



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237594

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/48,
C 08 F 36/04

/22/ Přihlášeno 19 04 83
/21/ PV 2761-83

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 01 87

(75)
Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl. chem., SCHKOPAU, STUBENRAUCH DIETER,
GRIEHL VOLKER, dipl. chem., HALLE-NEUSTADT,
SCHOLZ PETER dr. dipl. chem., JENA, /NDR/

(54) Způsob přípravy dilithiových aduktů butadienu z C₄ frakcí

Vynález se týká způsobu přípravy dilithiových aduktů butadienu z uhlovodíkových C₄ frakcí, zejména C₄ frakcí odpadajících při pyrolýze ropy, přičemž adukt butadienu se tvoří přímo ze směsi.

Cílem je převést butadien, který je obsažen v C₄ frakci selektivně pomocí lithia v přítomnosti polycyklických aromatických uhlovodíků v určitých směsích rozpouštědel na plně rozpustné organodilithiové sloučeniny, mající vysoký obsah lithia vázaného na uhlík a vysokou stabilitu proti rozkladu. Bylo zjištěno, že se dají připravovat dilithiové adukty butadienu s vysokou konverzí lithia za pokojové teploty v krátké reakční době selektivně z C₄ frakce.

Vynález se týká způsobu přípravy dilithiových aduktů butadienu z C_4 frakcí reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin v homogenní fázi.

Zejména se vynález týká ekonomického a racionálního způsobu, přípravy rozpustných stabilních dilithiových aduktů butadienu za použití C_4 frakcí, zejména těch, které odpadají při pyrolýze ropy a slouží jako zdroj butadienu.

Přitom se obchází izolace butadienu a butadien obsažený v C_4 frakci slouží přímo jako výchozí materiál a reaguje selektivně na dilithiové adukty butadienu, vhodné pro homopolymeraci a kopolymeraci aniontově polymerovatelných monomerů, zejména konjugovaných dienů a vinylsubstituovaných aromatických sloučenin pro přípravu telechelických polymerů. Mají vysokou stabilitu.

Je známo, že oligomerní dienyldilithiové sloučeniny, obsahující 2 až 10 monomerních jednotek se používají jako iniciátory pro aniontovou polymeraci konjugovaných dienů a/nebo vinylsubstituovaných aromatických sloučenin.

Tyto iniciátory vyžadují obecně polární ředidlo pro přípravu, neboť se nedají připravit v rozpouštědlech s nízkou dielektrickou konstantou. Získávají se obecně reakcí mezi kovovým lithiem a konjugovaným diem v přítomnosti polycyklického uhlovodíku v určitých éterech, jako například tetrahydrofuranu, dimetoxetanu nebo dietyléteru, které umožňují solvataci kationtů.

Ve všech známých způsobech se používají étery nejméně ve stechiometrickém množství, vztaženo na kovové lithium, aby se dosáhly přijatelné výtěžky organodilithiových sloučenin a aby se iniciátor udržel v roztoku.

Dilithiové iniciátory polymerace jsou však v polárních rozpouštědlech natolik nestabilní, že se po přípravě nedají uchovávat delší dobu bez podstatné ztráty aktivity iniciátoru (NSR-DOS 2 003 384; USA 3 388 178/).

Trvanlivost organolithiových sloučenin je například v tetrahydrofuranu za pokojové teploty jen 2 h. I ve směsích z tetrahydrofuranu a inertních rozpouštědel reagují s tetrahydrofuranem za rozkladu (Liebigs Ann. Chemie 747 /1971/ str. 70-83/).

V NSR-DOS 1 817 479 a USA 3 377 404 již bylo popsáno, že se oligomerní dienyldilithiové sloučeniny dají připravit v polárních rozpouštědlech, jako např. tetrahydrofuranu nebo dietyléteru, načež se polární rozpouštědlo nahradí nepolárním rozpouštědlem, jako např. n-hexanem, cyklohexanem, benzenem nebo toluenem.

