkyln obsahující 2 až asi 30 atomů uhlíku,

R_2 a R_3 jsou nezávisle skupiny uhlovodíkových zbytků obsahující 1 až 30 atomů uhlíku.

Způsob také zahrnuje krok ozařování alkenylsilanového derivátu, nebo vytvrzování alkenylsilanového derivátu v přítomnosti katalyzátoru z ušlechtilého kovu, aby se způsobilo jeho zesíťování.

Poskytuje se také nový homopolymer nebo nahodile uspořádaný kopolymer představovaný empirickým obecným vzorcem:



kde a je v rozmezí 0 až 70 000,

b je v rozmezí 0 až 7000 a

c je v rozmezí 1 až 7000, výhodně je $a > b + c$,

R_1 a R_2 jsou nezávisle alkylové skupiny obsahující 1 až 5 atomů uhlíku,

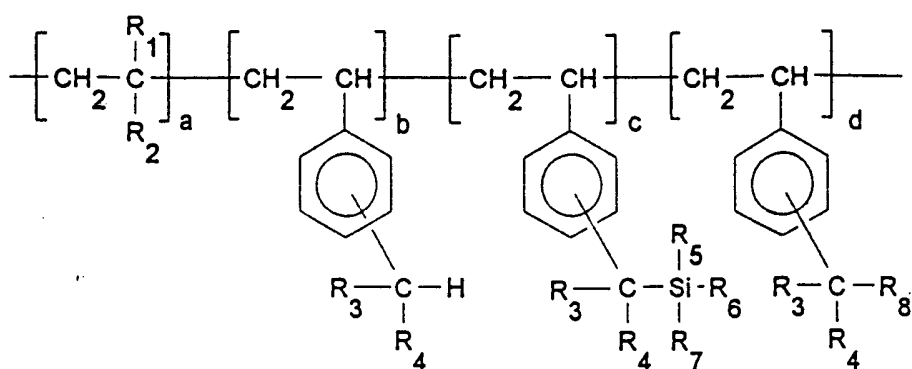
R_3 a R_4 jsou nezávisle vodík nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku,

R_5 je alkenyl obsahující 2 až asi 30 atomů uhlíku,

výhodně vinyl nebo allyl a

R_6 a R_7 jsou nezávisle alkyl nebo alkenyl obsahující až asi 30 atomů uhlíku.

Poskytuje se také nový nahodile uspořádaný kopolymer představovaný empirickým obecným vzorcem:



kde a je v rozsahu 0 až 70 000,

b je v rozsahu 0 až 70 000,

c je v rozsahu 1 až 70 000 a

d je v rozsahu 1 až 70 000, výhodně je $a > b + c + d$,

R_1 a R_2 jsou nezávisle alkylové skupiny obsahující 1 až 5 atomů uhlíku,

R_3 a R_4 jsou nezávisle vodík nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku,

R_5 je alkenyl obsahující 2 až asi 30 atomů uhlíku, výhodně vinyl nebo allyl,

R_6 a R_7 jsou nezávisle alkyl nebo alkenyl obsahující až asi 30 atomů uhlíku a

R_8 je karboxyl, karboxy- nebo hydroxysubstituovaný alkyl obsahující až asi 30 atomů uhlíku, výhodně $C_1 - C_5$ karboxyalkyl nebo hydroxyalkyl.

Výhodně je alkalickým kovem jeden kov ze skupiny sodík, draslík nebo cesium. Také výhodně je alkylstyrenem

para-alkylstyren. Při metalaci dochází v malém množství k metalaci na aromatickém kruhu. Výhodná je metalace na benzyly větší než 60 % a metalace na kruhu menší než 10 %, výhodněji metalace na benzyly větší než 80 % a metalace na kruhu menší než 5 %. V jiném provedení je metalace na benzyly větší než 50 %, výhodněji větší než 90 %, výhodná metalace na kruhu je menší než 10 %, výhodnější méně než 5 % a nejvýhodnější méně než 3 %.

