

# POPIS VYNÁLEZU K AŮTORSKÉMU ŌSVĚDČENÍ

**261968**  
(11) (B1)



ŮNAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 27 12 86  
(21) (PV 9914-86.Q)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 F 4/48

(75)  
Autor vynálezu

PLESKA ALEXANDER ing., RAKOVNÍK, REISS JIŘÍ ing. CSc.,  
ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou, SUFČÁK MILOSLAV ing.,  
PRAHA, JANKO JAROMÍR ing., KRALUPY nad Vltavou,  
KUCHYNKA PETR ing., PRAHA

## (54) Způsob snížení samozápalnosti organolithného iniciátoru polymerace

1

2

Podstatného snížení samozápalnosti organolithného iniciátoru polymerace na bázi monomerního aduktu dvou atomů lithia na konjugovaný dien v etherickém rozpouštědle ve styku se vzduchem se dosáhne následujícím způsobem. V jednom hmotnostním dílu iniciátoru se rozpustí alespoň 0,01 hmotnostního dílu: uhlovodíkového oleje s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 200 °C a/nebo homopolymeru a/nebo kopolymeru konjugovaného dienu a/nebo vlnylaromatického uhlovodíku s molární hmotností vyšší než 1 kg · mol<sup>-1</sup>. Přimísený olej nebo polymer, který se rozpustí v etherickém rozpouštědle, zůstává po vytěknání rozpouštědla v organokovu. Tam zpomaluje oxidaci a vytváří na oxidovaném povrchu ochrannou vrstvičku. Ochranný prostředek lze přimísit jak do reakční násady při přípravě iniciátoru, tak i do iniciátoru izolovaného od přebytku lithia. Účinek ochranného prostředku vzrůstá s jeho množstvím přimíseným k iniciátoru až do poměru, kdy je samozápalnost zcela potlačena.

Katalyzovanou adicí lithia na konjugovaný dien lze v etherickém rozpouštědle připravit monomerní dilithiový adukt (čs. autorské osvědčení 229 066), jenž může být použit jako iniciátor aniontové polymerace dienových monomerů při syntéze umělých kaučuků. Za katalýzy naftalenu lze takto z butadienu připravit dilithiobuten nebo z isoprenu dilithioisopenten. Mimořádně vysoká reaktivita těchto organoalkalimetalických sloučenin, cenná při jejich syntetických aplikacích, je vlastností nepříznivou z hlediska požárně bezpečnostního. Dilithiové adukty dienů se mohou, zejména po ztrátě rozpouštědla vytěkáním nebo sorpcí do porézních materiálů, na vzduchu samovolně vznítit v důsledku přehřátí reakčním teplem oxidace.

Pyroforičnost iniciátoru na bázi dilithiových aduktů dienů lze do jisté míry potlačit výběrem etherického rozpouštědla s vysokou teplotou samovznícení. S výhodou lze použít methyl-terc.butylether, u něhož teplota samovznícení je vyšší než 415 °C.

Podstatného snížení samozápalnosti organolithného iniciátoru polymerace na bázi monomerního aduktu dvou atomů lithia na konjugovaný dien v etherickém rozpouštědle ve styku se vzduchem se dosáhne podle vynálezu tak, že se v jednom hmotnostním dílu iniciátoru rozpustí alespoň 0,01 hmotnostního dílu uhlovodíkového oleje s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 200 °C a/nebo homopolymeru a/nebo kopolymeru konjugovaného dienu a/nebo vinylaromatického uhlovodíku s molární hmotností vyšší než 1 kg · mol<sup>-1</sup>.

Přímíšený olej nebo polymer se rozpustí v etherickém rozpouštědle a při expozici vzduchu zůstává po vytěkání rozpouštědla v organokovu, zpomaluje oxidaci a vytváří na oxidovaném povrchu ochrannou vrstvičku. Ochranný prostředek lze přimísit jak do reakční násady při přípravě iniciátoru, tak i do iniciátoru izolovaného od přebytku lithia.

