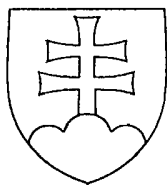


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

751-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08F 220/06,
C 08F 220/14

(22) Dátum podania: 12.06.96
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 95.07131
(32) Dátum priority: 15.06.95
(33) Krajina priority: FR
(40) Dátum zverejnenia: 09.04.97
(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: ELF ATOCHEM S.A., Puteaux, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Vuillemin Bruno, Pau, FR;
Nowe Stéphane, Monein, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob kontinuálnej aniónovej polymerizácie aspoň jedného (met)akrylového monoméru na prípravu polymérov s vysokým obsahom tuhej látky**

(57) Anotácia:
Polymerizácia prebieha v mikromiešachi, kde sa mieša fáza monoméru(ov) Fm s fázou iniciačného systému Fa tak, že konštanta propagácie reťazca $k_p(t)$ je minimálne $500 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a vzniknutá fáza Fr sa injektuje do polymerizačného reaktora, pričom koncentrácia monoméru(ov) vo fáze Fr je aspoň 10 % hmotn., čas miešania t_m je kratší ako čas polymerizácie.

SPÔSOB KONTINUÁLNEJ ANIÓNOVEJ POLYMERIZÁCIE ASPOŇ JEDNÉHO (MET)AKRYLOVÉHO MONOMÉRU NA PRÍPRAVU POLYMÉROV S VYSOKÝM OBSAHOM PEVNEJ LÁTKY

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka spôsobu prípravy (met)akrylových polymérov alebo kopolymérov ultrarýchlou aniónovou polymerizáciou, ktorá umožňuje riadiť molekulovú hmotnosť a polydisperzitu vzniknutého polyméru a dosiahnuť vysoký obsah pevnej látky.

Doterajší stav techniky

Príprava polyméru s vysokým obsahom pevnej látky má rad výhod hlavne ekonomických (vysoká koncentrácia polyméru na konci polymerizácie a znížené množstvo rozpúšťadla, čo uľahčuje finálnu operáciu získania polyméru z polymerizačného produktu).

Aniónová polymerizácia (met)akrylových polymérov je všeobecne rýchlou polymerizáciou, ktorú je účinnejšie vykonávať kontinuálnym spôsobom. Tento druh polymerizácie je však niekedy tak rýchly, že je ťažké ho riadiť.

S cieľom vyriešiť problém riadenia polymerizácie tak, aby bol získaný "monodisperzný" polymér, t.j. polymér s pomerom $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ alebo polydisperzitou blízkou 1, navrhuje japonská prihláška vynálezu JP-A-60-56910 použiť statický miešač dovoľujúci rýchlo a rovnomerne zmiešať tok monoméru s tokom iniciačného činidla reakcie pred polymerizáciou vo valcovitom reaktore.

Cieľ dosiahnutia polydisperzity blízkej 1 je takto dosiahnutý, ale za cenu niekoľkých obmedzení:

- Vhodná koncentrácia monoméru alebo monomérov v toku monomérov je teoreticky od 1 do 50 % hmotnostných. Viskozita vytvoreného roztoku polymérov však rastie s jeho koncentráciou, čo spôsobuje ťažkosti pri operácii miešania a v dôsledku toho je distribúcia molekulových hmotností konečného polyméru ešte väčšia. Jediné dva príklady uvedené v tejto japonskej prihláške vynálezu používajú roztoky monoméru s nízkou koncentráciou, ktoré na konci polymerizácie vedú k vytvoreniu prostredia s nízkym obsahom pevnej látky (nižším ako 10 % hmotnostných za predpokladu konverzie rovnej 100 %).

- Okrem toho je v tejto japonskej prihláške vynálezu odporúčané kvôli zabráneniu sekundárnych reakcií udržiavať polymerizačnú teplotu v rozmedzí od -100°C do $+20^{\circ}\text{C}$ a špeciálne v prípade polárnych monomérov, ako sú (met)akryláty, vykonávať polymerizáciu výhodne za teploty nižšej ako -40°C . Polymerizácie popísané v príkladoch sú vykonávané pri teplote -78°C .

- Navyše je polymerizačný reaktor výhodne valcovitého tvaru, aby sa uľahčil prestup tepla spôsobený exotermičnosťou reakcie. Tento typ reaktora však nie je vhodný pre ultrarýchle polymerizačné reakcie, lebo polymerizačná doba je príliš krátka na to, aby bolo možné odvieť teplo, vzniknuté exotermickou reakciou polymerizácie.

Je známe, že kinetika aniónovej polymerizácie závisí od polymerizačných podmienok, obzvlášť od reakčnej teploty a od koncentrácie iniciačného systému.

Poučenie, vyplývajúce z japonskej prihlášky vynálezu uvedenej vyššie, je teda používať iniciačný systém a polymerizačné podmienky, ktoré vedú k hodnotám konštanty propagácie, ktorá by pri -40°C (horná hranica výhodného teplotného rozmedzia pre prípad metylmetakrylátu podľa tohto dokumentu) bola zhruba $100 \text{ l.mól}^{-1}.\text{s}^{-1}$, čo ale neumožňuje ultrarýchle reakcie.

Naopak s iniciačným systémom takým, aký je popísaný v dokumente EP-A-524054, t.j. so zmesou iniciátora a ligandu alkoxyalkoholového typu, je konštanta propagácie reakcie ($k_p(t)$) pre metylmetakrylát vyššia alebo rovná

$10^4 \text{ l.mól}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pri 0°C a $10^3 \text{ l.mól}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pri -40°C . S takýmto iniciátorom je teda reakcia ultrarýchla do tej miery, že je problematické ju riadiť dokonca i keď je vykonávaná kontinuálnym spôsobom. (Vyššie uvedené konštanty propagácie pre japonskú prihlášku vynálezu i pre dokument EP-A-524054 boli určené prihlasovateľom metódou, ktorú popísal G. V. Schultz v European Polymer Journal, Vol. 10 (1974), str. 121 - 130).