Nyní se uvádí detailní popis vynálezu

Výhodné alkylstyrenové polymery, které jsou vhodné pro metalací-funkcionalizační postup podle tohoto vynálezu jsou monoisoolefin-para-alkylstyrenové kopolymery popsané v US patentu č. 5 162 445, jejichž popis je začleněn v odkazech jako úplná sada a zde je popsán. Tyto zvláště zajímavé kopolymery a proto výhodné kopolymery jsou z isobutylenu (IB) a para-alkylstyrenu (PAS), a zejména z isobutylenu a para-methylstyrenu (PMS), které dále mohou být označovány jako IB-PMS kopolymery. Z těchto IB-PMS kopolymerů jsou nejvýhodnější ty IB-PMS kopolymery, které vykazují elastomerní vlastnosti, tyto kopolymery mají obvykle hmotnostní procentuální obsah monomerních jednotek IB od asi 99,5 do asi 50 a obsah monomeru PMS od asi 0,5 do asi 50 % hmotnostních. Obecně, elastomerní IB-PAS kopolymery mají číselnou průměrnou molekulovou hmotnost (M_n) 500 nebo větší, výhodně 25 000 nebo větší, do asi 2 000 000 a rozložení jejich molekulové hmotnosti (M_w/M_n) je menší než 6,0, výhodně menší než 4,0 a nejvýhodněji menší než 2,5.

Funkcionalizované alkylstyrenové homopolymery a kopolymery se mohou vytvrzovat přes hydrosilanovou reakci za použití katalyzátoru z ušlechtilého kovu, jako

platinového katalyzátoru, například podobného H_2PtCl_6 . Funkcionalizované alkylstyrenové homopolymery a kopolymery se také mohou zesítovat ozařováním, s nebo bez fotokatalyzátoru. Tyto zesítěné látky jsou použitelné jako povlaky, adhesiva a podobně. Například se mohou homopolymery a kopolymery používat k ošetřování látek ke zlepšení navlhavosti, uvolňovacích vlastností a tepelně regulačních vlastností látek pro výrobu šatů zhotovených z komfortnějších látek. Homopolymery a kopolymery se také mohou používat jako odmašťovací činidlo, jako prepolymery pro keramiku, jako denaturační činidla pro různé polymery, jako suroviny pro interpenetrační sítě, jako povrchově aktivní látky, jako fotoresistentní hmoty s dobrou odolností proti leptání za sucha a podobně.

IB-PMS elastomerní kopolymery, pokud jsou funkcionalizovány ve shodě s tímto vynálezem, jsou zvláště použitelné a žádoucí jako směsné kaučukové prostředky a jako složky směsí pro formulování směsných prostředků s dalšími termoplastickými a/nebo elastomerními polymery používanými ve výrobě kostry, bočnic, běhounů a dalších složek pneumatik majících dokonalé výkonnostní vlastnosti. Funkcionalizované IB-PMS elastomerní kopolymery se mohou také používat jako adhesiva, povlaky, k povrchovému zpracování a podobně.

Metalační činidlo superbase

Činidlo používané pro zpracování IB-PMS kopolymeru za vzniku jeho metalovaného protějšku je produkt získaný reakcí alkylolithiové sloučeniny (AkLi) a alkoxidu (AkOM) jednoho nebo více těžších alkalických kovů (M je jeden z Na , K , Rb nebo Cs), přičemž obě látky jsou v neutrálním nepolárním uhlovodíkovém rozpouštědle.

Alkylolithiová sloučenina

Jedno kritérium pro výběr alkylolithiové sloučeniny použité pro výrobu superbaze je vybrat sloučeninu, v níž by měl alkanový analog alkylolithiové sloučeniny hodnotu pK_a větší než je hodnota pK_a vazby C-H primárního atomu uhlíku benzylního.

