



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219632
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/48

- (22) Přihlášeno 05 12 80
(21) [PV 8533-80]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 08 80
[WP C 08 F/223 583]
Německá demokratická republika
(40) Zveřejněno 27 08 82
(45) Vydáno 15 08 85

(75)
Autor vynálezu

ANTON ELISABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU, GRIEHL VOLKER dipl. chem., STUBENRAUCH DIETER ing. chem., SCHULZ HANS-PETER ing. chem., HALLE-NEUSTADT, ČERMÁK JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou, PLESKA ALEXANDER ing., RAKOVNÍK, SEYČEK OTAKAR ing. CSc., KRALUPY nad Vltavou, SUFČÁK MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy organodilithiových polymeračních iniciátorů, které se získávají reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických uhlovodíků v rozpouštědlech na bázi methylterc.butyléteru a tetrahydrofuranu. Organodilithiové sloučeniny jsou plně rozpustné v reakčním médiu. Roztoky mají vysoký obsah lithia vázaného na uhlovodík a vysokou stabilitu proti rozkladu. Při vysoké konverzi lithia vyžaduje způsob jen krátké reakční časy. Pro přípravu stabilních roztoků organodilithiových sloučenin postačuje jednostupňový proces a reakci lze provádět za pokojové teploty.

Vynález se týká způsobu přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů. Tyto iniciátory se používají pro přípravu telechelických homopolymerů a kopolymerů aniontově polymerizovatelných monomerů, zvláště konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických sloučenin, a mají vysokou stabilitu.

Je známo, že oligomery dienydilithiových sloučenin, obsahující 2 až 10 monomerních jednotek na molekulu vyžadují při syntéze všeobecně polární rozpouštědlo, neboť se nedají připravovat v rozpouštědlech s nižší dielektrickou konstantou. Získávají se obecně reakcí kovového lithia s konjugovaným diemem v přítomnosti polycyklického uhlovodíku a éterů, jako jsou tetrahydrofuran, dimethoxyetan nebo dietyléter, které umožňují solvataci kationtů.

Z NSR-DOS 20.03384 a USA 3 388 178 je však známo, že dilithiové polymerizační iniciátory jsou v polárních rozpouštědlech tak nestabilní, že se po přípravě nedají delší dobu skladovat bez podstatného snížení své iniciační aktivity. Trvanlivost organolithných sloučenin je např. v tetrahydrofuranu při pokojové teplotě pouze 2 h. I ve směsích tetrahydrofuranu a inertních rozpouštědel reagují za rozkladu s éterem [Liebigs Ann. Chemie 747 (1971) str. 70 až 83].

Již v NSR-DOS 18.17479 a USA 3 377 404 se navrhuje připravovat oligomerní dilithiové sloučeniny v polárních rozpouštědlech, jako je tetrahydrofuran nebo dietyléter a potom nahradit polární rozpouštědlo nepolárním, jako je n-hexan, cyklohexan, benzen nebo toluen. Nevýhody tohoto způsobu spočívají v tom, že k přípravě iniciátoru jsou třeba dva stupně, a že záměna rozpouštědel vede ke zvýšeným provozním nákladům.

Další nevýhodou je, že podmínky nutné pro odstranění éteru mohou často vést k vedlejším reakcím mezi dilithiovým iniciátorem a éterem, které mají za následek částečnou deaktivaci iniciátoru, takže výsledné roztoky obsahují monolithiové, dilithiové a neaktivní molekuly iniciátoru.

Podle USA 3 388 178 a NSR-DAS 17.68188 se směs, skládající se z disperze lithia v minerálním oleji, dimethyléteru a benzenu zreaguje s konjugovaným diemem při -20 až -30°C , odstraní se dimethyléter, přidá další benzen, reakční směs se zahřeje na 30 až 35°C a odfiltruje se nezreagované lithium. Výsledné roztoky obsahují 20 až 30 obj. % dimethyléteru, vztaženo na celkový objem organických rozpouštědel.