Prihlasujúca spoločnosť sa teda snažila vyvinúť spôsob aniónovej polymerizácie, ktorý by predovšetkým dovoľoval ultrarýchle reakcie, ktoré by bolo možné vykonávať bez nutnosti používať valcovitý reaktor a bez obmedzenia na izotermické polymerizačné podmienky, nevyhnutné na vylúčenie sekundárnych reakcií, a to tak, aby bolo možné riadiť molekulovú hmotnosť vzniknutého polyméru rovnako tak ako polydisperzitu, aby dosiahli požadované hodnoty a pritom aby koncentrácia získaného polyméru bola vyššia ako u doteraz známych spôsobov, u ktorých je nižšia ako 10 hmotnostných percent.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob pre kontinuálnu prípravu (met) akrylových homopolymérov alebo kopolymérov z aspoň jedného (met) akrylového monoméru spočívajúci v tom, že sa po dobu t_m mieša v mikromiešači tok F_m monoméru alebo monomérov ku (ko)-polymerizácii s tokom F_a iniciačného systému (ko)polymerizácie, pričom pomer tokov F_m a F_a sa udržiava konštantný, a tok F_r vzniknutý zmiešaním tokov F_m a F_a sa potom injektuje do (ko)polymerizačného reaktora, pričom zmes tokov F_m a F_a sa vytvára v mikromiešači, používa sa iniciačný systém vedúci ku konštante propagácie $k_p(t)$ väčšej a rovnej $500 \text{ l.mól}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pri počiatočnej teplote T_0 a dobe zotrvania t_m v mikromiešači nižšej ako je doba (ko)polymerizácie a pri hmotnostnej koncentrácii monoméru alebo monomérov v toku F_r aspoň 10 %.

Pri výhodnom vykonávaní spôsobu podľa vynálezu je počiatočná teplota T_0 zvolená tak, aby polymerizácia prebiehala adiabatickým spôsobom.

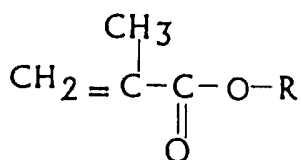
Podľa predkladaného vynálezu je zaručené zmiešanie reakčných zložiek (monoméru alebo monomérov a iniciačného systému) v mikromiešači prakticky bez iniciácie, čo dovoľuje vykonávať následnú polymerizáciu v ľubovoľnom type reaktora a so silnou koncentráciou monoméru (čo vedie k finálnemu produktu s vysokým obsahom pevnej látky), lebo vysoká viskozita nevznikne v priebehu miešania a tým, že je fixovaná počiatočná teplota miešania (alebo polymerizácie) je umožnené, že na jednej strane možno pracovať za adiabatických podmienok a na druhej strane je zaručená riadená iniciácia, a teda i dobré ovládanie molekulovej hmotnosti a polydisperzity vo zvolených medziach, ktoré sú zvyčajne používané pre materiálové aplikácie (vytláčané dosky, granule pre komponenty vytvárané injektovaním a pod.), napríklad polydisperzita nižšia ako 3.

Predkladaný vynález navyše prináša doplnkovú výhodu spočívajúcu v tom, že v prípade prípravy polymetakrylátov vedie k štruktúre prevažne syndiotaktickej, a to i pri zvýšenej konečnej teplote polymerizácie.

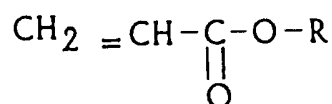
Spôsobom podľa vynálezu je možné vytvárať homopolyméry, štatistické kopolyméry alebo blokové kopolyméry.

Monoméry, ktoré je možné (ko)polymerovať spôsobom podľa vynálezu, sú výhodne zvolené zo súboru zahrňujúceho (met)-akrylové, maleimidové, vinylaromatické a diénové monoméry.

Výraz "(met)akrylové monoméry", tak ako bol použitý vyššie, znamená monomér zvolený medzi (met)akrylovými monomérmi všeobecného vzorca



a

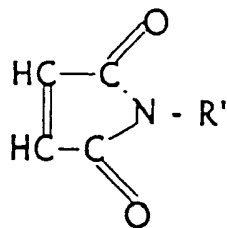


v ktorých R je zvolené zo súboru zahrňujúceho alkylové zvyšky s $C_1 - C_{18}$, ktoré sú lineárne alebo rozvetvené, primárne, sekundárne alebo terciálne, ďalej cykloalkylové zvyšky s $C_5 - C_{18}$ (alkoxy s $C_1 - C_{18}$)-alkyl s $C_1 - C_{18}$ (alkyltio s $C_1 - C_{18}$)-alkyl s $C_1 - C_{18}$, aryl a arylalkyl, pričom tieto zvyšky sú prípadne substituované aspoň jedným atómom halogénu a/alebo aspoň raz hydroxylovou skupinou po ochrane tejto hydroxylovej skupiny a alkylovej skupiny uvedenej vyššie sú lineárne alebo rozvetvené; (met)akryláty glycidylu, norbornylu, izobornylu a mono a di- (alkyl s $C_1 - C_{18}$)-(met)akrylamidy.

Ako príklady použitých metakrylátov je možné uviesť metyl- metakrylát, etylmetakrylát, metakryláty 2,2,2-trifluóretylu, n-propylu, izopropylu, n-butylu, sek. - butylu, terc.-butylu, n-amylu, i-amylu, n-hexylu, 2-etylhexylu, cyklohexylu, oktylu, i-oktylu, nonylu, decylu, laurylu, stearylu, fenylu, benzylu, β -hydroxyetylul, izobornylu, hydroxypropylu, hydroxybutylu. Výhodne je používaný metylmetakrylát.

Ako príklady akrylátov všeobecného vzorca uvedeného vyššie je možné uviesť akryláty metylu, etylu, n-propylu, izopropylu, n-butylu, sek.-butylu, terc.-butylu, hexylu, 2-etylhexylu, izooktylu, 3,3,5-trimetylhexylu, nonylu, izodecylu, laurylu, oktadecylu, cyklohexylu, fenylu, metoxymetylul, metoxyetylul, etoxymetylul a etoxyetylul.