Alkoxidová sloučenina alkalického kovu

Alkoxidové činidlo těžšího alkalického kovu se může připravit reakcí kovového sodíku (Na), draslíku (K), rubidia (Rb) nebo cesia (Cs) nebo jejich směsí s alkanolem v nepolárním rozpouštědle. Alkoxy-struktura (AkO) činidla z alkoxidu alkalického kovu poté odpovídá alkanolu (AkOH), ze kterého se připravila. Mezi činidly alkoxidu alkalického kovu, která jsou výhodná pro postup podle tohoto vynálezu jsou činidla vznikající reakcí alkalického kovu s isopropanolem, sek. butanolem, terc. butanolem, 2-pentanol, 3-pentanol, terc. pentanol, 3-methyl-3-pentanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-methyl-2-hexanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1(-)-menthol, heptanol, 3-methyl-3-hexanol, 2-ethyl-2-hexanol, 3-ethyl-3-hexanol, 2-propyl-2-pentanol, 2-isopropyl-2-pentanol, 3-propyl-3-pentanol, 3-isopropyl-3-pentanol, methanol a podobně. Obecně, pro účely běžného zpracování je výhodné použít činidlo alkoxidu alkalického kovu a jeho alkanolový prekurzor, které jsou rozpustné v uhlovodíkovém médiu. Nejvýhodnějšími činidly alkoxidu alkalického kovu jsou reakční produkty 2-ethyl-2-hexanolu (2EtHexOH), mentholu (MenOH) a terciárního pentanolu (t-PeOH) s alkalickým kovem.

Výroba superbase

Rozpouštědla, která se mohou použít pro výrobu alkyllithia, alkoxidu alkalického kovu a/nebo superbase, která je výsledkem reakce mezi nimi, jsou neutrální nepolární kapaliny, jako, a výhodně, uhlovodíková rozpouštědla, která mají teplotu varu od asi 0 °C do asi 200 °C. Pokud je to vhodné, mohou se použít vyšší nebo nižší teploty. Uhlovodíkové rozpouštědlo může být alifatický nebo cykloalifatický uhlovodík a výhodně je to uhlovodík, ve kterém je IB-PMS kopolymer rozpustný alespoň v množství okolo 2 % hmotnostních. Mezi vhodná rozpouštědla se zahrnují výhodná rozpouštědla pentan, n-hexan, heptan, oktan, dekan, cyklohexan, methylcyklohexan a podobně.

Činidlo superbase se může vyrábět odděleně od roztoku polymeru, do kterého se později přidává, nebo se může tvořit in situ v roztoku polymeru přidáním sloučenin alkyllithia a alkoxidu alkalického kovu do roztoku polymeru. Pokud se tvoří in situ v roztoku polymeru, je výhodné přidat nejdříve alkoxid alkalického kovu a poté přidat alkyllithiovou sloučeninu. Molární množství superbase bude rovno molárnímu množství alkyllithia používaného k jeho přípravě.

Reakční podmínky pro metalaci

Vzhledem k rozsahu, jakým je atom uhlíku alkylbenzylu ve srovnání s atomy uhlíku aromatického kruhu styrenové jednotky IB-PAS kopolymeru metalován, byly sledovány následující parametry reakce ve snaze o významné ovlivnění směru a povahy reakce: (1) molární poměr mezi sloučeninou superbase a obsahem styrenového komonomeru z kopolymeru, (2) molární poměr mezi alkyllithiovou sloučeninou

a sloučeninou alkoxidu alkalického kovu použitých k přípravě superbase, (3) povaha atomu alkalického kovu (M) použitého pro superbasi, (4) teplota roztoku polymeru během metalační reakce, (5) povahu alkylové části alkyllithiové sloučeniny vybrané pro přípravu superbase a (6) podmínky míchání, při kterých je metalační reakce prováděna. Při správné volbě podmínek se může metalační reakce vést v rozsahu odpovídajícímu v podstatě celkové metalaci obsahu styrenu kopolymeru. Reakce terciárního atomu uhlíku - tj. atomu benzylu v základním řetězci polymeru - se buď nevyskytuje nebo se vyskytuje ve velmi malém rozsahu a je v podstatě nedetekovatelná standardními analytickými metodami ^1H a ^{13}C NMR.

