



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **236 098 A1**4(51) **C 07 F 1/02**
C 08 F 4/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 236 773 8	(22)	15.01.82	(44)	28.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Griehl, Volker, Dipl.-Chem., DD; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem, DD; Popov, Georgi, Dr. Dipl.-Chem., BG

(54)	Verfahren zur Herstellung von löslichen, multifunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen polyfunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Reaktion eines Gemisches von m- und p-Divinylbenzen mit einer Alkylolithiumverbindung, insbesondere sec. Butyllithium, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel. Das Verfahren ermöglicht die Synthese von polyfunktionellen löslichen, nicht vernetzten oder verzweigten Polymerisationsinitiatoren, die zur Herstellung von niedermolekularen telechelischen Polymeren geeignet sind. Eine vorherige Trennung der Divinylbenzen-Isomeren ist nicht erforderlich.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von polyfunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Umsetzung von Divinylbenzen mit einer Monoalkyllithiumverbindung, insbesondere mit sec. Butyllithium, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Lösung eines m-/p-Divinylbenzengemisches zu einer Lösung von Alkylolithium in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel bei einem Molverhältnis von Divinylbenzen zu Alkylolithium = $n : n + 1$, wobei n eine Zahl größer oder gleich 2 ist, innerhalb von 15 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 268 bis 303 K gegebenenfalls in Gegenwart eines tertiären Amins, wobei das Molverhältnis von Lithium : tertiärem Amin = 1:1 bis 1,5 beträgt, dosiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Kohlenwasserstofflösungsmittel Benzen oder Toluol verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als tertiäre Amine Triethylamin, Dimethylanilin oder deren Gemische verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren, die mehr als zwei Lithiumatome im Molekül enthalten und die zur Herstellung von telechelischen Homo- und Copolymeren von anionisch polymerisierbaren Monomeren, insbesondere von konjugierten Dienen und vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen, geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Höherfunktionelle lösliche Alkaliorganolithiuminitiatoren sind zur Synthese von sternförmig verzweigten Polymeren und von endständig funktionellen Polymeren mit einer Funktionalität größer 2 erforderlich.

Die Mehrzahl der bi- und multifunktionellen Li-Organoverbindungen ist jedoch in Kohlenwasserstoffen unlöslich bzw. lassen sie sich überhaupt nur in stark polaren Solventien darstellen. Führt man mit solchen, z. B. Ether enthaltenden Initiatorlösungen Polymerisationen durch, so treten sehr leicht Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, Kettenübertragung oder Etherspaltung ein. Damit ist ein mehr oder weniger starkes Absinken des Gehaltes an aktiven Li-C-Bindungen verbunden, was zu Funktionalitätsverlusten, höheren Polymermolmassen, breiten Molmassenverteilungen und geringer Initiatoreffektivität führt.

Es ist bekannt, daß lithiumhaltige, kohlenwasserstofflösliche Polymerisationsinitiatoren durch Umsetzung von Divinylbenzen mit Monolithiumalkylen, insbesondere Butyllithium, in inerten organischen Lösungsmitteln dargestellt werden können. In der Regel wird für diese Metallierungsreaktionen das m-Divinylbenzen eingesetzt, da es eine geringere Tendenz zur Polymerisation aufweist als die anderen Divinylbenzen-Isomeren. So werden nach Plaste und Kautschuk 26 (1979) 5, S. 263–264; Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C 283 (1976) 4, S. 123–125 sowie nach den US-PS 3725368, 3862251 und der DE-OS 2063642 Organolithiuminitiatoren durch Umsetzung von m-Divinylbenzen mit Alkylolithiumverbindungen im Molverhältnis 1:2 in Gegenwart oder Abwesenheit von tert. Aminen dargestellt. In allen Fällen resultieren jedoch nur Dilithiumverbindungen. Höherfunktionelle Li-Initiatoren sind auf diese Weise nicht erhältlich.

Multifunktionelle Li-Initiatoren werden nach der DE-AS 2003384 und den US-PS 3644322 und 3787510 durch Umsetzung von Alkylolithiumverbindungen mit Divinylbenzen im Molverhältnis 1:0,1 bis 1:2 in Gegenwart von löslichmachenden Monomeren, wie konjugierten Dienen oder Monovinylaromaten, dargestellt, wobei das Molverhältnis von Alkylolithiumverbindung zu löslichmachendem Monomeren 1:2-15 beträgt. Diese Initiatoren haben den Nachteil, daß zu ihrer Solubilisierung polymerisierbare Monomere während der Initiatorsynthese zugesetzt werden müssen, so daß sie selbst hohe Molmassen aufweisen und damit nicht zur Synthese von niedermolekularen Polymeren einsetzbar sind. Weiterhin ist die Funktionalität der Multilithiuminitiatoren nur über die Anzahl der Vinylgruppen des Polyvinylaromaten bzw. durch einen Überschuß an Polyvinylaromat steuerbar, wobei die Gefahr einer Vernetzung, d. h. einer Gelbildung, des Initiators besteht.