Výraz "maleínimidový", tak ako bol použitý vyššie, znamená nesubstituovaný maleínimidový monomér a/alebo N-substituovaný maleínimidový monomér všeobecného vzorca



v ktorom R' znamená zvyšok alkylový, arylalkylový, arylový alebo alkylarylovoý s 1 až 12 atómami uhlíka. Ako príklady, neobmedzujúce rozsah vynálezu, je možné uviesť N-etyl-maleínimid, N-izopropylmaleínimid, N-n-butylmaleínimid, N-izobutylmaleínimid, N-terc.-butylmaleínimid, N-n-oktylmaleínimid, N-cyklohexylmaleínimid, N-benzylmaleínimid a N-fenylmaleínimid. Výhodne je používaný N-cyklohexylmaleínimid.

Pod vinylaromatickými monomérmi sa chápu aromatické monoméry s etylénovou nenasýtenosťou, ako je styrén, vinyltoluén, alfa-metylstyrén, 4-metylstyrén, 3-metylstyrén, 4-metoxystyrén, 4-etylstyrén, 3,4-dimetylstyrén, 3-terc.-butylstyrén, 2,4-di-chlorostyrén, 2,6-dichlorostyrén, 1-vinylnaftalén, 2-vinyl-pyridín a 4-vinylpyridín.

Pod diénovými monomérmi sa chápu diény zvolené zo súboru, zahrňujúceho lineárne a cyklické, konjugované i nekonjugované diény, ako je napríklad butadién, izoprén a 1,3-pentadién.

Pri (ko)polymerizácii vyššie popísaných monomérov inicializačný systém pozostáva z iniciátora a prípadne z ligandu, ktorý vedie ku konštante propagácie rovnej alebo vyššej $500 \text{ l.mól}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Ako iniciátor je možné použiť monofunkčný iniciátor všeobecného vzorca (I):



v ktorom

M označuje alkalický kov alebo kov alkalickéj zeminy a

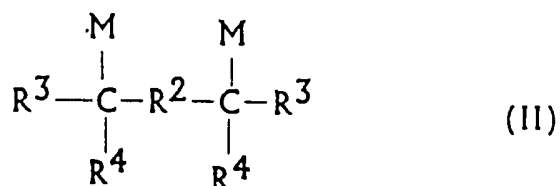
R¹ označuje

- alkylový zvyšok s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom, obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka alebo

- arylový zvyšok s jedným alebo viacerými cyklami, prípadne substituovaný alebo

- alkenylový zvyšok s 2 až 6 atómami uhlíka substituovaný arylom alebo alkylarylom alebo

- alkylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka a je substituovaný aspoň jednou fenylovou skupinou, alebo monofunkčný aniónový iniciátor (met)akrylátov zvolený zo súboru zahrňujúceho α -lítioizomaselnan a amidy kovov a/alebo nakoniec bifunkčný iniciátor všeobecného vzorca II:



v ktorom

M má význam definovaný vyššie a

R^2 predstavuje organický zvyšok, ktorý je bivalentný, alifatický, cykloalifatický, aromatický alebo obsahuje aspoň jednu cykloalifatickú alebo aromatickú skupinu a pritom R^2 môže obsahovať substituenty a

R^3 a R^4 predstavujú každý nezávisle organický zvyšok, ktorý je monovalentný, alifatický, cykloalifatický, aromatický alebo obsahuje aspoň jednu cykloalifatickú alebo aromatickú skupinu a pritom R^3 a R^4 môžu obsahovať substituenty.

Ako príklady monofunkčných iniciátorov všeobecného vzorca I je možné uviesť sek.-butyllítium, n-butyllítium, fluórfenyl- lítium, alfa-metylstyryllítium, 1,1-difenylhexyllítium (DHPLi), difenylmetyllítium alebo -sodík alebo -draslík a 1,1-difenyl -3-metyl-pentyllítium.

Ako príklad bifunkčných iniciátorov všeobecného vzorca II je možné uviesť 1,1,4,4-tetrafenyl-1,4-dilítiobután a 1,1,4,4- tetrafenyl-1,4-diizobután.

Je tiež možné používať dobre známe prekurzory bifunkčných iniciátorov, ako je napríklad naftalénlítium, naftalénsodík a naftaléndraslík a ich homológy.

Okrem toho a obzvlášť výhodne sa iniciátor tak, ako bol definovaný vyššie, asocuje s aspoň jedným ligandom, predstavovaným alkoholátom alkalického kovu všeobecného vzorca III alebo IV:



v ktorom

M^1 predstavuje alkalický kov,

R^5 je alkylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a má od 1 do 6 atómov uhlíka alebo arylalkylový zvyšok, v ktorom alkyl má od 1 do 6 atómov uhlíka a/alebo alkylarylový zvyšok, v ktorom alkyl má od 1 do 6 atómov uhlíka,

R^6 je alkenylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a má od 2 do 4 atómov uhlíka,

n je celé číslo 1, 2 alebo 3.

Ako príklady takýchto alkoholátov je možné uviesť tie, v ktorých zvyšok R^5 je zvyšok metyl, etyl, butyl alebo benzyl a výhodne je zvyšok metyl a R^6 je zvyšok etylén, propylén, butylén, izopropylén a výhodne predstavuje zvyšok etylén. M^1 je lítium, sodík alebo draslík a výhodne lítium.

Konkrétne príklady sú:

- $CH_3(OCH_2CH_2)OLi$
- $CH_3(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $CH_3(OCH_2CH_2)_3OLi$
- $nBu(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Et(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Li(OCH_2CH_2)_2OLi$
- $Li(OCH_2CH_2)_3OLi$.

Alkoholáty všeobecného vzorca III a IV sú pripravené napríklad reakciou buď $R^5(OR^6)_nOH$ alebo $H(OR^6)_nOH$ s ktoroukoľvek bázou, ktorej pK_A je vyššia ako pK_A dvojice $R^5(OR^6)_nOM^1/R^5(OR^6)_nOH$ alebo dvojice $M^1(OR^6)_nOM^1/H(OR^6)_nOH$. Alkoholáty lítia teda môžu byť pripravené reakciou s kovovým lítiom alebo reakciou s organokovovou zlúčeninou lítia v polárnom alebo apolárnom rozpúšťadle.