Molární poměr mezi superbasi a kopolymery obsahujícími para-alkylstyren může být v rozmezí asi 1 až asi 2, přičemž 2,0 je výhodný. Množství alkyllithia v molárním poměru k obsahu styrenového komonomeru se může použít větší než 2,0. Obecně, množství superbase, které převyšuje poměr 2:1, nemůže být žádoucí jelikož by taková množství zvýšila množství nukleofilního silanového činidla potřebného pro in situ zpracování metalovaného kopolymeru, aby se převedl na nenasyceně funkcionalizovaný produkt. Množství alkoxidu alkalického kovu použitého k přípravě činidla superbase může být jako molární poměr k množství použitého alkyllithia v rozsahu od asi 1 do asi 5, výhodně od asi 1,1 do asi 3,0 a výhodněji 3,0 nebo přibližně tomu odpovídající hodnota. Obecně je výhodné použít pro přípravu superbase přebytek alkoxidu alkalického kovu vůči alkyllithiu s molárním poměrem alkoxidu alkalického kovu k alkyllithiu výhodně okolo 3:1. Mimo tyto rozsahy se vyskytuje vyšší stupeň metalace s nejvyšším stupněm specificity do primární polohy benzylu ve srovnání s polohami uhlíku aromatického kruhu,

kde molární poměry obsahu AkLi/AkOM/styrenový komonomer je v řádově 2/6/1.

Dále, pokud jsou použity alkyllithiové sloučeniny a alkoksidové sloučeniny alkalického kovu ve výhodných množstvích, vyskytuje se největší stupeň metalace na poloze uhlíku benzylu para-alkylové skupiny styrenového komonomeru s nejvyšším stupněm specificity ve srovnání s polohami na aromatickém uhlíku, pokud alkalický kov činidla alkoxydu alkalického kovu je cesium (Cs), kterému se blíží draslík (K) a nejméně výhodný je sodík. Dále, v obsahu výhodných alkoksidů cesia a draslíku, se nejvyšší stupeň specifické metalace v polohách uhlíku benzylu para-alkylové skupiny styrenové komonomerní jednotky uskuteční, je-li činidlem alkyllithium, kde je atom lithia navázán na sekundární atom uhlíku alkylové skupiny, spíše než na terciární atom uhlíku.

Výhodné superbaze pro metalaci isobutylenu-para-alkylstyrenového kopolymeru jsou superbaze s sek. butyllithiem a buď terc. PeOK nebo 1(-)-MenOCs. Nejvýhodnější je 1(-)-MenOCs. V tomto metalačním systému probíhá metalační reakce při širokém rozmezí teplot, které sahá od téměř teploty tuhnutí použitého rozpouštědla až téměř k teplotě varu rozpouštědla. Zdá se, že rozsah a specificita do které probíhá metalační reakce není dramaticky ovlivňována teplotou, při které probíhá. Metalační reakce je prováděna výhodně při teplotě -78 °C až 65 °C, výhodně 20 až 50 °C, výhodněji při teplotě místnosti - tj. okolo 20 až 25 °C.

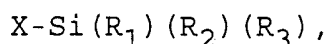
Metalací reakce probíhá poměrně rychle, v čase obecně řádově v minutách, jako od asi 2 minut do 30 minut a výhodně okolo 15 minut, což je čas, ve kterém probíhá reakce do optimálního stupně. Reakční časy delší než 60 minut se

nevyžadují a mohou v některých případech snižovat kvalitu výsledného produktu od optima, které se jinak dosahuje kratšími reakčními časy.

Funkcionalizace metalovaného produktu

Halogendialkylalkenylsilan a kterékoli jiné elektrofilní činidlo, čisté nebo v roztoku, se přidá do roztoku obsahujícího metalovaný isoolefin, aby se převedl para-alkylstyrenový kopolymer na produkt s navázanými alkenyldialkylsilanovými částmi.