Nevýhodou těchto způsobů je, že příprava iniciátoru probíhá ve dvou stupních a že změna rozpouštědel zvyšuje provozní náklady. Další nevýhoda spočívá v tom, že podmínky, které jsou nezbytné pro odstranění éteru vedou často k vedlejším reakcím mezi dilithiovým iniciátorem a éterem, což vede k částečné dezaktivaci iniciátoru, takže výsledné roztoky obsahují monolithiové, dilithiové a neaktivní molekuly iniciátoru.

To má především význam tehdy, když se iniciátor používá k přípravě blokových kopolymerů typu A-B-A nebo telechelických polymerů.

V USA 3 388 178 a NSR-DAS 1 768 188 se popisují roztoky dilithiových dimerů izoprenu v benzenu, mající stabilitu 1 až 2 měsíce, pokud se uchovávají při nízkých teplotách. Tyto roztoky se připravují tak, že se nechají reagovat směsí z disperze lithia v minerálním oleji, dimetyléteru a benzenu za nízkých teplot /243 - 253 K/ s konjugovaným diem, načež se odstraní dimetyléter, přidá další benzen, reakční směs ohřeje na 303 až 308 K a odfiltruje se nezreagované lithium.

Jako katalyzátor se použije adukt lithia a konjugovaného dienu, rozpuštěný v benzenu. Výsledné roztoky obsahují 20 až 30 objemových % dimethyléteru, vztaženo na celkový objem organického rozpouštědla.

Dají se získat roztoky o koncentraci aduktu 1,5 mol/l benzenu, avšak roztoky o koncentraci 1 mol/l a méně mají větší stabilitu po delší dobu. Vedle již výše uvedených nevýhod s záměnou rozpouštědla, mají roztoky podle NSR-DOS 2 148 147 dále tu nevýhodu, že jsou velmi viskozní a obsahují trochu nerozpuštěného produktu, což je pro použití jako katalyzátor homogenní aniontové polymerace konjugovaných dienů a vinylsubstituovaných aromatických monomerů nevýhodné.

K zvýšení rozpustnosti je nutno ve 3. pracovním stupni dosáhnout prodloužení řetězce organodilithiové sloučeniny přidávkou malého množství konjugovaného dienu.

V NSR-DOS 2 148 147 a FR2 154 978 je popsán modifikovaný postup, u něhož se dilithium-dienylové oligomery připravují analogicky jako v USA 3 388 178 v dimethyléteru. Při náhradě dimethyléteru nepolárním rozpouštědlem se přidává k roztoku iniciátoru slabě solvatizující aryl- alkyl- nebo diaryléter nebo terciární amin, jako například anisol, dimetylanilin nebo triethylamin, takže lze dimethyléter odstraňovat za nízkých teplot a tím se zabrání známé rozkladové reakci za tepla.

Tento způsob je pro náklady za aromatické nebo poloaromatické étery neekonomický a způsobuje potíže při oddělování vysokovroucích éterů z konečného produktu.

Všechny známé způsoby vyžadují kromě toho dlouhé relační časy pro přípravu dilithium-dienylových oligomerů, popřípadě odstraňování éteru, tvořícího reakční medium. Z ekonomického hlediska jsou pro proces dále nevýhodné nízké reakční teploty, jakož i nutnost použít lithiovou disperzi o určité velikosti částic, aby se dosáhlo vyhovující konverze lithia.

Je třeba používat jako aktivátory polycyklické aromatické uhlovodíky, jako např. naftalen ve stechiometrických množstvích, ekvivalentní použitému lithiu, což ovlivňuje použitelnost roztoků aduktů lithia a dienu.

Další nevýhodou známých způsobů je, že se používá izolovaných a vyčištěných konjugovaných dienů jako 1,3-butadienu, isoprenu nebo 2,3-dimethyl-1,3-butadienu pro přípravu dilithiových aduktů.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob přípravy dilithiových aduktů butadienu z C_4 frakcí reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin v homogenní fázi, který spočívá v tom, že se nechá reagovat směs z lithia, rozpouštědel, zejména toluenu, benzenu nebo metyltercbutyléteru, a tetrahydrofuranu a z polycyklického aromatického uhlovodíku při teplotách 243 až 323 K po dobu 0,1 až 3 h, s butadienem z C_4 frakcí selektivní oligomerací.