Molárny pomer ligandu všeobecného vzorca III alebo IV k iniciátoru v iniciačnom systéme tak, ako bol definovaný vyššie, sa môže meniť v širokých medziach. Množstvo ligandu III alebo IV musí byť dostatočné na to, aby dovolilo vytvorenie komplexu s aktívnym centrom polymerizácie a takto ho stabilizovať. Množstvo ligandu III alebo IV je závislé od zvoleného iniciátora a monomérov určených na (ko)polymerizáciu. Molárny pomer ligandu III alebo IV k iniciátoru je všeobecne v rozmedzí od 1 do 50. Najlepšie výsledky sa získajú, ak je tento pomer výhodne v rozmedzí od 1 do 10.

Monomér alebo monoméry môžu byť v roztoku v aspoň jednom aprotickom polárnom alebo apolárnom rozpúšťadle, ktoré je zvolené zo súboru zahrňujúceho aromatické rozpúšťadlá ako benzén, toluén a etylbenzén a rozpúšťadlá ako tetrahydrofurán, diglym, tetraglym, ortoterfenyl, bifenyl, dekalín, tetralín alebo dimetylformamid. Iniciátor a asociovaný ligand sú v roztoku v rozpúšťadle toho istého typu.

Pri spôsobe podľa predkladaného vynálezu je teplota T_0 zvolená tak, že sa berú do úvahy takmer adiabatické podmienky a požadovaná konečná teplota. T_0 môže byť zvolené v rozmedzí od $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodne od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Koncentrácia iniciátora v kombinovanom toku pri spôsobe podľa vynálezu je všeobecne v rozmedzí od 10^{-4} do 10^{-1} mol/l a koncentrácia monoméru alebo monomérov môže byť výhodne od 10 do 100 % hmotnostných, výhodne od 30 % do 70 % hmotnostných.

V predkladanom opise vynálezu sa výrazom "doba polymerizácie" rozumie doba trvania polymerizácie, u ktorej sa predpokladá, že začína v okamihu,

kedy toky F_m a F_a sú injektované do mikromiešača a končia v okamihu, kedy už nie je pozorovaná prakticky žiadna exotermia, pochádzajúca od reakcie polymerizácie. Táto doba polymerizácie môže byť ľahko určená spôsobom dobre známym zo znalosti konštanty propagácie a reakčných podmienok (napríklad koncentrácia iniciátora a teplota).

Podľa vynálezu je možné používať ktorýkoľvek mikromiešač, ktorý dovoľuje veľmi krátku dobu pobytu látok a nevyhnutne dobu pobytu nižšiu ako je doba polymerizácie, napríklad mikromiešač cyklónového typu (alebo s tangenciálnymi vstrekmí) a/alebo mikromiešač s impaktnými vstrekmí, napríklad mikromiešač používaný v polymerizácii RIM (Reaction Injection Molding).

Ako polymerizačný reaktor je možné používať valcový reaktor, kontinuálny reaktor s miešaním, tenkovrstvový reaktor, rozprašovaciu vežu, odplyňovací extrudér alebo iné zariadenie, v ktorom prebieha odplyňovanie. Ak je reaktor typu rozprašovacej veže, odplyňovacieho extrudéra alebo iného zariadenia, v ktorom prebieha odplyňovanie, polymér sa získava elimináciou prchavých zložiek predstavovaných rozpúšťadlami a reziduálnymi monomérmi priamo v reaktore.

Ako už bolo uvedené vyššie, za podmienok podľa vynálezu je polymerizácia ultrarýchla. Odvádzanie tepla je teda problematické. Kvôli jeho uľahčeniu je možné používať ktorýkoľvek reaktor dovoľujúci reguláciu teploty polymerizácie použitím latentného tepla odparovania prchavých látok prítomných v reakčnom prostredí.

Okrem toho sa všeobecne udržiava konštantný pomer toku monoméru alebo monomérov a toku iniciátora ktorýmkoľvek vhodným spôsobom, napríklad pomocou piestových alebo membránových čerpadiel doplnených systémom na tlmenie pulzácie a viazaných medzi sebou, aby bola zaručená rovnaká fáza pulzov a/alebo pomocou použitia prostriedkov riadenia prietoku, ako sú regulačné ventily.

Ako bolo uvedené vyššie, (ko)polymerizácia sa vykonáva za adiabatických podmienok, čo je výhodné, lebo nie je potrebné v priebehu polymerizácie dodávať energiu. Okrem toho, pretože konečná teplota je

vyššia, je jednoduchšie zbaviť získaný roztok (ko)polyméru plynov a nižšia viskozita roztoku zjednodušuje manipuláciu alebo transport. Navyše rýchlosť procesu dovoľuje zvýšenú produktivitu.

Predkladaný vynález tiež dovoľuje prípravu blokových kopolymérov: prvý polymérový blok je pripravený tak, ako je popísané vyššie; je to živý (living) polymérový blok; do druhého mikromiešača, ktorý je umiestnený pred polymerizačným reaktorom, sa injektuje tok druhého monoméru, pričom už vytvorený živý polymér hrá úlohu makroiniciátora pre polymerizáciu druhého monoméru a v prípade potreby sa potom do tretieho mikromiešača injektuje tok tretieho monoméru a už vytvorený dvojsekvencný živý kopolymér hrá úlohu makroiniciátora polymerizácie tohto tretieho monoméru.

Na prípravu blokového polyméru je tiež možné ako iniciátor používať živý polymér, pripravený nezávisle od popisovaného procesu napríklad z (met)akrylových, vinylaromatických alebo diénových konjugovaných monomérov a vstrekať ho do prvého mikromiešača namiesto iniciačného systému zmieneného vyššie.

Aby sa zo živých (ko)polymérov získali požadované (ko)polyméry, sú živé (ko)polyméry deaktivované reakciou so zdrojom protónov, ktorým je obzvlášť alkohol, voda alebo protónová kyselina a prípadne sa vykoná transesterifikácia alebo hydrolýza v kyslom prostredí získaného (ko)polyméru.

(Ko)polyméry podľa vynálezu, ktoré sa získajú postupom podľa vynálezu, majú v polymerizačnom prostredí koncentráciu vyššiu alebo rovnú 10 % hmotnostných; majú číselný stred molekulovej hmotnosti všeobecne v rozmedzí od 5 000 do 500 000 a polydisperzitu nižšiu ako 3.

V prípade, kedy monomér je metylmetakrylát, má získaný polymetylmetakrylát všeobecne syndiotakticitu väčšiu ako 65 %.