Halogendialkylalkenylsilan má obecný vzorec



kde X je halogen, výhodně chlor nebo brom a

R_1 , R_2 , a R_3 jsou skupiny uhlovodíkových zbytků obsahující do 30 atomů uhlíku, přičemž alespoň jeden z nich má ethylenické nenasycení.

R_1 je výhodně alken, jako vinyl nebo allyl a R_2 a R_3 jsou výhodně alkyly obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, jako například methyl, ethyl, propyl, butyl nebo podobně.

Zvláštní ukázkové příklady silanových reaktantů zahrnují chlordinimethylvinylsilan, chlordinimethylallylsilan, chlordinimethylbuta-1,3-dienylsilan a podobně.

Přídavné(á) elektrofilní činidlo(a) se může (mohou) zahrnout se silanovým reaktantem, nebo může (mohou) reagovat s metalovaným meziproduktem po krocích, buď před nebo po silanovém reaktantu. Elektrofilní činidlo je takové, které

je schopné reagovat s metalovaným polymerem buď adicí (jako v případě CO_2) nebo substitucí (jako v případě alkylhalogenidu).

Další příklady elektrofilů schopných adiční reakce jsou ethylenoxid, ethylensulfid, ketony, aldehydy, estery, cyklické alkylensulfidy a podobně, isokyanáty a podobně. Další příklady elektrofilů schopných substituční reakce zahrnují acylhalogenidy, trialkylsilylchlorid, sulfonylhalogenidy a podobně.

Elektrofilní činidlo se aduje na atomy uhlíku benzylu para-alkylové skupiny za vzniku funkční skupiny složky produktu - jako v případě oxidu uhličitého, kde vzniká funkční skupina karboxylové kyseliny nebo dimethylkarbonátu, kde vzniká methylkarboxylátová funkční skupina - nebo přenáší dříve existující funkční skupinu na složku produktu - jako v případě chlordindimethylvinylsilanu, kde vzniká silyl-2,2-dimethyl-2-vinylmethylová navázaná skupina.

Prostředek vyplývající z reakce metalovaného kopolymeru olefinu a para-alkylstyrenu s halogendialkylalkenylsilanovým činidlem je nový kopolymer nebo tetrapolymer. Pokud se polymer metaluje méně než v plném rozsahu jeho obsahu para-alkylstyrenového komonomeru, pak je produkt vyplývající z jeho reakce se silanovým činidlem terpolymer isoolefin-para-alkylstyren-para-dialkylsilaalkenyl-styren, kde se termínem "para-dialkylsilaalkenyl-styren" míní směs komonomerů, která vzniká reakcí metalovaného para-alkylstyrenového komonomeru s elektrofilním silanovým činidlem. Ačkoli je tento vynález popsán se zřetelem na případ, kdy alkylstyrenem je para-alkyl, může se také použít meta-alkyl a/nebo ortho-alkyl.

Tyto polymery se používají v pneumatikách, ve výrobě polymerních směsí, ve výrobě směsí technických plastů, ve výrobě vzdušných bariér a ve výrobě přilnavých a těsnících hmot, povlaků, mechanicky tvarovaného zboží, zpracování látek, odmašťovacích činidel, keramických prepolymerů, denaturačních činidel a fotorezistentních látek. Mimoto se látky s nízkou molekulovou hmotností mohou používat prostřednictvím metalace po funkcionalizaci jako aditiva do olejů a dalších oligomerních tekutin.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Přečištěný a vakuově sušený isobutylen-para-methylstyrenový kopolymer byl rozpuštěn v suchém cyklohexanu a homogenní roztok byl míchán. Koncentrace polymeru v tomto roztoku byla 5 g v 60 ml (8,33, % hmotnost/objem). Roztok byl ochlazen na teplotu místnosti, uchováván pod atmosférou argonu a při teplotě místnosti bylo přidáno 56 ml 0,35-molárního roztoku terc. pentoxidu draselného v cyklohexanu, asi 2 molární ekvivalenty navázaných para-methylových skupin. Po přidání alkoxidu alkalického kovu bylo přidáno 6 ml přibližně 1,3-molárního roztoku sek. butyllithia v cyklohexanu. Barva roztoku se okamžitě změnila z bezbarvé na tmavě červenou. Reakce byla ponechána probíhat po dobu 15 až 20 minut. Poté bylo přidáno 6 ml čistého chlordinomethylvinylsilanu, přibližně 1,5 ekvivalentů celkové base.