Roztoky o koncentraci aduktu 1 mol/l a méně vykazují větší stabilitu za delší časový úsek. Kromě již zmíněných nedostatků záměny rozpouštědel mají tyto roztoky podle NSR-DOS 21.48147 nevýhodu, že jsou velmi viskózní a obsahují trochu nerozpuštěného produktu, což je vzhledem na použití

jako katalyzátoru pro homogenní aniontovou polymeraci konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických monomerů nevýhodné. Pro stabilizaci je žádoucí ve třetím stupni způsobit prodloužení řetězce organodilithiové sloučeniny přidávkou menšího množství konjugovaného dienu. V NSR-DOS 21.48147 a FR 2 154 978 je popsán modifikovaný postup, přičemž se dilithiumdienylové oligomery připravují analogicky jako v USA 3 388 178, ale v dimethyléteru.

Při náhradě dimethyléteru nepolárním rozpouštědlem se k roztoku iniciátoru přidá slabě solvatující arylalkyléter nebo dialkyléter nebo terciární amin, např. anisol, dimethylanilin nebo triethylamin, čímž se dá dimethyléter odstraňovat při nízkých teplotách, takže se zabrání známým rozkladným reakcím za tepla.

Tento způsob je neekonomický z hlediska nákladů na aromatický nebo poloaromatický éter a způsobuje těžkosti při oddělování vysokovroucího éteru z konečného produktu.

Všechny známé způsoby kromě toho vyžadují dlouhé reakční časy na přípravu dilithiumdienylových oligomerů, respektive k odstranění éteru, použitého jako reakční médium. Kromě toho jsou z ekonomického hlediska nevýhodné nízké reakční teploty, jakož i nutnost pracovat s lithiovou disperzí o určité velikosti částic, aby se dosáhlo uspokojivé konverze lithia.

Aktivátory, kterými jsou polycyklické aromatické uhlovodíky, jako je naftalen, se používají ve stochiometrickém množství ekvivalentním použitým lithiu, což ovlivňuje použitelnost roztoků lithium-dienových aduktů. Nevýhody dosavadních způsobů přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů, odstraňuje nebo snižuje způsob podle vynálezu, který spočívá v tom, že se nechá reagovat $0,5$ až $2,0$ gramatomu lithia, vztaženo na mol dienu s konjugovaným diemem, obsahujícím 4 až 12 atomů uhlíku na molekulu v přítomnosti 5 až 10 molů směsi rozpouštědel, skládající se z 70 až 95 % obj. methylterc.butyléteru a 5 až 30 obj. % tetrahydrofuranu a v přítomnosti $0,005$ až $0,125$ molu polycyklických aromatických sloučenin, vztaženo na ekvivalent lithia, a to za teploty 243 až 323 , s výhodou 283 až 303 K nejméně 1 h.

Konjugovanými dieny jsou především $1,3$ -konjugované dieny, které obsahují 4 až 12 atomů uhlíku v molekule, například $1,3$ -butadien, isopren nebo $2,3$ -dimethyl- $1,3$ -butadien. Použití lithium může mít jakýkoliv tvar, např. drátu, kousků, nebo jemných částic, přičemž s kousky lithia se dosáhlo stejných výsledků jako s jinými formami. Použití množství lithia je $0,5$ až 20 gramatomů lithia na mol dienu.

Polycyklickými aromatickými sloučeninami

mi, používanými jako aktivátoru, mohou být zejména naftalen, antracen, stilben nebo difenyl. Aktivátor urychluje tvorbu aduktu a zpomaluje polymeraci dienu. Jeho množství by však mělo být co nejmenší. U způsobu podle vynálezu postačuje 0,005 až 0,125 mol na gram atom lithia.

Při přípravě organodilithiových sloučenin se používá směs methylterc.butyléteru s tetrahydrofuranem. Množství rozpouštědla není kritické, avšak pro dosažení vyšších koncentrací dilithiové sloučeniny za současného zajištění rozpustnosti se používá 5 až 10 molů rozpouštědla na mol dienu. Tetrahydrofuran se používá v množství 5 až 30 obj. %, vztaženo na celkový objem rozpouštědla.

