



## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

# 1587 81

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 08 F 4/48

### MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

1) WP C 08 F/ 2201 05 (22) 01.04.80 (44) 02.02.83

---

- 1) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;
  - 2) ANTON, ELISABETH,DR. DIPL.-CHEM.;SCHOBELER, HELMUT,DIPL.-CHEM.;  
GRIEHL, VOLKER,DIPL.-CHEM.;DD;
  - 3) siehe (72)
  - 4) DR. HARRY SCHLIEF, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU
- 

- 4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MULTIFUNKTIONELLEN LITHIUMHALTIGEN  
POLYMERISATIONSINITIATOREN
- 

7) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen multifunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Metallierung von niedermolekularen lebenden Dilithiumoligodienen, die einen Polymerisationsgrad von 2-6 besitzen, in einem Benzol/Tetrahydrofuran-Gemisch mit einer benzolischen Lösung von sek. Butyllithium. Das Verfahren ermöglicht die Synthese von höherfunktionellen löslichen Polymerisationsinitiatoren, die zur Herstellung von niedermolekularen telechelischen Polymeren geeignet sind.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von multifunktionalen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen multifunktionalen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Metallierung von Dilithiumoligomeren konjugierter Diene mittels monofunktionaler lithiumorganischer Verbindungen, wobei anionische Polymerisationsinitiatoren resultieren, die zur Herstellung von telechelischen Polymeren mit hoher Funktionalität geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Synthese von telechelischen Polydienen mit einer Funktionalität größer 2 sind lösliche multifunktionelle lithiumhaltige Initiatoren erforderlich. Die bekannten multifunktionalen Initiatoren werden in einem 2- Stufenverfahren hergestellt, wobei in der ersten Stufe eine Monolithiumverbindung mit einem konjugierten Dien oder Monovinyllaromaten im Molverhältnis 1:2- 15 zu einer niedermolekularen, polymeren Monolithiumverbindung umgesetzt wird, die dann in der 2. Stufe mit einem Polyvinyllaromaten zur Multilithiumverbindung reagiert (US- PS 3 644 322, 3 787 510 und DE- OS 2 231 958). Diese Initiatoren weisen jedoch selbst hohe Molmassen auf und sind damit nicht zur Synthese von niedermolekularen Polymeren einsetzbar. Weiterhin ist die Funktionali-

tät der Multilithiuminitiatoren nur über die Anzahl der Vinylgruppen des Polyvinylaromaten steuerbar.

Die Metallierung von hochmolekularen, kautschukartigen Polydienen mit verschiedenen Metallierungsmitteln ist ebenfalls bekannt und stellt eine direkte Methode zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polymere bzw. zur Herstellung von Pfropfcopolymeren dar.

Die Reaktionsbedingungen der Metallierung von hochmolekularen Polymeren sind jedoch nicht auf die Metallierung von niedermolekularen Dienpolymeren, die an jedem Kettenende ein Lithiumatom enthalten, übertragbar, da die Reaktionsmischung während der Metallierung mit steigendem Metallierungsgrad geliert, so daß sie nicht als Initiator für die anionische Polymerisation von konjugierten Dienen zu telechelischen Polymeren geeignet ist. Übliche Metallierungsmittel für Polymere sind monofunktionelle lithiumorganische Verbindungen, wie n-Butyllithium und sek. Butyllithium, die leicht zugänglich und in Kohlenwasserstoffen herstellbar und löslich sind. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, da Ätherlösungen nicht bei Metallierungsreaktionen eingesetzt werden können, weil unter den Bedingungen, die zur Metallierung erforderlich sind, in erheblichem Maße Ätherspaltungen und damit Aktivitäts- bzw. Funktionalitätsverluste auftreten.

Aus der US- PS 3 851 000 geht jedoch hervor, daß n-Butyllithium bei der Metallierung von niedermolekularen, lebenden lithiumhaltigen Polymeren, wenig effektiv ist. Sek. Butyllithium ist zwar ein wirksameres Metallierungsmittel und es resultiert ein höherer Metallierungsgrad, jedoch sind alle Polymerlösungen, auch wenn polare Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran zur Solubilisierung zugesetzt werden, geliert, so daß ihre Weiterverwendung äußerst schwierig ist. Die Schwierigkeiten bei der Metallierung von niedermolekularen, lebenden dianionischen Polymeren (Gelierung der Lösungen; niedriger Metallierungsgrad) können nach der US- PS 3 851 000 durch Verwendung von Menthyllithium als Metallierungsmittel behoben werden. Menthyllithium soll einen

hohen Metallierungsgrad gewährleisten und die unerwünschte Gelierung vermeiden.