Po přerušení byly bezprostředně přidány 2 až 3 ml vody. Směs byla převedena do dělicí nálevky, důkladně promyta

vodou a poté směsí aceton/voda (80/20 objemově), aby se úplně odstranily jakékoli nečistoty. Roztok byl odpařen na přibližně 2/3 objemu a vysrážen v acetonu. Produkt byl jeden vakuově sušen při 70 až 80 °C a charakterizován ^1H NMR a GPC. Převedení funkčních skupin se uskutečnilo asi na 1/3 veškerých para-methylových skupin.

Výchozí IB-PMS kopolymer měl obsah IB asi 87,4 % molárních a PMS 12,6 % molárních podle analýzy ^1H NMR, M_n 5640, M_w 12,100 a MWD 2,14 podle analýzy GPC. Po metalaci a silylaci měl vinylsilanový derivát obsah IB asi 87,4 % molárních, PMS 7,8 % molárních a 4,8 % molárních para-silyl-(2,2-dimethyl-2-vinyl)methylstyrenu podle analýzy ^1H NMR, M_n 7480, M_w 19 1000 a MWD 2,55 podle analýzy GPC. Z ^1H NMR dat se získal stejný výsledek bez ohledu na to, zda se poměr silan/PMS počítal z celkového poměru benzylového- CH_3 a fenylového kruhu nebo z celkového poměru dimethylsilylu a fenylového kruhu. Také celkové poměry benzylového- CH_2 , silyldimethylu a silylvinylu dobře odpovídají, což naznačuje, že během reakce nedochází k žádnému zesíťování.

Tato NMR data ukazují, že reaktivní vinylová skupina zůstává přerušáním reakce metalovaného meziproduktu nedotčena. Ačkoli jsou vinylové skupiny citlivé k aniontové polymeraci, jsou v tomto příkladu dobře zachovány. Nevelké nárůsty molekulových hmotností jsou pravděpodobně způsobeny ztrátou malých množství frakcí o malé molekulové hmotnosti během čištění, srážení a získávání produktu. Produkt byl geluprostý.

Příklad 2

Byl dodržován postup obdobný příkladu 1 za použití chlordindimethylallylsilanu místo vinylového homologu. Asi 57 % para-methylových skupin bylo převedeno na odpovídající allylsilanový derivát para-silyl-(2,2-dimethyl-2-allyl): vztaženo na celkové poměry benzylového methylu/silyldimethylu získané pomocí ^1H NMR, bylo převedení 56,8 %, vztaženo na celkový poměr allylový proton/fenylový proton 57,1 %. Ve výsledcích GPC nebyl pozorován žádný důkaz zesíťování, M_n 7370, M_w 15 700, MWD 2,09.

Příklad 3

Byl dodržován postup obdobný příkladům 1 a 2, kromě toho, že přes roztok metalovaného meziproduktu byl probubláván plynný CO_2 , aby zreagoval s asi polovinou metalovaných methylstyrenových částí a poté se přidala polovina původního množství roztoku chlordindimethylvinylsilanu nebo chlordindimethylallylsilanu. Výsledný kopolymer obsahuje jak karboxylovou kyselinu, tak vinylové nebo allylové funkční skupiny na methylových skupinách para-methylstyrenu, tj. tetrapolymeru IB, PMS, PMS-COOH a PMS-SiMe₂CHCH₂ nebo PMS-SiMe₂CH₂CHCH₂.

Příklad 4

Je opakován příklad 3, ale s plynným ethylenoxidem místo CO_2 . Výsledné tetrapolymery jsou IB/PMS/PMS-EtOH/PMS-SiMe₂CH₂CHCH₂ a IB/PMS/PMS-EtOH/PMS-SiMe₂CHCH₂.