Príklady vyhotovenia vynálezu

Príklad 1 (porovnávací)

Použité polymerizačné zariadenie je znázornené na obr. 1; roztok iniciačného systému je pripravený v nádobe C1 a roztok monoméru v nádobe C2. Každý z oboch tokov je vedený do jedného z výmenníkov E, v ktorom je jeho teplota upravená na východiskovú teplotu T_0 ; obidva toky sú potom vedené do miešača M, ktorý je v tomto príklade statickým miešačom, aký bol popísaný v japonskej prihláške vynálezu JP 60-56910 a potom do polymerizačného reaktora R, ktorý je bežným valcovým reaktorom.

Používaný metylmetakrylát (MMA) je purifikovaný priechodom cez molekulárne sito a potom cez kysličník hlinitý; používaný toluén je čistený priechodom cez molekulárne sito.

V nádobe C1 sa pripraví toluénový roztok iniciačného systému DPHLi/CH₃OCH₂CH₂OLi v molárnom pomere 1/10 s $1,7 \times 10^{-2}$ mól/l DPHLi. V nádobe C2 sa uchováva roztok MMA v toluéne s koncentráciou 312,5 g/l. Cieľová koncentrácia MMA v roztoku polyméru je 21 % hmotnostných. Tok roztoku MMA s veľkosťou 4 l/h a tok iniciačného systému s veľkosťou 2 l/h sa ochladí na teplotu -40 °C pomocou výmenníkov E a potom sa zmieša priechodom statickým miešačom M. Roztoky sú privádzané do miešača pomocou piestových púmp vyvíjajúcich tlak 300 barov a umiestnených pred miešačom. Vyhotovenie týchto púmp nedovoľuje konštantný pomer tokov.

Doba pobytu v statickom miešači je 1,6 s a doba polymerizácie je 0,5 s.

Získaný roztok polymérov sa zhromažďuje v nádobe C3, kde je dezaktivovaný pridaním roztoku MeOH/kyselina octová. Konverzný pomer, určený meraním obsahu reziduálneho monoméru chromatografiou v plynnej fáze je väčší ako 99 %.

Charakteristiky syntetizované PMMA sú:

$$\overline{M}_n = 58\,000$$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,9$$

konštanta propagácie k_p ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) je zhruba $9,22 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Použitie statického miešača nie je prispôsobené tomuto spôsobu polymerizácie a vedie k príprave polyméru s vysokou polydisperzitou. Reakčné podmienky vedú k dobe miešania väčšej ako je doba polymerizácie.

Príklad 2 (porovnávací)

Vykonáva sa polymerizácia spôsobom, ktorý je popísaný v príklade 1, ale s tým rozdielom, že cieľová koncentrácia PMMA je 30 %, z čoho vychádza, že koncentrácia MMA v toku monoméru je 446 g MMA na liter a koncentrácia iniciátora v druhom toku je $2,4 \times 10^{-2}$ mólu DPHLi na liter.

V priebehu uvádzania reaktora do prevádzkových podmienok bol na výstupe púmp pozorovaný tlak vyšší ako 200 barov, čo uviedlo do činnosti systém chrániaci piestové pumpy. Polymerizácia sa zastavila. Neprítomnosť mechanizmu ovládajúceho molekulovú hmotnosť viedla k syntéze častí s veľkou hmotnosťou, čo vysoko zvýšilo viskozitu prostredia.

Zvýšenie pomeru pevnej látky zhoršilo zlú kontrolu polymerizácie, ktorá nemohla byť dosiahnutá. Statický miešač teda v týchto podmienkach nemožno použiť.

Príklad 3 (porovnávací)

Postupuje sa ako v príklade 2, s tým rozdielom, že počiatočná teplota T_0 je $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Doba pobytu v statickom miešači bola 1,6 s. Doba polymerizácie bola zhruba 0,45 s.

Konverzný pomer, meraný po polymerizácii je 98,7 %.

Charakteristiky syntetizovaného PMMA sú:

$$\overline{M}_n = 37\,000$$

$$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 7,2$$

konštanta propagácie k_p ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) je zhruba $25 \pm 5 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Postupovalo sa podľa príkladu 2, ale so zvýšením teploty, aby sa znížila výsledná viskozita, ktorá je veľmi závislá od teploty.

Bolo možné dosiahnuť polymerizáciu, ale nekonštantné toky spolu s dlhou dobou miešania viedli k veľmi vysokej polydisperzite.

Príklad 4 (porovnávací)

Postupuje sa podľa príkladu 1, s tým rozdielom, že piestové pumpy sú perfektne sfázované, aby boli dosiahnuté dokonale konštantné pomery tokov.

Charakteristiky syntetizovaného PMMA sú:

$$\overline{M}_n = 60\,000$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3,4$$

Skutočnosť, že bol udržiavaný konštantný pomer tokov, dovolila znížiť polydisperzitu, ktorá však zostáva stále príliš vysoká.

Príklady 5 až 12

Statický miešač z príkladu 1 bol nahradený mikromiešacím modulom, pozostávajúcim zo separátora toku, ktorý rozdeľuje tok (1) iniciačného systému a tok (2) MMA do dvoch tokov a takto vzniknuté štyri toky napájajú mikromiešač (3) s tangenciálnymi tokmi (cyklónového typu), pripojený na reaktor R tak, ako je znázornené na obr. 2.

Obr. 3 predstavuje priečny rez mikromiešačom z obr. 2. Vstupy 1 a 2 dovoľujú dodávanie toku iniciačného systému a monoméru do mikromiešača; k miešaniu dochádza v komore 3 mikromiešača a kombinovaný tok odchádza smerom k valcovitému reaktoru, ktorého rez je znázornený čiarkovane.

Na vykonávanie príkladov 5 až 11 bol použitý mikromiešač, ktorého komora má objem 0,3 ml a na vykonávanie príkladu 12 bol použitý mikromiešač, ktorého komora má objem 3 μ l.

Polymerizácia PMMA bola vykonávaná rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Používaním piestových púmp, ktoré boli spojené a pracovali vo fáze, sa udržiaval konštantný pomer monomér/ iniciačný systém. Polymerizácie vykonávané vo valcovitom reaktore za mikromiešačom boli adiabatické.