Směs rozpouštědel se s výhodou skládá z 95 až 70 obj. % toluenu nebo benzenu nebo metyltercbutyléteru a 5 až 30 obj. % tetrahydrofuranu. Polycyklický aromatický uhlovodík se s výhodou použije v množství od 0,005 do 0,125 mol na ekvivalent lithia.

Tvorba aduktu se s výhodou provádí za takových teplot a tlaků, při nichž je C_4 směs v kapalně fázi. Oligomerace se s výhodou provádí při 283 až 303 K. Doba reakce je s výhodou 0,1 až 1 h. Množství lithia je s výhodou 0,5 až 1,5 gramatomu na mol dienu.

Získají se tak vysokokonzentrované rozpustné dilithiové oligobutadieny, obsahující 2 až 6 monomerních jednotek, za použití C_4 frakcí jako zdroje butadienu, které se hodí jako iniciátory pro aniontovou polymeraci a mají vysokou stabilitu.

Další výhodou je, že reakce probíhá v jednostupňovém procesu při krátkých reakčních časech a za relativně vysoké reakční teploty a že se dosahuje vysokých výtěžků, požadovaného produktu bez procesnětechnických obtíží.

Při selektivní oligomerizaci, respektive selektivní polymeraci působí rušivě vedle vzdušného kyslíku a vlhkosti i kyselé sloučeniny jako acetylen, vinylacetylen a butin-1, které jsou obsaženy v C_4 frakci a představují katalyzátorové jedy.

Je proto třeba je odstraňovat vhodnými chemickými postupy /katalytickou selektivní hydrogenací/ nebo fyzikálními postupy /frakcionovanou destilací, extrakcí, extraktivní destilací/.

Lithium lze používat v libovolné formě např. drát, špony, kousky, nebo jemné částice, přičemž se s kusovým lithiem dosáhnout stejné výsledky. Použité množství lithia je 0,5 až 1,5 gramatomu/mol dienu.

Polycyklické aromatické uhlovodíky, použité jako aktivátory jsou např. naftalen, antracen nebo difenyl. Aktivátor napomáhá k tvorbě aduktu a zpomaluje polymeraci dienu. Jeho množství má být však co nejmenší. U způsobu podle vynálezu postačuje 0,005 až 0,125 mol na gramatom lithia.

Jako rozpouštědlo se používá toluen/tetrahydrofuranová benzentetrahydrofuranová nebo metyltercbutyléter/tetrahydrofuranová směs. Množství rozpouštědla není kritické, používá se 2 až 10 mol rozpouštědla na mol dienu. Tetrahydrofuran je v množství 5 až 30 obj. % na celkový objem rozpouštědla.

Postup lze provádět za tlaku i beztlakově.

Výhodná forma provedení způsobu podle vynálezu je následující: V inertní plynné atmosféře se umístí do skleněného autoklávu aktivátor, lithium a vyčištěné a vysušené rozpouštědlo.

Po dobu 0,5 až 1 hodiny se k reakční směsi přidává vyčištěná a vysušená C_4 frakce za intenzivního promíchávání za atmosferického tlaku nebo za zvýšeného tlaku a to kontinuálně.

Homogenní reakční směs se při 293 až 298 K potom ještě míchá 1 h, až se selektivně zreaguje veškerý butadien. Po reakci se odfiltruje nezreagované lithium, které lze znovu použít pro další reakci.

Výsledné dilithium butadienyloligomery obsahují 2 až 6 monomerních jednotek na molekulu a jsou po odstranění zbytkové C_4 frakce plně rozpustné ve směsi rozpouštědel. Konverze lithia je 90 až 95 %, vztaženo na použité kovové lithium, přičemž 95 až 98 % je ve formě polymerně aktivní vazby C-Li.

Roztoky mají koncentraci 1,6 až 2,6 gramatomu lithia/l a lze je skladovat při teplotách pod 268 K po dobu 2 až 4 týdnů v inertní atmosféře, aniž dojde k ztrátě aktivity iniciátoru.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se dají připravovat jednostupňovým procesem koncentrované stabilní roztoky dilithiových organosloučenin s vyšší aktivitou iniciátoru. Dilithiumbutadienyloligomery se dají kromě toho připravovat ze snadno přístupných a relativně levných výchozích látek za použití molárních množství lithia v kusové formě a malých množství aktivátoru za krátkou dobu reakce a při poměrně vysoké teplotě s dobrým výtěžkem.

Způsob podle vynálezu tak nabízí pohodlnou a levnou metodu k přípravě aduktů butadienu s lithiem bez nutnosti používat drahý stupeň extrakce butadienu.

P ř í k l a d 1

1,1 g lithiových špon, 1,34 g naftalenu a 60 ml toluenu, jakož i 15 ml tetrahydrofuranu se dá jako ketylované rozpouštědlo do skleněného autoklávu profouknutého argonem, opatřeného míchadlem, tlakoměrem, teploměrem a termostatem.

Z tlakové byrety se po dobu jedné hodiny kontinuálně přikapává celkem 54 ml C_4 , která obsahovala 37 % butadienu /12,6 g/, předem zbavené CH kyselých sloučenin, vody a kyslíku. Za malého tlaku se udržuje konstantní teplota 298 K.

Rekace započne současně s přidáváním C_4 frakce a selektivně oligomerizuje butadien. Po skončení přidávání C_4 frakce se směs míchá ještě 0,5 h, načež se odfiltruje nezreagované lithium a po vyšetření plynné C_4 frakce na butadien plynovou chromatografií se zbytek C_4 frakce odstraní.

Vzniklý homogenní roztok se vyšetří Gilmanovou titrací, přičemž obsah lithia byl kolem 91 % a aktivita /obsah lithia vázaného na uhlovodíku/ kolem 95,5 %. Po čtrnáctidenním skladování při 268 K nebyly pozorovány ztráty aktivity iniciátoru.

P ř í k l a d 2

Příklad 2 byl proveden analogicky, změněna byla pouze směs rozpouštědel namísto toluen /tetrahydrofuranu bylo nyní použito benzen/tetrahydrofuranu a u lithia kusů namísto špon, doba přidávání C_4 frakce byla 1 hodina namísto 0,5 hodiny.

Doba po reakci byla 1 hodina namísto 0,5 hodiny a reakční teplota byla 293 K namísto 298 K. Na plynovém chromatografu odtahového zbytkového C_4 plynu nebyl prokázán žádný butadien.

Z analýzy roztoku iniciátoru vyplynula konverze lithia 90 % a aktivita 96,4 %.

P ř í k l a d 3

Do stejné násady jako v příkladu 1 bylo použito nyní metyltercbutyléteru a doba přidávání C_4 frakce byla 0,5 h, reakční teplota 293 K. Již po 1. h reakce /doba přidávání + doba po reakci/ bylo plynovou chromatografií zjištěno ve zbytkové plynné C_4 frakci úplné selektivní odstranění butadienu.

Analýza homogeně rozpouštěného aduktu butadienu a dilithia ukázala konverzi lithia 92,3 % a aktivitu 97,5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy dilithiových aduktů butadienu z C_4 frakcí reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin v homogenní fázi, vyznačující se tím, že se nechá reagovat směs z lithia, rozpouštědel, zejména toluenu, benzenu nebo metyltercbutyléteru a tetrahydrofuranu a z polycyklického aromatického uhlovodíku při teplotách 243 až 323 K po dobu 0,1 až 3 h, s butadienem z C_4 frakcí selektivní oligomerizací.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se směs rozpouštědel skládá z 95 až 70 objemových % toluenu nebo benzenu nebo metyltercbutyléteru a 5 až 30 objemových % tetrahydrofuranu.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se polycyklický aromatický uhlovodík použije v množství od 0,005 do 0,125 mol na ekvivalent lithia.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se tvorba aduktu provádí za takových teplot a tlaků, při nichž je C_4 směs v kapalně fázi.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se oligomerizace provádí při 283 až 303 K.
6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že doba reakce je 0,1 až 1 h.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že množství lithia je 0,5 až 1,5 gramatomu na mol dienu.