

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237589

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 14 01 83
/21/ PV 263-83
/32/ /31/ /33/ Právo přednosti ze dne 15 01 82
/WP C 07 F/236 773/
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/48,
C 07 F 1/02,
C 08 F 36/04

(40) Zveřejněno 15 03 84

(45) Vydáno 15 01 87

(75)
Autor vynálezu

GRIEHL VOLKER, HALLE-NEUSTADT, ANTONOVÁ ELISABETH dr. SCHKOPAU,
POPOV GEORGI dr., MERSEBURG /NDR/

(54) Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace obsahujících lithium

Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium, reakcí divinylnbenzenu monoalkyllithiovou sloučeninou, zejména sekundárním butyllithiem v uhlovodíkových rozpouštědlech. Podle vynálezu se k roztoku alkyllithia v uhlovodíkovém rozpouštědle přidá postupně roztok směsi meta a para-divinylnbenzenu za molárního poměru divinylnbenzenu k alkyllithiu $n:n+1$, přičemž n jakékoliv číslo větší nebo rovné dvěma. Uhlovodíkovým rozpouštědlem může být zejména benzen nebo toluen. Reakce se nechá proběhnout v teplotním rozmezí 268 až 303 K. Doba reakce je 15 až 60 minut. Popřípadě se může reakce provádět v přítomnosti terciárního aminu.

Vynález se týká způsobu přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium, reakcí divinylbenzenu s monoalkyllithiovou sloučeninou, zejména se sekundárním butyllithiem v uhlovodíkových rozpouštědlech.

Tyto iniciátory jsou vhodné pro aniontovou polymeraci na telechelické homopolymery a kopolymery, zejména konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických sloučenin.

Vícefunkční rozpustné organoalkalokovové iniciátory jsou vhodné pro syntézu hvězdovitě rozvětvených polymerů a pro přípravu polymerů s koncovými funkčními skupinami, majících funkcionalitu vyšší než 2.

Většina bifunkčních a multifunkčních organolithiových sloučenin je nerozpustná v uhlovodících a dokonce se mnohé dají připravit pouze v silně polárních rozpouštědlech. Provádí-li se polymerace pomocí roztoku těchto iniciátorů, obsahujícího např. éter, dochází velmi snadno k vedlejším reakcím jako je přerušování řetězce, přenos řetězce anebo štěpení éteru.

Je to spojeno s větším nebo menším poklesem obsahu aktivních vazeb Li-C. Vede to k nižší funkcionalitě, vyšší molekulové hmotnosti a k větší distribuci molekulových hmotností, jakož i k nižší účinnosti iniciátoru.

Je známo, že lze připravit lithiové iniciátory polymerace, rozpustné v uhlovodících, reakcí divinylbenzenu s monoalkyllithiem, zejména butyllithiem a to v inertních organických rozpouštědlech.

Zpravidla se k tomu používá m-divinylbenzen, neboť u metalacních reakcí má menší tendenci k polymeraci než jiné izomery divinylbenzenu. Byla např. popsána příprava organolithiových iniciátorů reakcí m-divinylbenzenu s lalkyllithiovými sloučeninami v molárním poměru 1:2 v přítomnosti nebo nepřítomnosti terciárních aminů /Plaste und KAUTSCHUK 26 /1979/ 5, str. 263 - 264; Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C 283 /1976/ 4, str. 123 - 125; USA 3 725 368; USA 3 862 251; NSR-DOS 2 063 642/.

Ve všech případech však vznikají pouze dilithiové sloučeniny. Nedají se získat více-funkční lithiové iniciátory.

Multifunkční lithiové iniciátory se dají připravit reakcí alkylolithiových sloučenin s divinylbenzenem v molárním poměru 1 : 0,1 až 1 : 2 v přítomnosti monomerů, působících současně jako rozpouštědlo, jako konjugovaných dienu nebo monovinylaromátů, přičemž molární poměr alkylolithiové sloučeniny k monomerům, působícím jako rozpouštědlo, je 1 : 2 až 1 : 15.

Nevýhodou těchto iniciátorů je, že k jejich rozpouštění se musí během syntézy iniciátorů přidávat polymerizovatelný monomer, v němž se rozpouští /NSR-DAS 2 003 384 a USA 3 644 322 a USA 3 787 510/.

Tyto iniciátory mají samy vysokou molekulovou hmotnost a proto se nehodí pro syntézu nízkomolekulárních polymerů. Funkcionalita multilithiových iniciátorů se dá řídit pouze přes počet vinylových skupin polyvinylaromátů, respektive přebytkem polyvinylaromátu, přičemž existuje nebezpečí zesítnění, to jest tvorby gelu z iniciátoru.

Získávání m-divinylbenzenu z technické směsi je kromě toho náročný a nákladný proces /Chem. Techn. 30 /1978/ 3, str. 144 a 30 /1978/ 7, str. 363/.