Údaje popisujúce spôsoby prípravy a vlastnosti syntetizovaného PMMA pre každý z príkladov 5 až 12 sú podávané v tabuľke 1 nižšie.

V týchto príkladoch je polymerizačná doba vyššia ako doba miešania, a tým sa získa polydisperzita nižšia ako 2,5 a nízky výstupný tlak púmp.

Porovnanie príkladov 2 a 5 ukazuje, že polymerizácia môže byť vykonávaná pri 30 % polyméru, pokiaľ pomery tokov sú konštantné a doba miešania je menšia ako doba polymerizácie.

Príklady 5 až 7 ukazujú, že i keď sa mení teplota polymerizácie, reakcia je dobre ovládateľná.

Je tiež možné uviesť, že pokiaľ je doba miešania veľmi malá, je veľmi malá i polydisperzita (príklad 12).

Naviac, dokonca i keď je konečná teplota veľmi vysoká (príklad 11), polymerácia je kvantitatívna a polydisperzita a molekulové hmotnosti sú dobre ovládané.

Tento spôsob teda dovoľuje pracovať pri inak nedosiahnuteľných teplotách polymerizácie a dosiahnuť zvýšený pomer pevnej látky.

Použitím iniciačného systému vedúceho k veľmi vysokej konštante propagácie (k_p), a teda vyššej ako je konštanta propagácie sekundárnych reakcií, ako je to v prípade tohto vynálezu, je možné dosiahnuť dobrú ovládateľnosť reakcie.

Tabuľka 1

Príklad	5	6	7	8	9	10	11	12
Molárny pomer ligand/iniciátor	5	5	5	5	5	4	5	5
Koncentrácia iniciátora v celkovom toku (I_0) $\times 10^3$ (mól/l)	8.86	8.86	10.4	10.4	8.86	8.86	17	8.61
Koncentrácia monomérov v celkovom toku (% hmotnostných)	30	30	35	35	30	30	40	20
Doba pobytu v mikromiešači (s)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.11	5×10^{-4}
Celkový tok (kg/h)	24	24	24	24	24	24	11	24
Doba polymerácie (s)	0.20 ± 0.05	0.2 ± 0.05	0.18 ± 0.05	0.18 ± 0.05	0.18 ± 0.05	0.30 ± 0.06	0.25 ± 0.05	0.25 ± 0.05
Východisková teplota polymerácie T_0 (°C)	-40	-29	-26	-20	-39	-21	-13	-21
Zistená konečná teplota polymerácie (°C)	59 ± 5	71 ± 5	88 ± 5	91 ± 5	62 ± 5	80 ± 5	96 ± 5	44 ± 5
M_n	41100	41600	38000	37400	41600	42200	36600	49900
M_w/M_n	1.65	2	1.84	2.02	1.82	2.44	2.24	1.48
Konverzia (%)	99.8	99.0	96.4	95.5	99.6	98.2	92.2	99.8
Tacticita (% syndiotaktických trojíc)	72	72	71	70	74	69	66	73

Príklad 13

Syntéza homopolymérov terc.-butylakrylátu

Postupuje sa ako v príklade 5 s nasledujúcimi rozdielmi: Metylmetakrylát je nahradený terc.-butylakrylátom. Koncentrácia iniciátora v celkovom toku je $4,5 \times 10^{-3}$ mól/l. Koncentrácia monoméru v celkovom toku je 15 % hmotnostných. Doba pobytu v mikromiešači je 0,1 s. Celkový tok je 12 kg/h. Východisková teplota polymerácie je -40°C . Konečná teplota polymerácie je $0^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Výsledky:

$$\overline{M}_n = 45\,200$$

polydisperzita = 1,45

konverzia = 99,8 %.

Príklad 14

Syntéza blokového kopolyméru terc.-butylpolyakrylát-

b - PMMA

Postupuje sa ako v príklade 5 s nasledujúcimi rozdielmi: Metylmetakrylát je nahradený terc.-butylakrylátom, avšak iniciátor použitý v tomto príklade je živý polymér terc.-butylakrylátu, získaný v príklade 13. Koncentrácia monoméru MMA v celkovom toku je 15 % hmotnostných. Východisková teplota polymerizácie je rovná konečnej teplote polymerizácie v príklade 13, t.j. 0°C . Konečná teplota polymerizácie je $51^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Výsledky:

$$\overline{M}_n = 71\,000$$

polydisperzita = 2,05

konverzia = 99,5 %.

Príklad 15

Syntéza blokového kopolyméru polybutadién-b PMMA

Postupuje sa rovnako ako v príklade 14, ale ako iniciátor sa používa živý polybutadién získaný nasledujúcim spôsobom:

Do 15 l vopred purifikovaného toluénu sa pri teplote 0°C pridá 70×10^{-3} mólov sek. -butyllítia a potom 1 350 g butadiénu. Nechá sa polymerizovať 24 hodín. Potom sa pridá 70×10^{-2} mólov metoxyetoxylátu lítnatého a 70×10^{-3} mólov difenyletylénu. Objaví sa červené zafarbenie. Po 15 minútach je pripravený roztok živého polybutadiénu (PBD), používaný ako iniciátor:

$$\overline{M}_n = 25\,000$$

(štandardný PBD); polydisperzita = 1,17.

Konečná teplota po polymerizácii bloku PMMA je $48^{\circ}\text{C} \pm 5$. Konverzný pomer je 99,6 %.

Výsledky pre kopolymér:

$$\overline{M}_n = 104\,000 \text{ (štandardný PMMA)}$$

polydisperzita = 1,96

Príklad 16

Postupuje sa ako v príklade 15, ale na prípravu polyméru makroiniciátora sa namiesto butadiénu použije zmes 50/50 hmotnostne butadiénu a styrénu.

Konečná teplota polymerizácie po vytvorení bloku PMMA je $46^{\circ}\text{C} \pm 5$. Konverzný pomer je 99,6 %. Makroiniciátor a konečný kopolymér sú charakterizované ako

GPC/štandardný PMMA - makroiniciátor: kopolymér BD - styrén:

$$\overline{M}_n = 35\,000$$

polydisperzita = 1,26.