Die zur Metallierung eingesetzten Dilithiumpolydiene weisen aber immer noch eine Molmasse von über 2000 auf und stellen somit selbst schon telechelische Polymere dar, so daß sie nicht als Initiatoren für die Herstellung von endständig funktionellen Polymeren mit niedriger Molmasse geeignet sind.

Nach dem bekannten Stand der Technik ist es somit nicht möglich, lösliche niedermolekulare lebende Oligodiene mit einer mittleren Molmasse kleiner als 500 und einer Funktionalität größer 2 durch Metallierung von Dilithiumoligomeren konjugierter Diene mit Monolithiumorganoverbindungen herzustellen.

Durch die Metallierung von flüssigen Polydienen mit einer Molmasse über 2000 und anschließende Funktionalisierung der metallierten Polymeren ist es zwar möglich, reaktive niedermolekulare Polymere mit hoher Funktionalität herzustellen, jedoch ist ein Teil der funktionellen Gruppen statistisch über die Polymerkette verteilt, so daß durch Vernetzungsreaktionen keine einheitlichen regelmäßigen Netzwerke aufgebaut werden können. Dieses ist nur mit telechelischen Polymeren möglich, die alle funktionellen Gruppen als Endgruppen enthalten. Endständig funktionelle Polymere mit hoher Funktionalität können andererseits nur durch anionische Polymerisation mittels höherfunktioneller Alkalimetallinitiatoren erhalten werden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, lösliche niedermolekulare multifunktionelle Lithiumorganoverbindungen herzustellen, die als anionische Polymerisationsinitiatoren zur Herstellung von telechelischen Polymeren mit hoher Funktionalität geeignet sind. Die oben genannten Nachteile der bekannten Verfahren zu Metallierung höhermolekularer Dilithiumpolydiene sollen dabei vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung multifunktionaler lithiumhaltiger Polymerisationsinitiatoren durch Metallierung von Dilithiumoligomeren konjugierter Diene mittels leicht zugänglicher Monolithiumorganoverbindungen zu entwickeln, wobei die obigen Forderungen erfüllt wurden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zunächst ein Dilithiumoligodien durch Umsetzung von Lithium mit einem konjugierten Dien in Gegenwart eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs in einem Benzol/ Tetrahydrofuran-Gemisch herstellt und die erhaltene Lösung mit einer benzenischen Lösung von sek. Butyllithium metalliert.

Die zur Synthese des Oligomeren verwendeten Diene sind 1,3-konjugierte Diene, die 4- 12 Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten, wie beispielsweise Butadien- 1,3, Isopren oder 2,3-Dimethyl- 1,3- butadien.

Die anzuwendende Lithiummenge beträgt 0,5- 1,5g- Atome pro Mol Dien.

Die als Aktivatoren verwendeten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Naphthalin, Anthracen oder Diphenyl. Der Aktivator fördert die Adduktbildung und verzögert die Polymerisation des Diens. Seine Menge soll jedoch so gering wie möglich gehalten werden, da er bei der nachfolgenden Metallierung mit der Monolithiumorganoverbindung selbst metalliert werden kann. Beim vorliegenden Verfahren genügen 0,005- 0,125 Mol pro g- Atom Lithium.

Zur Herstellung der Dilithiumorganoverbindung wird ein Benzol/ Tetrahydrofuran- Gemisch verwendet. Die Lösungsmittelmenge ist nicht kritisch, jedoch werden zur Erzielung hoher Konzentrationen an Dilithiumverbindung bei gleichzeitiger Gewährleistung der Löslichkeit und zur Vermeidung des Einsatzes größerer Tetrahydrofuranmengen 5- 10 Mole Lösungsmittel pro Mol Dien angewendet. Das Tetrahydrofuran wird in Mengen von 5- 30, vorzugsweise 10- 20 Vol.-% eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt -30 bis +50°C, vorzugsweise +10 bis +30°C.

Die resultierenden Dilithiumdienyloligomeren enthalten 2- 6 Monomereinheiten pro Molekül und sind im Lösungsmittelgemisch vollständig löslich. Die Lösungen weisen eine Konzentration von 1,6- 2,6g- Atomen Lithium/ Liter auf.

Die Dilithiumdienyloligomer- Lösungen werden mit einer 1- 1,2 molaren Lösung von sek. Butyllithium, das durch Umsetzung von Lithium mit sek. Butylchlorid in Benzol bei 35- 40°C dargestellt wurde, metalliert.