Reakční teplota se může pohybovat v rozmezí 243 až 323 K s výhodou 283 až 303 K. Reakční čas je 1 až 30 h, s výhodou 1 až 30 h. Postup lze provádět za atmosférického nebo zvýšeného tlaku.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se příprava dilithiových iniciátorů provádí jednoduše jedinou reakcí, která probíhá v krátké reakční době a za relativně vysoké reakční teploty. Dilithiové sloučeniny mají vysoké výtěžky a jsou velmi koncentrované, při skladování mají dlouhou trvanlivost. Způsob podle vynálezu vychází z lehce přístupných a relativně levných výchozích látek, je možno zpracovávat i lithium ve formě kousků nebo špon a jsou vyžadována pouze malá množství aktivátorů. Roztoky nepodléhají rozkladu štěpením éteru. Tento výsledek nebylo možno očekávat z pouhé znalosti stavu techniky.

Vynález je dále objasněn na následujících příkladech:

Příklad 1

Do reakční nádoby propláchnuté argo-

nem, vybaveném míchadlem, teploměrem a dávkovacím zařízením, se vložilo 2,1 g lithia ve formě kousků, 2,56 g naftalenu, 80 mililitrů methylterc.butyléteru a 20 ml tetrahydrofuranu. Dávkovacím zařízením se v průběhu 2 hodin přidávalo při 298 K celkem 13,6 g izoprenu ve formě roztoku ve směsi 20 ml methylterc.butyléteru a 5 ml tetrahydrofuranu. Po skončení reakce se odfiltrovalo nezreagované lithium. Výsledný roztok měl koncentraci lithia 1,95 g ekvivalentů na 1 litr. To odpovídá konverzi lithia 80 %. Aktivita (obsah lithia vázaného na uhlovodík) byla 90 %.

Příklad 2

Do stejného reaktoru jako v příkladu 1 bylo vloženo 2,1 g lithia ve formě kousků, 2,56 g naftalenu, 90 ml methylterc.butyléteru a 22,5 ml tetrahydrofuranu. Do této směsi bylo po dobu 2 hodin při 298 K přikapáváno 16,45 g dimethylbutadienu, rozpouštěného v 10 ml methylterc.butyléteru a 2,5 ml tetrahydrofuranu; po skončení přidávání dimethylbutadienu se směs míchala ještě 30 minut a potom se roztok přefiltroval. Při 85% konverzi lithia vykazoval roztok koncentraci lithia 2,06 g ekvivalentu na litr a aktivitu 92 %.

Příklad 3

Do stejné reakční nádoby jako v příkladu 1 bylo vloženo 2,1 g lithia, 2,56 g naftalenu, 95 ml methylterc.butyléteru a 5 ml tetrahydrofuranu. V průběhu 2 hodin bylo k reakční směsi přidáváno při teplotě 298 K celkem 13,6 g izoprenu ve směsi s 24 ml methylterc.butyléteru a 1 ml tetrahydrofuranu. Konverze lithia byla 83 %, koncentrace lithia 2,00 g ekvivalentu na litr a aktivita 91 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů, vyznačený tím, že se nechá reagovat 0,5 až 2,0 gram atomu lithia, vztaženo na mol dienu s konjugovaným dienem, obsahujícím 4 až 12 atomů uhlíku v molekule v přítomnosti 5 až 10 molů směsi rozpouštědla, skládající se z 70 až 95 % obj. methyl-

terc.butyléteru a 5 až 30 obj. % tetrahydrofuranu a v přítomnosti 0,005 až 0,125 molu polycyklických aromatických sloučenin, vztaženo na ekvivalent lithia, a to za teploty 243 až 323, s výhodou 283 až 303 K nejméně 1 h.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že polycyklickými aromatickými sloučeninami jsou naftalen, antracen, stilben nebo difenyl.