Die Gewinnung des m-Divinylbenzens aus dem technischen Gemisch stellt außerdem einen aufwendigen und kostspieligen Prozeß dar (Chem. Techn. 30 [1978] 3, S. 144 u. 30 [1978] 7, S. 363).

Nach den US-PS 3734973 und 3652516 ist es überhaupt vorteilhaft, das m-Divinylbenzen durch Diisopropenylbenzen zu ersetzen, da dessen ceiling-Temperatur wesentlich niedriger liegt. Jedoch ist die Gewinnung des Diisopropenylbenzens noch aufwendiger als die des m-Divinylbenzens.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, lösliche niedermolekulare polyfunktionelle Lithiumorganoverbindungen aus leicht zugänglichen Rohstoffen herzustellen, die als anionische Polymerisationsinitiatoren zur Synthese von telechelischen Polymeren mit hoher Funktionalität geeignet sind. Die genannten Nachteile der bekannten Verfahren des Standes der Technik sollen dabei vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung polyfunktioneller lithiumhaltiger Polymerisationsinitiatoren durch Metallierung von m-/p-Divinylbenzen-Gemischen, ohne deren vorherige Trennung, zu entwickeln, wobei die obigen Anforderungen erfüllt werden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Gemisch aus m- und p-Divinylbenzen mit einer Monoalkyllithiumverbindung, insbesondere sec. Butyllithium, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel umgesetzt wird, wobei das Molverhältnis von Divinylbenzen-Gemisch zu Alkylolithium = $n : n + 1$ beträgt (n = Zahlenwert größer oder gleich 2). Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Divinylbenzen als Kohlenwasserstofflösung zu einer Lösung von Alkylolithium innerhalb von 15–60 Minuten bei einer Temperatur von 268 bis 303 K dosiert.

Geeignete Kohlenwasserstofflösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzen oder Toluol, bevorzugt verwendet werden.

Zur Erhöhung der Reaktivität des Alkylolithium können tertiäre Amine, insbesondere Triethylamin oder Dimethylanilin oder deren Gemische, zugesetzt werden, wobei das Molverhältnis von Lithium : Amin = 1:1–1,5 beträgt.

Das Verhältnis von m- zu p-Divinylbenzen ist nicht entscheidend, jedoch werden vorteilhaft solche Gemische verwendet, die aus dem technischen Divinylbenzengemisch nach der Benzenalkylierung isoliert werden können.

Die resultierenden Initiatorlösungen stellen lösliche polyfunktionelle Lithiumorganoverbindungen dar. Die Zahl der Lithiumatome wird durch das Molverhältnis Divinylbenzen zu Alkylolithium bestimmt und entspricht dem Zahlenwert $n + 1$.

Damit ist die Funktionalität der Initiatoren gezielt steuerbar.

Die erfindungsgemäßen Initiatoren sind lineare, unvernetzte und niedermolekulare Lithiumorganoverbindungen.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß eine aufwendige Trennung der DVB-Isomeren entfällt und auch p-Divinylbenzen zur Synthese anionischer, löslicher polyfunktioneller Lithiuminitiatoren eingesetzt werden kann.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden, ohne sie dadurch in irgendeiner Weise einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem 500 ml-Sulfierkolben werden 61,5 ml einer 0,98 molaren sec. Butyllithiumlösung in Benzen, 4 ml Triethylamin, 4 ml Dimethylanilin sowie 50 ml Benzen vorgelegt. Zu dieser Mischung wird innerhalb von 30 Minuten unter Rühren bei 298 K eine Lösung von 20 mmol eines m-/p-Divinylbenzen (DVB)-Gemisches in 20 ml Benzen aus einem Tropftrichter zugetropft. Nach beendeter DVB-Zugabe wird noch 2 Stunden bei 298 K gerührt. Es wird eine homogene, tief rot gefärbte Initiatorlösung erhalten, die zur Bestimmung des Metallierungsgrades mit Ethylenoxid funktionalisiert wird. Nach der Hydrolyse des Reaktionsproduktes mit 30 ml Wasser wird die Lösung zentrifugiert und das Lösungsmittel aus der organischen Phase im Vakuumrotationsverdampfer bei 323 K entfernt. Von dem isolierten DVB-Oligomeren wird die Molmasse durch Dampfdruckosmose in Benzen und der Hydroxylgehalt durch acidimetrische Titration bestimmt. Das Produkt weist eine mittlere Molmasse M_n von 760 und einen Hydroxylgehalt von 6,75% auf, was einer Funktionalität von 3,02 entspricht.

Beispiel 2:

Zu einem Gemisch von 20 ml einer 1,4 molaren benzolischen sec. Butyllithiumlösung (28 mmol), 5 ml Triethylamin und 30 ml Benzen wird eine Lösung von 21 mmol eines m-/p-DVB-Gemisches in 20 ml Benzen bei 278 K unter Rühren innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Anschließend wird noch 2 Stunden bei 278 K gerührt. Die homogene Reaktionslösung wird wie im Beispiel 1 aufgearbeitet.

Das isolierte Produkt hat eine mittlere Molmasse M_n von 870 und einen Hydroxylgehalt von 8,36%. Daraus errechnet sich eine Funktionalität von 4,28.