



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231465

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 F 1/02
C 08 F 12/36

/22/ Přihlášeno 18 11 82

/21/ /PV 8245-82/

/32//31/33/ Právo přednosti od 23 11 81
/WP C 07 F/235 053/ Německá demokratická
republika

(40) Zveřejněno 15 03 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)

Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER dipl.-chem., HALLE-NEUSTADT, ANTONOVÁ ELISABETH dr.
dipl.-chem., SCHKOPAU, POPOV GEORGIJ dr. dipl.-chem., MERSEBURG,
HAHNELOVÁ HEIDE dr. dipl.-chem., HALLE-NEUSTADT /NDR/

(54) Způsob přípravy lithiových iniciátorů polymerace

Vynález se týká způsobu přípravy lithio-
vých iniciátorů polymerace polyfunkčního
typu reakcí meta- nebo para-divinylbenzenu
se sekundárním butyllithiem v uhlovodíkovém
rozpouštědle. Na roztok butyllithia se pů-
sobí roztokem divinylbenzenu v přítomnosti
terciárního aminu.

Vynález se týká způsobu přípravy lithiových iniciátorů polymerace polyfunkčního typu reakcí meta- nebo para-divinylbenzenu s monoalkyllithiovou sloučeninou zejména sekundárním butyllithiem, v uhlovodíkovém rozpouštědle.

Je známo, že se polyfunkční iniciátory polymerace obsahující lithium připravují reakcí ortho-, meta- nebo para-divinylbenzenu s alkylmonolithiem, zejména butyllithiem, v inertních organických rozpouštědlech.

Vícefunkční rozpustné organoalkalokovové iniciátory jsou vhodné pro syntézu hvězdicovitých polymerů a pro přípravu polymerů s koncovými funkčními skupinami s funkcionalitou větší než 2. Reakce divinylbenzenu s organoalkalokovovou sloučeninou se musí provádět ve velmi zředěném stavu. Polyfunkční alkalokovové sloučeniny, které při tom vznikají jsou více nebo méně silně rozvětvené, popřípadě do sebe zesíťované a představují mikrogel. Mohou vznikat i částečně nebo zcela intermolekulárně zesíťované produkty. Takovéto makrogely jsou nerozpustné a jsou jen omezeně použitelné jako iniciátory pro aniontovou polymeraci. Rozpustné mikrogelové zesíťované produkty se získají jen tehdy, pokud je koncentrace divinylbenzenu v reakční směsi menší než 2,5 hmotnostních %, přičemž i v tomto koncentračním rozmezí je rozpustnost iniciátorů funkcí molárního poměru divinylbenzenu k monolithiové sloučenině, který má být 0,5 : 1 až 20 : 1 /DOS 2 427 955/.

Čím větší je molární poměr divinylbenzenu k nízkomolekulární organoalkalokovové sloučenině, tím nižší musí být koncentrace divinylbenzenu v reakční směsi, neboť se stoupajícím molárním poměrem stoupá počet vazeb alkalického kovu s uhlovodíkovou částí v molekule reakčního produktu, jeho molární hmotnost, jakož i jeho stupeň zesíťování.

Z DOS 2 427 955 je známo připravovat iniciátor za molárních poměrů divinylbenzenu k alkalokovové sloučenině 0,66 : 1 až 1 : 1, což lze vypočíst z uváděných příkladů. Tím se získávají více nebo méně rozvětvené, popřípadě do sebe zesíťované produkty, které představují mikrogely nebo makrogely. Lineární sloučeniny se za těchto molárních poměrů nedají získat.

Rovněž reakční doba je podstatným faktorem při přípravě rozpustných vícefunkčních lithiových iniciátorů z divinylbenzenu. Podle časopisu Plaste und Kautschuk 26 /1979/ 5, str. 263-264 a patentu JA 80 06 652 vedou krátké reakční časy, tj. rychlé dávkování divinylbenzenu, k roztokům s gelovým podílem, tj. rovněž k zesíťovaným a polymerním produktům.

Při známém způsobu představuje molární poměr divinylbenzenu k monoalkalokovové sloučenině 0,5 : 1 spodní hranici. Horní hranice je určena koncentrací divinylbenzenu v reakční směsi. Nad určitou hranicí poměru nastává při určité koncentraci částečné nebo úplné intermolekulární zesíťování za tvorby nerozpustných makrogelů. Horní hranice molárního poměru je například u 2,5% roztoku 2 : 1 a při 1,25% roztoku 6,7 : 1.

Známy způsob má nevýhodu, způsobující, že není vhodný pro syntézu iniciátorů pro aniontovou polymeraci monomerů na nízkomolekulární telechelické polymery.

Požadovaná nízká koncentrace divinylbenzenu způsobuje vznik nízkokonzentrovaných roztoků iniciátorů. Pro syntézu polyfunkčních organoalkalokovových iniciátorů je třeba vždy přebytku divinylbenzenu k monoalkalokovové sloučenině, čímž jsou všechny iniciátory více nebo méně silně zesíťovány, což silně omezuje jejich rozpustnost v uhlovodíkových rozpouštědlech. Iniciátory mají relativně vysokou molekulovou hmotnost např. 2 800, 265 000 a 320 000, takže je nelze použít pro syntézu nízkomolekulárních polymerů.

