



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 293

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 24 08 83

(21) PV 6154-83

(32)(31)(33) 30 08 82 (WP C 08 F/242 863-0),

Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 F 4/48,

C 08 F 36/04

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 01 05 87

(75)  
Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER dipl.chem., HALLE-NEUSTADT,  
ANTONOVÁ ELISABETH dr., SCHKOPAU,  
SCHULZ HANS-PETER, HALLE-NEUSTADT (DDR)

(54)

Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů  
polymerace

Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace obsahujících lithium reakcí divinylbenzenu s alkylmonolithiovou sloučeninou v uhlovodíkových rozpouštědlech. Technická směs divinylbenzenu reaguje s alkylmonolithiovou sloučeninou popřípadě v přítomnosti terciálního aminu.

Vynález se týká způsobu přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace obsahujících lithium reakcí divinylbenzenu s alkyllithiovou sloučeninou v uhlovodíkových rozpouštědlech.

Z NSR-DOS 2 427 955 je známo, že polyfunkční polymerační iniciátor obsahující lithium se dají připravovat reakcí o-, m- nebo p- divinylbenzenu s monolithiovými alkyly, zejména butyllithiem v inertních organických rozpouštědlech.

Vícefunkční rozpustné alkaloorganokovové iniciátory jsou nutné pro syntézu hvězdicovitě rozvětvených polymerů a pro přípravu polymerů s koncovými funkčními skupinami s funkcionalitou větší než 2. Podle výše uvedeného DOS musí probíhat reakce divinylbenzenu s organoalkalokovovou sloučeninou ve velkém zředění. Takto vzniklé polyfunkční organoalkalokové sloučeniny jsou více nebo méně silně rozvětveny, popřípadě do sebe zesítovány a vytvářejí mikrogely. Mohou vzniknout i z části nebo zcela intermolekulárně zesítěné produkty. Tyto makrogely jsou nerozpustné a proto jen podmíněně použitelné jako iniciátory pro aniontové polymerace.

Rozpustné mikrogelově zesítované produkty se dají získat podle NSR-DOS 2 427 955 jen tehdy, pokud je koncentrace divinylbenzenu v reakční směsi pod 2,5 hmot. %, přičemž i při tomto koncentračním rozsahu je rozpustnost iniciátorů funkcí molárního poměru divinylbenzenu k monolithiové sloučenině, který má být 0,5 : 1 až 20 : 1.

Čím je větší molární poměr divinylbenzenu k nízkomolekulární organoalkalokovové sloučenině, tím musí být nižší koncentrace divinylbenzenu v reakční směsi, neboť se stoupajícím molárním poměrem stoupá počet vazeb mezi alkalickým

kovem a uhlíkem na molekulu reakčního produktu, jehož molekulová hmotnost a stupeň zesíťování se zvyšují.

Proč představuje molární poměr divinylbenzenu k monoalkalokovové sloučenině 0,5 : 1 spodní hranici. Horní hranice je určována koncentrací divinylbenzenu v reakční směsi. Nad určitým hraničním poměrem dochází za určité koncentrace zčásti nebo zcela k intermolekulárnímu zesíťování za tvorby nerozpustných makrogelů. Horní hranice molárního poměru leží například u 2,5 % roztoku při 2 : 1 a 1,25 % roztoku u 6,7 : 1.

Způsob podle známého stavu techniky má následující nevýhody, pro které není vhodný pro syntézu iniciátorů aniontové polymerace monomerů na nízkomolekulární telechelické polymery:

- jelikož je třeba nízkou koncentrací divinylbenzenu získávají se rovněž jen nízkokonzentrované roztoky iniciátoru,
- pro syntézu polyfunkčních organoalkalokovových iniciátorů je třeba v každém případě přebytek divinylbenzenu na monoalkalokovovou sloučeninu, takže všechny iniciátory jsou více nebo méně zesíťované, což silně omezuje jejich rozpustnost v uhlovodíkových rozpouštědlech,
- iniciátory mají sami relativně vysokou molekulovou hmotnost, např. 2800, 265000 a 320000, takže je nelze použít pro syntézu nízkomolekulárních polymerů.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace obsahujících lithium reakcí divinylbenzenu s alkylmonolithiovou sloučeninou v uhlovodíkových rozpouštědlech, který spočívá v tom, že se nechá zreagovat roztok technické směsi divinylbenzenů, skládající se z 10 až 70 hmot. % divinylbenzenu, 80 až 30 hmot. % etylstyrenu a asi 10 % hmot. dietylbenezenu, s alkylmonolithiovou sloučeninou, v uhlovodíkových rozpouštědlech, v průběhu 15 až 60 minut, za teploty 268 K až 303 K, popřípadě v přítomnosti terciárního aminu, přičemž molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenové směsi k alkyl-lithiu činí 1,1 : 1 až 2 : 1 a molární poměr lithia k terciárnímu aminu činí 1 : 1 až 1 : 1,5.