Die Butyllithiummenge richtet sich nach dem gewünschten Metallierungsgrad, jedoch sind zur Gewinnung von telechelischen Polymeren tri- oder tetrafunktionelle Lithiuminitiatoren ausreichend, so daß 1 bzw. 2 Mol Butyllithium pro Mol Dilithiumdienyloligomer eingesetzt werden muß.

Zur Erhöhung der Reaktivität des sek. Butyllithium können tert. Amine, insbesondere Triethylamin, zugesetzt werden, wobei das Molverhältnis Gesamtlithium : Amin = 1:1- 1,5 ist.

Die Metallierungstemperatur liegt im Bereich von 45- 70°C. Vorteilhaft wird bei 50°C gearbeitet. Die Reaktionszeit ist eine Funktion der Temperatur, beträgt jedoch mindestens 3 Stunden. Bei 50°C wird bereits nach 3,5 Stunden ein vollständiger Metallierungseffekt erreicht.

Die metallierten Oligomerlösungen sind vollständig homogen, was bei Kenntnis des Standes der Technik nicht zu erwarten war.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß ein Verfahren zur Herstellung von löslichen, niedermolekularen multifunktionalen Lithiumorganoverbindungen bereitgestellt wird, wobei ein kommerziell zugängliches Metallierungsmittel verwendet werden kann und die Schwierigkeiten, die bei der Metallierung von Dilithiumpolydienen nach dem Stand der Technik auftreten, beseitigt sind.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden.

### Ausführungsbeispiel 1

6,3g Lithium in Form von Stücken, 7,68g Naphthalin, 270ml Benzol und 30ml Tetrahydrofuran werden in einen mit Argon gespülten Reaktionskolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstet ist, gefüllt. Aus dem Tropftrichter wird innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 123g Isopren in einem Gemisch von 135ml Benzol und 15ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die Temperatur wird bei +25°C gehalten.

Die resultierende Lösung wurde geteilt und die 1. Hälfte mit 40g Ethylenoxid funktionalisiert, anschließend mit Wasser hydrolysiert, zentrifugiert und das Oligomere im Vakuumrotationsverdampfer isoliert. Das Oligomere weist eine mittlere Molmasse  $M_n$  von 270 und einen OH- Gehalt von 12% auf, was einer Funktionalität von 1,9 entspricht.

Die 2. Hälfte des Dilithiumoligoisoprens wurde mit 0,456 Mol sek. Butyllithium (als 1,2 molare Lösung in Benzol) bei 50°C innerhalb von 3,5 Stunden metalliert. Die Funktionalität des metallierten Oligomeren wurde ebenfalls durch Funktionalisierung mit Ethylenoxid und Ermittlung des OH- Gehaltes und der Molmasse bestimmt. Die mittlere Molmasse betrug 270 und der OH- Gehalt 24%.

Daraus errechnet sich eine Funktionalität von 3,8 (theoretisch : 4).

### Ausführungsbeispiel 2

4,8g Naphthalin, 2,1g Lithium und ein Gemisch aus 80ml Benzol und 20ml Tetrahydrofuran werden im Reaktionskolben vorgelegt. Innerhalb von 2 Stunden werden 33g gasförmiges Butadien unter Rühren eingeleitet. Nach vollständiger Butadienzugabe wird noch 1 Stunde gerührt. Von der erhaltenen Lösung wurde ebenfalls eine Hälfte mit Ethylenoxid umgesetzt und das Oligomere wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Das Oligomere besitzt eine mittlere Molmasse  $M_n$  von 215, einen OH- Gehalt von 15% und eine Funktionalität von 1,9.

Die 2. Hälfte der Dilithiumoligobutadien- Lösung wird mit 0,075 Mol sek. Butyllithium (1,2 molare Lösung in Benzol) bei 50°C innerhalb von 3,5 Stunden metalliert und anschließend mit der zweifachen Menge Ethylenoxid in Bezug auf das Lithium umgesetzt.

Der OH- Gehalt des Oligomeren beträgt 22,13%, die mittlere Molmasse  $M_n = 215$  und die Funktionalität = 2,8 (theoretisch:3).

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von löslichen multifunktionellen Organolithiumpolymerisationsinitiatoren durch Metallierung von Dilithiumoligodienen mit einer Monolithiumverbindung, gekennzeichnet dadurch, daß man Dilithiumoligodiene, die einen Polymerisationsgrad von 2 bis 6 aufweisen, in einem Gemisch aus Benzol und Tetrahydrofuran, das 5 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Vol.-% Tetrahydrofuran enthält, mit einer benzolischen Lösung von sek. Butyllithium bei 45 bis 70°C, vorzugsweise bei 50°C, gegebenenfalls in Gegenwart von 1 bis 1,5 Mol Triethylamin pro g-Atom Lithium umsetzt.