Tyto nevýhody jsou odstraněny způsobem přípravy lithiových iniciátorů polymerace polyfunkčního typu reakcí meta- nebo para-divinylbenzenu se sekundárním butyllithiem v uhlovodíkovém rozpouštědle, který spočívá v tom, že se na roztok butyllithia v uhlovodíkovém rozpouštědle působí roztokem divinylbenzenu za molárního poměru divinylbenzenu k butyllithiu v poměru $n : n + 1$, přičemž n je číslo 2 až 6, po dobu 15 až 60 minut při teplotě 268 až

303 K, přičemž se reakce provádí v přítomnosti terciárního aminu a molární poměr lithia k terciárnímu aminu činí 1 : 1 až 1 : 1,5.

Jako uhlovodíkové rozpouštědlo lze s výhodou použít benzen nebo toluen. Jako terciární amin lze s výhodou použít triethylamin, dimetylanilin nebo jejich směs. Koncentrace divinylbenzenu není pro způsob podle vynálezu příliš podstatná. Jak při nízké, tak při vysoké koncentraci se získávají rozpustné polyfunkční organolithiové sloučeniny. Počet atomů lithia v polyfunkčních organolithiových sloučeninách je určen molárním poměrem divinylbenzenu k alkyllithiu a odpovídá hodnotě $n + 1$. Tím lze cílevědomě řídit funkcionalitu iniciátoru. Iniciátory podle vynálezu jsou lineární nezesíťované nízkomolekulární organolithiové sloučeniny.

Ve srovnání se známým stavem techniky je překvapující, že způsobem podle vynálezu bylo možno získat reakcí divinylbenzenu s alkylnololithiem polyfunkční, nízkomolekulární, lineární a nezesíťované iniciátory, nemající nevýhody známých iniciátorů.

P ř í k l a d 1

V 500 ml sulfonační baňce bylo předloženo 61,5 ml 0,98 molárního sekundárního butyllithia, rozpuštěného v benzenu, 4 ml triethylaminu, 4 ml dimetylanilinu a 50 ml benzenu. K této směsi se během 30 minut za míchání přidal při 298 K roztok 5,7 ml meta-divinylbenzenu v 20 ml benzenu z kapací nálevky. Po skončení jeho přidávání se směs ještě 2 hodiny míchala při uvedené teplotě. Získal se červeně zbarvený roztok iniciátoru, který byl pro stanovení stupně metalace funkcionalizován etylenoxidem.

Po hydrolyze reakčního produktu 30 ml vody se roztok odstředil a rozpouštědlo bylo odstraněno z organické fáze na vakuové rotační odparce při 323 K. U izolovaného divinylbenzenového oligomeru byla stanovena osmózou v parní fázi v benzenu molekulová hmotnost. Obsah hydroxylových skupin byl stanoven acidometrickou titrací. Produkt měl střední molekulovou hmotnost 510 a obsah hydroxylových skupin byl 9,87 %, což odpovídá funkcionalitě 2,96.

P ř í k l a d 2

Ke směsi 20 ml 1,4 molárního roztoku sekundárního butyllithia v benzenu /28 mmol/, 5 ml triethylaminu a 30 ml benzenu se přikapávalo během 15 minut při teplotě 278 K za míchání 21 mmol meta-divinylbenzenu, rozpuštěného v 20 ml benzenu. Potom se směs míchala ještě 2 hodiny při 278 K. Homogenní reakční roztok byl dále zpracován jako v příkladu 1. Izolovaný produkt měl střední molekulovou hmotnost 750 a obsah hydroxylových skupin 9,52 %. Z toho se vypočetla funkcionalita 4,2.

P ř í k l a d 3

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že se namísto meta-divinylbenzenu použil para-divinylbenzen. Molekulová hmotnost hydroxylovaného produktu stanovená osmometrií v parní fázi, činila 550 a z obsahu hydroxylových skupin 9,58 % byla vypočtena funkcionalita 3,1.

P ř í k l a d 4

Příklad 1 byl opakován s tím rozdílem, že místo benzenu bylo použito stejné objemové množství hexanu, což nemělo vliv na parametry výsledného iniciátoru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy lithiových iniciátorů polymerace polyfunkčního typu reakcí meta- nebo para-divinylbenzenu se sekundárním butyllithiem v uhlovodíkovém rozpouštědle, vyznačený tím,

že se na roztok butyllithia v uhlovodíkovém rozpouštědle, působí roztokem divinylbenzenu za molárního poměru divinylbenzenu k butyllithiu v poměru $n : n + 1$, přičemž n je číslo 2 až 6, po dobu 15 až 60 minut při teplotě 268 až 303 K, přičemž se reakce provádí v přítomnosti terciárního amínu a molární poměr lithia k terciárnímu amínu činí 1 : 1 až 1 : 1,5.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako uhlovodíkové rozpouštědlo použije benzen nebo toluen.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se jako terciární amin použije trietylamin, dimetylanilin nebo jejich směs.