Konečný kopolymér:

$$\overline{M}_n = 89\,000$$

polydisperzita = 2,55

Priemyselná využiteľnosť

Postup podľa vynálezu sa používa pre aniónovú kontinuálnu prípravu polymérov z (met)akrylátových monomérov.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob kontinuálnej prípravy (met)akrylových homopolymérov alebo kopolymérov z aspoň jedného (met)akrylového monoméru, spočívajúci v tom, že sa po dobu t_m mieša v mikromiešači tok F_m monoméru alebo monomérov ku (ko)-polymerizácii s tokom F_a iniciačného systému (ko)polymerizácie, pričom pomer tokov F_m a F_a sa udržiava konštantný, a tok F_r vzniknutý zmiešaním tokov F_m a F_a sa potom kontinuálne injektuje do (ko)polymerizačného reaktora, **vyznačujúci sa tým**, že zmes tokov F_m a F_a sa vytvára v mikromiešači, používa sa iniciačný systém vedúci ku konštante propagácie $k_p(t)$ väčšej alebo rovnej $500 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pri počiatočnej teplote T_0 a dobe zotrvania t_m v mikromiešači nižšej ako je doba (ko)polymerizácie a pri hmotnostnej koncentrácii monoméru alebo monomérov v toku F_r väčšej ako 10 %.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že počiatočná teplota T_0 je zvolená tak, aby polymerizácia prebiehala prakticky adiabaticky.

3. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 2, **vyznačujúci sa tým**, že aniónovo polymerizovateľný monomér alebo monoméry sú zvolené zo súboru zahrňujúceho metakrylové monoméry a monoméry akrylové, maleínimidové, vinylaromatické a diénové.

4. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým**, že ako iniciátor je použitý monofunkčný iniciátor všeobecného vzorca I:



v ktorom

M označuje alkalický kov alebo kov alkalickéj zeminy a

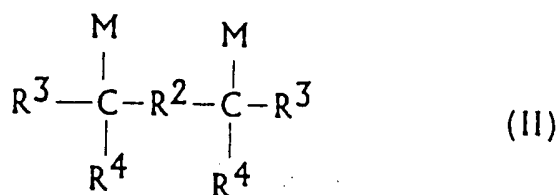
R^1 označuje

- alkylový zvyšok s lineárnym alebo rozvetveným reťazcom, obsahujúci 2 až 6 atómov uhlíka alebo

- arylový zvyšok s jedným alebo viacerými cyklami, prípadne substituovaný alebo

- alkenylový zvyšok s 2 až 6 atómami uhlíka substituovaný arylom alebo alkylarylom alebo

- alkylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka a je substituovaný aspoň jednou fenylovou skupinou, alebo monofunkčný aniónový iniciátor (met)akrylátov zvolený zo súboru zahrňujúceho α -lítioizomaselnan a amidy kovov a/alebo nakoniec bifunkčný iniciátor všeobecného vzorca II:



v ktorom

M má význam definovaný vyššie a

R^2 predstavuje organický zvyšok, ktorý je bivalentný, alifatický, cykloalifatický, aromatický alebo obsahuje aspoň jednu cykloalifatickú alebo aromatickú skupinu a pritom R^2 môže obsahovať substituenty a

R^3 a R^4 predstavujú každý nezávisle organický zvyšok, ktorý je monovalentný, alifatický, cykloalifatický, aromatický alebo obsahuje aspoň jednu cykloalifatickú alebo aromatickú skupinu a pritom R^3 a R^4 môžu obsahovať substituenty.

5. Spôsob podľa nároku 3, **vyznačujúci sa tým**, že iniciátor je asociovaný s aspoň jedným ligandom, predstavovaným alkoholátom alkalického kovu všeobecného vzorca III alebo IV:



v ktorom

M^1 predstavuje alkalický kov,

R^5 je alkylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a má od 1 do 6 atómov uhlíka alebo arylalkylový zvyšok, v ktorom alkyl má od 1 do 6 atómov uhlíka a/alebo alkylarylový zvyšok, v ktorom alkyl má od 1 do 6 atómov uhlíka,

R^6 je alkenylový zvyšok, ktorý je lineárny alebo rozvetvený a má od 2 do 4 atómov uhlíka,

n je celé číslo 1, 2 alebo 3.

6. Spôsob podľa nároku 5, **vyznačujúci sa tým**, že molárny pomer ligand/iniciátor je v rozmedzí od 1 do 50, výhodne od 1 do 10.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, **vyznačujúci sa tým**, že východisková teplota T_0 je v rozmedzí od -100°C do $+100^\circ\text{C}$, výhodne od -70°C do $+20^\circ\text{C}$.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7, **vyznačujúci sa tým**, že koncentrácia iniciátora v celkovom toku je v rozmedzí od 10^{-4} do 10^{-1} mól/l.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, **vyznačujúci sa tým**, že koncentrácia monoméru v celkovom toku je v rozmedzí od 10 do 100 % hmotnostných, výhodne od 30 % do 70 % hmotnostných.

10. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9, **vyznačujúci sa tým**, že rozpúšťadlo alebo zmes rozpúšťadiel monoméru alebo monomérov a iniciačného systému sú aprotické polárne alebo nepolárne rozpúšťadlá

zvolené zo súboru zahrňujúceho rozpúšťadlá aromatické ako je benzén, toluén a etylbenzén a ďalej rozpúšťadlá ako tetrahydrofurán, diglym, tetraglym, ortoterfenyl, bifenyl, dekalín, tetralín alebo dimetylformamid a ich zmesi.

11. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, **vyznačujúci sa tým**, že tok F_m obsahuje monomér alebo monoméry v čistom stave.

12. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, **vyznačujúci sa tým**, že ako mikromiešač je používaný mikromiešač cyklónového typu alebo mikromiešač s tangenciálnymi vstrekmi a/alebo mikromiešač s impaktnými vstrekmi.