Podle USA 3 734 973 a USA 3 652 516 vyplývá, že je výhodné nahradit m-divinylbenzen diizopropylbenzenem, neboť jeho horní mezní teplota je podstatně nižší. Získávání diizopropylbenzenu je však ještě nákladnější než m-divinylbenzenu.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium, reakcí divinylbenzenu s monoalkyllithiovou sloučeninou, zejména se sekundárním butyllithiem, v uhlovodíkových rozpouštědlech, podle vynálezu, u něhož se k roztoku alkyllithia v uhlovodíkovém rozpouštědle, zejména benzenu nebo toluenu, přidá v průběhu 15 až 60 minut za teploty 268 až 303 K roztok směsi meta a paradivinylbenzenu za molárního poměru divinylbenzenu k alkyllithiu $n:n+1$, přičemž n je jakékoliv číslo větší nebo rovné dvěma, a to popřípadě v přítomnosti terciárního aminu, zejména triethylaminu, dimetylanilinu, nebo jejich směsí, přičemž molární poměr lithia k terciárnímu aminu je 1:1 až 1:1,5.

Vhodnými uhlovodíkovými rozpouštědly jsou alifatické a aromatické uhlovodíky, přičemž aromatické uhlovodíky jako benzen nebo toluen jsou vhodnější. Terciární aminy lze přidávat ke zvýšení reaktivity alkyllithia.

Poměr meta a paradivinylbenzenu není pro průběh reakce rozhodující, výhodnější je však používat takové směsi, které se dají izolovat z technické směsi divinylbenzenu po alkylaci benzenu.

Výsledné roztoky iniciátorů jsou rozpustné polyfunkční organolithné sloučeniny. Počet atomů lithia je určen molárním poměrem divinylbenzenu k alkyllithiu a odpovídá hodnotě $n+1$. Tak lze uvědoměle řídit funkcionalitu iniciátoru.

Iniciátory podle vynálezu jsou lineární, nezesíťované, nízkomolekulární, organolithné sloučeniny.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se rozpustné, nízkomolekulární, polyfunkční, organolithiové sloučeniny dají připravit ze snadno přístupných surovin. Odpadají přitom nevýhody známých způsobů přípravy.

Lze použít směsi meta a paradivinylbenzenu bez předchozího dělení jednotlivých izomerů. Lze přitom použít k syntéze i paradivinylbenzen.

Vynález je dále objasněn na několika příkladech konkrétního provedení, které ho však co do rozsahu neomezuje.

P ř í k l a d 1

Do sulfonační baňky o obsahu 500 ml bylo dáno 61,5 ml 0,98 molárního roztoku sekundárního butyllithia v benzenu, 4 ml triethylaminu, 4 ml dimetylanilinu a 50 ml benzenu. K této směsi se během 30 minut přidalo při 298 K 20 mmol směsi meta a paradivinylbenzenu v 20 ml benzenu.

Tento roztok se přidával z kapací nálevky za míchání. Po skončení přídavku divinylbenzenu se směs míchala ještě 2 hodiny při 298 K. Získal se homogenní tmavočervený roztok iniciátoru, který byl pro stanovení stupně metalace funkcionalizován etylenoxidem.

Po hydrolyze reakčního produktu 30 ml vody byl roztok odstředěn a z organické fáze bylo rozpouštědlo odstraněno na vakuové rotační odparce při 323 K. Z izolovaného oligomeru divinylbenzenu byla stanovena molekulová hmotnost osmózou v parní fázi v benzenu a obsah hydroxylových skupin byl stanoven acidometrickou titrací.

Produkt vykazoval střední molekulovou hmotnost M_n 760 a obsah hydroxylových skupin 6,75 %, což odpovídalo funkcionalitě 3,02.

P ř í k l a d 2

Ke směsi, skládající se z 20 ml 1,4 molárního roztoku sekundárního butyllithia v. benzolu /28 mmol/, 5 ml triethylaminu a 30 ml benzenu se během 15 minut přikapával roztok 21 mmol směsi meta a para-divinylbenzenu v 20 ml benzenu při 278 K.

Potom se směs míchala ještě 2 hodiny při téže teplotě. Homogenní reakční roztok byl dále zpracován stejně jako v příkladu 1. Izolovaný produkt měl střední molekulovou hmotnost M_n 870 a obsah hydroxylových skupin 8,36 %.

Z toho lze vypočíst funkcionalitu 4,28.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy polyfunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium, reakcí divinylbenzenu s monoalkyllithiovou sloučeninou, zejména se sekundárním butyllithiem, v uhlovodíkových rozpouštědlech, vyznačený tím, že k roztoku alkyllithia v uhlovodíkovém rozpouštědle, zejména benzenu nebo toluenu, přidá v průběhu 15 až 60 minut za teploty 268 až 303 K roztok směsi meta a para-divinylbenzenu za molárního poměru divinylbenzenu k alkyllithiu $n:n+1$, přičemž n je jakékoliv číslo větší nebo rovné dvěma, a to popřípadě v přítomnosti terciárního aminu, zejména triethylaminu, dimetylanilinu, nebo jejich směsi, přičemž molární poměr lithia k terciárnímu aminu je 1:1 až 1:1,5.