Jako alkyllithiovou sloučeninu lze s výhodou použít sekundární, iso- nebo n- butyllithium. Jako uhlovodíkové rozpouštědlo lze s výhodou použít benzen nebo toluen. Jako terc.amin lze s výhodou použít triethylamin, dimethyl-anilin nebo jejich směsi.

Způsobem podle vynálezu se získají jak při nízkých tak při vysokých koncentracích divinylbenzenu rozpustné nízkomolekulární polyfunkční organolithiové sloučeniny. Stupeň metalace iniciátorů je v závislosti na molárním poměru vinylových skupin k alkyllithiové sloučenině 2 až 4,5. Iniciátory podle vynálezu jsou lineární nezesíťované a nízkomolekulární organolithiové sloučeniny.

Odpadá tak nákladné oddělování izomerů divinylbenzenu z technických směsí divinylbenzenů a lze ho přímo použít k syntéze aniontových rozpustných polyfunkčních lithiových iniciátorů, přičemž rozpustnost iniciátorů není funkcí koncentrace divinylbenzenů.

S výhodou se používají směsi divinylbenzenů, které vznikají při alkylní benzenů a obsahují cca 50 až 70 hmot. % divinylbenzenu, 20 až 40 hmot. % etylstyrenu a asi 10 hmot. % dietylnbenzenu.

#### Příklad 1

V sulfonační baňce o obsahu 750 ml, opatřené míchadlem, teploměrem, kapací nálevkou a přívodem argonu, se umístilo 40 mmol sekundárního butyllithia v 80 ml benzenu a 6 ml triethylaminu. K tomu se přidávalo za míchání při 278 K postupně 7,03 g technické směsi divinylbenzenu, která se skládala z 57,2 hmot. % divinylbenzenu, 33 hmot. % etylstyrenu a 9,8 hmot. % dietylnbenzenu, rozpuštěné ve 40 ml benzenu. Tato směs se přikapávala v průběhu 15 minut z kapací nálevky. Potom se směs v baňce míchala při 278 K ještě 2 h. Vytvořil se tma-vočervený čirý roztok, který byl k stanovení stupně metalace

funkcionalizován 44 mmol etylenoxidu. Po hydrolyze vodou, odstranění vodní fáze a odstranění rozpouštědla na vakuové rotační odparce byl funkcionalizovaný iniciátor analyticky vyšetřen. Měl osmometricky stanovenou střední molekulovou hmotnost 920 a obsah hydroxylových skupin 7,8 %, z čehož lze vypočítat funkcionalitu 4,22.

#### Příklad 2

K 63 mmol iso-butyllithia, rozpuštěného ve 100 ml toluenu bylo přikapáváno 7,03 g technické směsi divinylbenzenu z příkladu 1, rozpuštěné ve 40 ml toluenu. Reakční doba byla 30 minut, teplota 298 K. Po ukončení reakce se funkcionalizovalo 76 mmol etylenoxidu a produkt se zpracoval jako v příkladu 1. Molární poměr vinylových skupin k butyllithiu byl 1,25 : 1, střední molekulová hmotnost funkcionalizovaného iniciátoru byla 450, obsah hydroxylových skupin 8,5 hmot. %, z čehož vyplývala funkcionalita 2,25.

#### Příklad 3

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, přičemž byla použita technická směs divinylbenzenu z 51,8 hmot. % divinylbenzenu, 30,7 hmot. % etylstyrenu a 17,5 hmot. % dietylbzenzen. Bylo použito 40 mmol n-butyllithia a 7,71 g této technické směsi. Osmózou v parní fázi byla stanovena střední molekulová hmotnost funkcionalizovaného iniciátoru 850. Obsah hydroxylových skupin byl 884 hmot. % a funkcionalita 4,42.

Předmět vynálezu

237 293

1. Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace obsahujících lithium reakcí divinylbenzenu s alkylmonolithiovou sloučeninou v uhlovodíkových rozpouštědlech, vyznačující se tím, že se nechá zreagovat roztok technické směsi divinylbenzenů skládající se z 10 až 70 hmotnostních % divinylbenzenu, 80 až 30 hmotnostních % etylstyrenu a asi 10 % hmotnostních diethylbenzenu, s alkylmonolithiovou sloučeninou v uhlovodíkových rozpouštědlech v průběhu 15 až 60 minut za teploty 268 K až 303 K, popřípadě v přítomnosti terciárního aminu, přičemž molární poměr vinylových skupin v divinylbenzenové směsi k alkylolithiu činí 1,1:1 až 2:1 a molární poměr lithia k terciárnímu aminu činí 1:1 až 1:1,5.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako alkyl-lithiová sloučenina použije sekundární, iso- nebo n- butyl-lithium.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se jako uhlovodíkové rozpouštědlo použije benzen nebo toluen.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako terc. amin použije triethylamin, dimetylanilin nebo jejich směsi.