Účinek ochranného prostředku podle vynálezu vzrůstá s jeho množstvím přimíšeným k iniciátoru až do poměru, kdy je samozápalnost zcela potlačena. Horní hranice

množství ochranného prostředku přimíšeného k iniciátoru není určena účinkem na snížení samozápalnosti, ale praktickými a ekonomickými důvody. Rovněž tak molární hmotnost použitého polymeru je shora omezena praktickými důvody: roztoky polymerů s molární hmotností vyšší než 500 kg · mol<sup>-1</sup> mají při účinných koncentracích vysokou viskozitu. Je ekonomicky nevýhodné přidávat do iniciátoru více ochranného prostředku, než je nutné k omezení samozápalnosti. Tak například rozpuštění 0,1 hmotnostního dílu kapalného polybutadienu o střední číselné molární hmotnosti 5 kg · mol<sup>-1</sup> v jednom hmotnostním dílu suspenze dilithiobutenu v methyl-terc.butyletheru o obsahu C—Li skupin 1,2 molu/kg vede k úplnému potlačení samozápalnosti iniciátoru při teplotě vzduchu 20 °C.

Při aplikaci modifikovaného iniciátoru na syntézu kaučuků se ochranný prostředek s výhodou volí shodný s produktem polymerace, čímž je automaticky zajištěno, že neovlivní průběh polymerace ani vlastnosti produktů.

Účinek způsobu podle vynálezu je ukázán na příkladě.

#### Přík l a d

Suspenze dilithiobutenu v methyl-terc.butyletheru o obsahu lithia 0,92 molu/kg a obsahu skupin C—Li 0,86 molu/kg byla smíšena pod dusíkem se zkoušeným ochranným prostředkem proti samovznícení. Po rozpuštění ochranného prostředku v kontinuální fázi suspenze byl 1 ml směsi pomocí injekční stříkačky vystříknut na kruhový výsek filtračního papíru a byla měřena doba, za kterou došlo při atmosférické expozici k samovolnému vznícení. Pokus byl opakován desetkrát. Průměrná doba potřebná k samovznícení je zanesena v následující tabulce. Pokud k samovznícení nedošlo ani po třiceti minutách, byl pokus přerušen a suspenze považována za nesamozápalnou. Takové pokusy byly z výpočtu průměrné doby samovznícení vyloučeny.

TABULKA

Doba potřebná k samovznícení dilithiobutenu v methyl-terc.butyletheru při atmosférické expozici. Obsah C—Li = 0,86 molu/kg.

Ochranný prostředek	Doba potřebná k samovznícení [s]		
	při 20 °C	při 60 °C	při 90 °C
žádný	28	14	8
parafinový olej 0,1 hm. dílu	41	26	14
polybutadien o M <sub>n</sub> = 5 kg/mol, 0,02 hm. dílu	52 <sup>a)</sup>	48 <sup>a)</sup>	32 <sup>a)</sup>
polybutadien o M <sub>n</sub> = 5 kg/mol, 0,1 hm. dílu	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>
blokový kopolymer styren-butadien-styren o M <sub>n</sub> = 15—70—15 kg/mol, 0,02 hm. dílu	37	37	15

a) v polovině pokusů nenastalo vznícení ani po 30 minutách

b) žádné vznícení ani po 30 minutách

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob snížení samozápalnosti organolithného iniciátoru polymerace na bázi monomerního aduktu dvou atomů lithia na konjugovaný dien v etherickém rozpouštědle ve styku se vzduchem, vyznačený tím, že se v jednom hmotnostním dílu iniciátoru rozpustí alespoň 0,01 hmotnostního dílu: uhlovodíkového oleje s teplotou varu za atmosférického tlaku vyšší než 200 °C a/nebo homopolymeru a/nebo kopolymeru konjugovaného dienu a/nebo vinylaromatického uhlovodíku s molární hmotností vyšší než 1 kg . mol<sup>-1</sup>.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že iniciátor polymerace je suspenze dilithio-butenu v methyl-terc.butyletheru o obsahu C—Li skupin alespoň 0,1 molu/kg.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že homopolymer a/nebo kopolymer konjugovaného dienu je homopolymer a/nebo kopolymer 1,3-butadienu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že homopolymer a/nebo kopolymer vinylaromatického uhlovodíku je homopolymer a/nebo kopolymer styrenu a/nebo alfa-methylstyrenu.