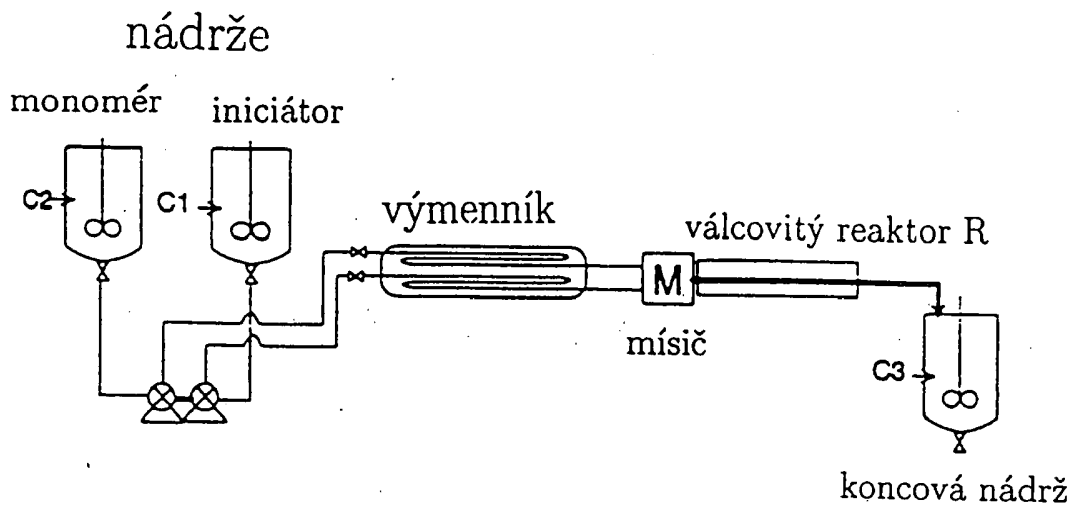
13. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12, **vyznačujúci sa tým**, že ako polymerizačný reaktor je používaný valcovitý reaktor, kontinuálny reaktor s miešacím zariadením, tenkovrstvový reaktor, rozprašovacia veža alebo odplyňovací extrudér.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13 na prípravu blokového polyméru, **vyznačujúci sa tým**, že do druhého mikromiešača sa injektuje tok druhého monoméru, pričom už vytvorený živý polymér hrá úlohu makroiniciátora pre polymerizáciu uvedeného druhého monoméru a v prípade potreby sa potom do tretieho mikromiešača injektuje tok tretieho monoméru a už vytvorený dvojsekvenčný živý kopolymér hrá úlohu makroiniciátora polymerizácie uvedeného tretieho monoméru.

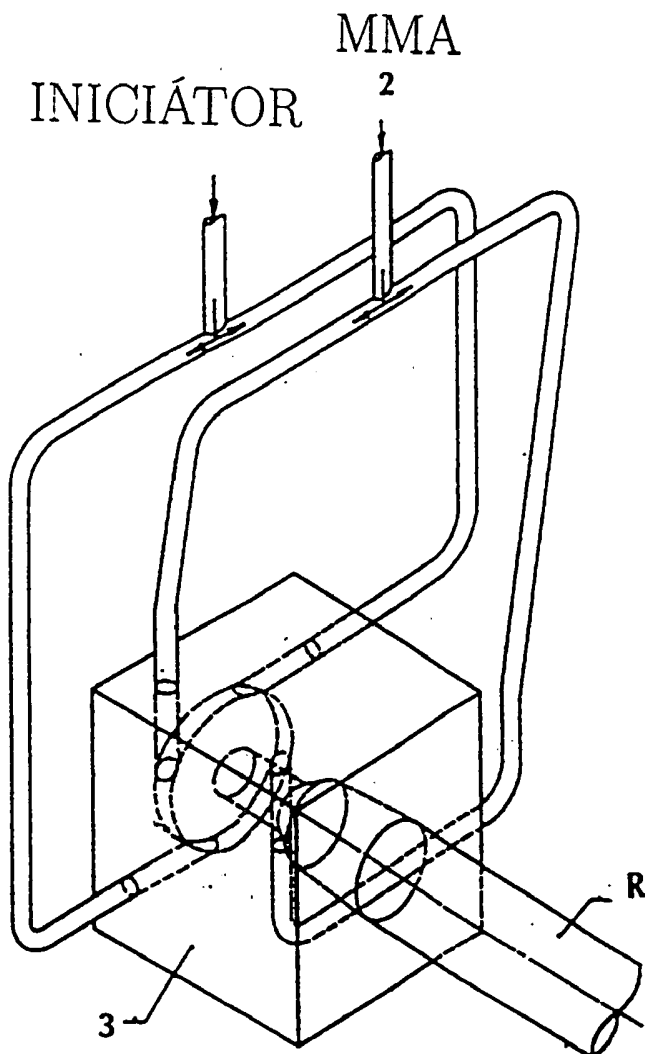
15. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, **vyznačujúci sa tým**, že do mikromiešača je ako iniciátor injektovaný živý polymér získaný z (met)akrylového, vinylaromatického alebo konjugovaného diénového monoméru.

16. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 15, **vyznačujúci sa tým**, že získaný (ko)polymér je deaktivovaný reakciou so zdrojom protónov, ktorým je hlavne alkohol, voda alebo protónová kyselina a prípadne sa vykoná transesterifikácia alebo hydrolýza v kyslom prostredí získaného (ko)polyméru.

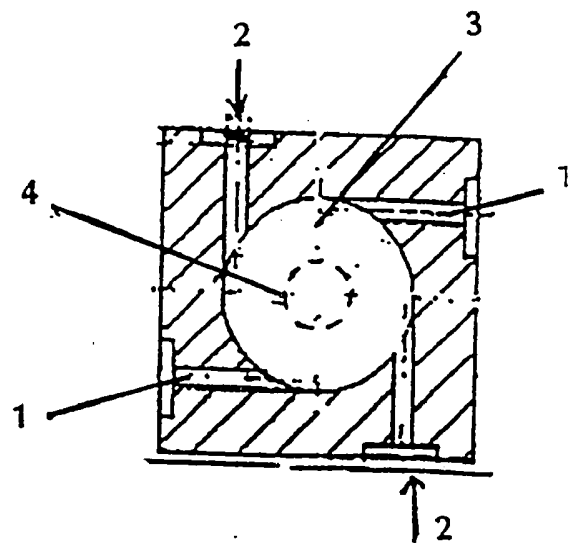
17. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 16, **vyznačujúci sa tým**, že použitý monomér je metylmetakrylát, vedúci k polymetylmetakrylátu ktorý má syndiotakticitu vyššiu ako 65 %.



OBR. 1



OBR. 2



OBR. 3