Příklad 5

Je opakován příklad 3, ale s plynným formaldehydem místo CO_2 . Výsledné tetrapolymery jsou IB/PMS/PMS-MeOH/PMS-

$\text{SiMe}_2\text{CHCH}_2$ a IB/PMS/PMS-MeOH/PMS- $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$.

Srovnávací příklad

Byl dodržován postup obdobný příkladům 1 a 2 za použití allylbromidu místo silanové sloučeniny. Výsledný produkt tvořil gel a GPC ukázala bimodální MWD ukazující zesíťování a/nebo allylovou polymeraci.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

P A T E N T O V É N Á R O K Y

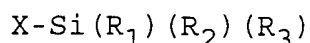
1. Způsob pro zavedení ethylenicky nenasycené funkční skupiny do polymeru alkylstyrenu na primární atom uhlíku benzyly v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje kroky:

přípravu roztoku polymeru v uhlovodíkovém rozpouštědle,

přidání alkoxydu alkalického kovu a alkylolithiové sloučeniny do roztoku polymeru za vzniku roztoku metalovaného meziproductu,

přidání halogendialkylalkenylsilanu do roztoku meziproductu za vzniku alkenylsilanového derivátu polymeru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že halogendialkylalkenylsilan má vzorec:



kde X je halogen,

R_1 je ethylenicky nenasycený alkyl obsahující 2 až asi 30 atomů uhlíku a

R_2 a R_3 jsou nezávisle skupiny uhlovodíkových zbytků obsahující 1 až asi 30 atomů uhlíku.

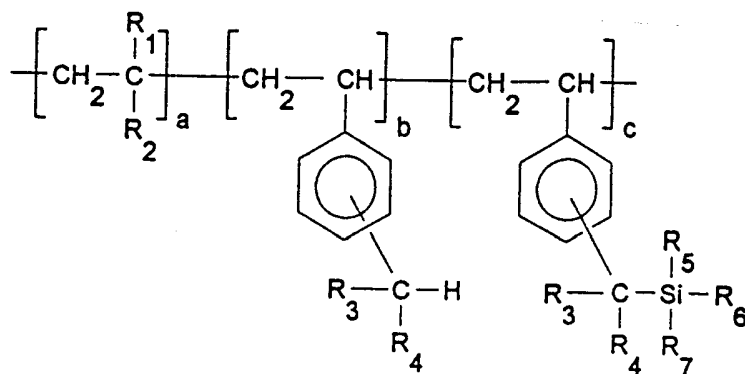
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alkylstyrenový polymer obsahuje kopolymer isoolefinu a alkylstyrenu.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zahrnuje další kroky ozařování alkenylsilanového derivátu, k jeho účinnému zesíťování.

5. Fotoresistentní látky vyrobené způsobem podle nároku 4.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zahrnuje další krok vytvrzování alkenylsilanového derivátu v přítomnosti katalyzátoru z ušlechtilého kovu, k jeho účinnému zesíťování.

7. Kompozice obsahující homopolymer nebo náhodný kopolymer obecného vzorce:



kde

a je v rozmezí 1 až 70 000,

b je v rozmezí 0 až 7000 a

c je v rozmezí 1 až 7000,

R_1 a R_2 jsou nezávisle alkyl obsahující 1 až 5 atomů uhlíku,

R_3 a R_4 jsou nezávisle vodík nebo alkyl obsahující 1 až

29.12.99

- 25 -

4 atomy uhlíku,

R_5 je alkenyl obsahující 2 až asi 30 atomů uhlíku a

R_6 a R_7 jsou nezávisle alkyl nebo alkenyl obsahující do asi 30 atomů uhlíku.

8. Kompozice podle nároku 7,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že R_5 je vinyl nebo
alkyl.

9. Kompozice podle nároku 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že R_3 a R_4 jsou vodík
a R_6 a R_7 je methyl.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW