



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 09 02 77
(21) {PV 831-77}

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 15 03 86

223303
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/48

(75)

Autor vynálezu

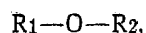
TREKOVAL JIŘÍ ing. CSc., TUREČKOVÁ OLGA RNDr., PRAHA, PLESKA
ALEXANDER ing., RAKOVNÍK, SEYČEK OTAKAR ing. CSc., KRALUPY
nad Vltavou

(54) Způsob přípravy bifunkčních organolithných iniciátorů polymerace

1

2

Způsob přípravy bifunkčních organolith-
ných iniciátorů polymerace reakcí alifatic-
kých dihalogenidů s lithiem v přítomnosti
polárního rozpouštědla, vyznačený tím, že
polárním rozpouštědlem je nesymetrický et-
her obecného vzorce



kde

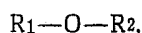
R₁ je CH₃ nebo C₂H₅ a

R₂ je alifatický zbytek C₃ až C₈, přičemž
se reakční teplota udržuje v rozmezí od 10
stupňů Celsia do teploty bodu varu etheru.

Vynález se týká způsobu přípravy bifunkčních organolithných iniciátorů polymerace reakcí alifatických dihalogenidů s lithiem v přítomnosti polárního rozpouštědla.

Při aniontové roztokové polymeraci butadienu, iniciované bifunkčními organolithnými sloučeninami, je struktura vznikajícího polybutadienu ovlivněna polaritou použitého rozpouštědla. V nepolárních rozpouštědlech na bázi alifatických uhlovodíků vznikají polymery s vysokým obsahem žádoucí 1,4-struktury. Naproti tomu v přítomnosti polárních rozpouštědel dochází k výraznému vzrůstu podílu nežádoucích 1,2-struktur. Protože při přípravě bifunkčních iniciátorů na bázi organolithných sloučenin v nepolárních rozpouštědlech může být zdrojem řady problémů nerozpustnost produktů, připravují se tyto iniciátory nejprve v polárním rozpouštědle, které se před vlastním použitím iniciátoru pro roztokovou polymeraci nahradí nepolárním rozpouštědlem. K základním požadavkům na polární rozpouštědlo k tomu, aby bylo vhodné pro tento způsob přípravy iniciátorů, patří nízký bod varu a vysoký bod samovznícení. Dále je třeba, aby se při použití takového rozpouštědla dosahovalo vysokých výtěžků při reakci alifatických dihalogenidů s lithiem a aby přítomnost tohoto rozpouštědla při polymeraci butadienu příliš neovlivňovala v negativním smyslu poměr mezi 1,4- a 1,2-strukturami. Je například známo, že se dá dosáhnout vysokých výtěžků při přípravě dilithiobutanu reakcí dichlorbutanu s lithiem v přítomnosti diethyletheru jako polárního rozpouštědla. Výtěžek dosahuje až 97 %. Bod samovznícení diethyletheru, 186 °C, je však příliš nízký na to, aby se ho dalo použít bez přílišného rizika, pokud se pracuje v průmyslovém měřítku. Proto je snaha najít jiná vhodná polární rozpouštědla s vyšším bodem samovznícení, která však dosud ztroskotávala na tom, že v nich tato reakce neprobíhala, probíhala s příliš malým výtěžkem, nebo vznikl nerozpustný produkt. Toto platí zejména pro methylfenylether, dibutylether a diisopropylether. Rovněž s použitím terciárních aminů, kde zcela odpadá problém samovznícení, se nedosáhlo dostatečného výtěžku.

Nyní bylo zjištěno, že vysokých výtěžků při přípravě organolithných iniciátorů polymerace reakcí alifatických dihalogenidů s lithiem v přítomnosti polárního rozpouštědla lze dosáhnout způsobem podle vynálezu, který spočívá v tom, že polárním rozpouštědlem je nesymetrický ether obecného vzorce



kde

R_1 je CH_3 nebo C_2H_5 a

R_2 je alifatický zbytek C_3 až C_8 .

Dobrych výsledků lze dosáhnout zejména, použije-li se jako nesymetrického etheru methylisopropyletheru nebo methylterc.bu-

tyletheru. Dobrych výsledků lze však rovněž dosáhnout i při použití methylpropyletheru, methyloktyletheru nebo methylbutyletheru.

Způsob podle vynálezu lze v principu provádět při značném rozsahu teplot, přičemž horní hranice je prakticky omezena teplotami rozkladu výchozích a vznikajících látek. Za praktickou dolní hranici lze pokládat teplotu $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, když se uvažuje, že s poklesem teploty klesá také rychlost reakce. Při použití methylisopropyletheru nebo methylterc.butyletheru je výhodné provádět reakci alespoň po část reakční doby při teplotě bodu varu tohoto etheru. To lze provádět například tak, že se reakce zahájí za normální teploty okolí, posléze se směs reakčním teplem přivede do varu, přičemž se reakční teplo odvádí refluxem pod zpětným chladičem. Pracuje-li se v ochranné atmosféře argonu za tlaku 0,1 MPa nebo nepatrného přetlaku, je teplota bodu varu methylisopropyletheru 30 až 34 °C.

Z důvodů, nesouvisejících přímo s předmětem vynálezu, je nejužívanějším bifunkčním organolithným iniciátorem polymerace 1,4-dilithiobutan, který se připravuje reakcí 1,4-dichlorbutanu s lithiem. Na přípravě tohoto iniciátoru jsou dále demonstrovány účinky použití nesymetrického etheru jako polárního rozpouštědla. Obdobné účinky je nutno očekávat však i při použití této skupiny rozpouštědel při přípravě jiných bifunkčních organolithných iniciátorů reakcí odpovídajícího alifatického dihalogenidu s lithiem.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se dá snížit riziko spojené s příliš nízkým bodem samovznícení diethyletheru za současného zachování vysokého výtěžku reakce. Je známo, že bod samovznícení roste se stupněm rozvětvení uhlovodíkového skeletu, například dipropylether má bod samovznícení 189 °C, zatímco diisopropylether 405 °C, pro methylisopropylether byla stanovena hodnota 390 °C. Použitím způsobu podle vynálezu se zároveň nezhoršuje oproti dosud známým rozpouštědlům nepříznivý vliv polárních rozpouštědel na strukturu polybutadienu.

Způsob podle vynálezu je dále objasněn příklady provedení.

Příklad 1

Do 250 ml baňky opatřené míchadlem, kapací nálevkou, teploměrem a zpětným chladičem bylo předloženo 150 ml příslušného etheru a 600 mmolů (4,2 g) práškového lithia. Za míchání bylo postupně přikapáno 135 mmolů (17,1 g) 1,4-dichlorbutanu. Po usazení vzniklé sraženiny chloridu lithného byl výtěžek organokovu stanoven dvojí titrací podle Gilmana za použití benzylchloridu, popřípadě allylbromidu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce.

Pokus č.	Použitá rozpouštědla	teplota °C	výtěžek %	reakč. doba v min
1	diethylether	—5	97	20
2	dibutylether	až 80	0	120
3	diisopropylether	až 60	0	120
4	methylfenylether	až 80	0	120
5	methylbutylether	5 až 10	70	60
6	methylterc.butylether	5 až 10	80	60
7	ethylbutylether	5 až 10	18	60
8	methylpropylether	5 až 10	89	60
9	methylisopropylether	—5	91	40
10	methylisopropylether	32	94	20
11	methylisoamylether	5 až 10	42	60
12	methyllokylether	15 až 20	75	120

Výtěžek byl vypočten z poměru analytický nalezeného a teoretického obsahu 1,4-dithiobutanu v roztoku.

Pokus č. 1 ukazuje výsledky při použití známého rozpouštědla diethyletheru, které má příliš nízký bod samovznícení. Pokusy 2, 3 a 4 ukazují, že použití dibutyletheru, diisopropyletheru a methylfenyletheru vede k neuspokojivému výsledku. Pokusy 5 až 12 ukazují, že reakce probíhá, použije-li se nesymetrického etheru, u kterého jeden z obou alifatických zbytků je methyl nebo ethyl. Nejlepších výsledků se dá dosáhnout použitím methylisopropyletheru, zejména pracuje-li se při teplotě jeho bodu varu. V tomto případě jsou výsledky téměř stejné jako u diethyletheru. Z porovnání pokusů č. 5 a 7 je patrné, že způsob podle vynálezu se dá provádět i s nesymetrickými ethery, u kterých je jeden z alifatických zbytků ethyl.

Výtěžky 1,4-dithiobutanu jsou však podstatně nižší.

1,4-dilithiobutan, připravený podle pokusu č. 10 byl použit k polymeraci butadienu. K 15 ml toluenu bylo přidáno 7 ml 0,4 N roztoku 1,4-dilithiobutanu v methylisopropyletheru a do směsi bylo nadávkováno 6,5 ml butadienu. Po 6 h byl vzniklý polymer vysrá-

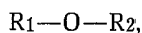
žen do methanolu a potom vysušen ve vakuové sušárně při 30 °C. Z analýzy vyplynulo, že přítomnost methylisopropyletheru při polymeraci ovlivňuje mikrostrukturu polybutadienu v podstatě ve stejné míře, jako přítomnost diethyletheru. Analýza polybutadienu byla prováděna pomocí infračervené spektroskopie a procentální zastoupení jednotlivých isomerních struktur polybutadienu bylo vypočteno z intenzity těchto pásů v infračerveném spektru: 969 cm^{-1} (1,4-trans), 909 cm^{-1} (1,2-vinyl), 735 cm^{-1} (1,4-cis). Polymer měl následující složení: 34 % 1,4-trans struktury, 47 % 1,2-vinyl struktury a 19 % 1,4-cis struktury. Při jednorázovém odpaření poloviny přítomného množství methylisopropyletheru před polymerací a jeho nahrazení stejným množstvím tohoto s nahrazení stejným množstvím toluenu se snížil podíl 1,2-vinyl struktury na 42 %.

Příklad 2

Pokus č. 10 z příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že namísto práškového lithia bylo použito lithia nakrájeného na kousky. Po 120 min byl výtěžek 1,4-dilithiobutanu 90 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy bifunkčních organolitních iniciátorů polymerace reakcí alifatických dihalogenidů s lithiem v přítomnosti polárního rozpouštědla, vyznačený tím, že polárním rozpouštědlem je nesymetrický ether obecného vzorce



kde

R_1 je CH_3 nebo C_2H_5 a

R_2 je alifatický zbytek C_3 až C_8 , přičemž se reakční teplota udržuje v rozmezí od 10 stupňů Celsia do teploty bodu varu etheru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že nesymetrickým etherem je methyl-iso-propylether nebo methyl-terc.butylether.