



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222734
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 03 81

(21) (PV 2113-81)

(32) (31), (33), Právo přednosti od 01 04 80
(WP C 08 F/220 105),
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/48
C 08 F 36/04

(75)

Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELIZABETH dr., SCHKOPAU, SCHOBELEITER HELMUT,
MERSEBURG, GRIEHL VOLKER, HALLE-NEUSTADT (NDR)

(54) Způsob přípravy multifunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium

1

2

Způsob přípravy multifunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium metalací dilithiooligodienů monolithiovou sloučeninou, například sek.-butyllithiem. Metalace probíhá při 45 až 70 °C v benzenu a tetrahydrofuranu. Reakce probíhá v přítomnosti 1 až 1,5 mol triethylaminu na gram atom lithia. Způsob umožňuje syntézu výše funkčních rozpustných iniciátorů polymerace, vhodných pro přípravu nízkomolekulárních telechelických polymerů.

Vynález se týká způsobu přípravy multifunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium metalací dilithiooligodienů monolithiovou sloučeninou, čímž vznikají iniciátory pro aniontovou polymeraci, vhodné pro přípravu telechelických polymerů s vysokou funkcionalitou.

Pro syntézu telechelických polydienů s funkcionalitou vyšší než 2 je třeba rozpustných multifunkčních iniciátorů, obsahujících lithium. Známé multifunkční iniciátory se připravují dvoustupňovým procesem, přičemž v 1. stupni reaguje monolithiová sloučenina s konjugovaným diemem nebo monovinylaromátem za molárního poměru 1:2 až 1:15 na nízkomolekulární polymerní monolithiovou sloučeninu, která potom reaguje ve 2. stupni s polyvinylaromátem na multilithiovou sloučeninu (USA čísla 3 644 322, 3 787 510 a NSR-DOS č. 2 231 958). Tyto iniciátory však samy vykazují vysoké molekulové hmotnosti, a nejsou proto použitelné pro syntézu nízkomolekulárních polymerů. Dále se dá ovládat funkcionalita multilithiových iniciátorů pouze počtem vinylových skupin polyvinylaromátů.

Metalace vysokomolekulárních kaučukovitých polydienů různými metalačními činidly je rovněž známa a představuje přímou metodu pro zavádění funkčních skupin do polymerů, resp. pro přípravu roubovaných kopolymerů. Reakční podmínky pro metalaci vysoko molekulárních polymerů se však nedají přenášet na metalaci nízkomolekulárních diemových polymerů, které mají na každém konci řetězce jeden lithiový atom, neboť reakční směs během metalace geluje se stoupajícím stupněm metalace, takže nejsou vhodné jako iniciátor pro aniontovou polymeraci konjugovaných diemů na telechelické polymery. Obvyklá metalační činidla pro polymery jsou monofunkční organolithiové sloučeniny, jako n-butyllithium a sekundární butyllithium, které jsou snadno dostupné a dají se připravovat a rozpuštět se v uhlovodících. Rozpustnost je zvláště významná, neboť éterové roztoky se nedají použít pro metalační reakce, neboť za podmínek potřebných pro metalaci, dochází ve značné míře ke štěpení éteru a tím ke ztrátě aktivity, respektive funkcionality.

Z USA 3 851 000 však vyplývá, že n-butyllithium je málo účinné pro metalaci nízkomolekulárních živých polymerů, obsahujících lithium. Sekundární butyllithium je sice účinnější metalační prostředek a dává vyšší stupeň metalace, avšak všechny roztoky polymeru, a to i když se přidávají polární rozpouštědla jako tetrahydrofuran ke zvýšení rozpustnosti, gelují. Takže jejich další použití je zvláště obtížné. Obtížím při metalaci nízkomolekulárních živých dianiontových polymerů (gelování roztoků nízký metalační stupeň) se lze však podle USA číslo 3 851 000 vyhnout použitím menthyl-

lithia jako metalačního prostředku. Menthyllithium má zajišťovat vysoký stupeň metalace a zabraňovat nežádoucímu gelování.

Dilithium polydienu používané pro metalaci však stále ještě vykazují molekulovou samu telechelické polymery, takže nejsou hmotnost nad 2000 a jsou tudíž vlastně už vhodné jako iniciátory pro přípravu nízkomolekulárních polymerů s koncovými funkčními skupinami.

Podle známého stavu techniky tedy není možné připravovat rozpustné nízkomolekulární živé oligodieny se střední molekulovou hmotností menší než 500 a s funkcionalitou vyšší než 2 metalací dilithiumoligomerů konjugovaných diemů monolithioorganosloučeninami.

Metalací kapalných polydienů s molekulovou hmotností nad 2000 a následnou funkcionalizací metalovaných polymerů je sice možné připravovat reaktivní nízkomolekulární polymery s vysokou funkcionalitou, avšak určitá část funkčních skupin je statisticky rozdělena podél polymerního řetězce, takže se nedají síťovací reakcí vytvořit jednotné pravidelné sítě. To je možné pouze u telechelických polymerů, které mají všechny funkční skupiny ve formě koncových skupin. Koncově funkční polymery s vysokou funkcionalitou se dají jiným způsobem získat jen aniontovou polymerací pomocí výšefunkčních alkalokovových iniciátorů.

Cílem vynálezu je připravovat rozpustné nízkomolekulární multifunkční organolithiové sloučeniny, vhodné jako aniontové iniciátory polymerace pro přípravu telechelických polymerů s vysokou funkcionalitou. Výše uvedené nevýhody známých způsobů metalace výšemolekulárních dilithiumpolydienu se přitom mají vyloučit.

Úkolem vynálezu je vývoj způsobu pro přípravu multifunkčních polymeračních iniciátorů, obsahujících lithium, metalacích dilithiumoligomerů konjugovaných diemů lehce dostupnými monolithiovými organosloučeninami, přičemž budou splněny výše uvedené požadavky.

Tyto úkoly řeší způsob přípravy multifunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium metalací dilithiooligodienů monolithiovou sloučeninou, podle vynálezu, spočívající v tom, že se nechá reagovat dilithiooligodien se stupněm polymerace 2 až 6 se sekundárním butyllithiem při 45 až 70 stupních Celsia v rozpouštědle, skládajícím se z benzenu a tetrahydrofuranu, obsahujícím 5 až 30, s výhodou 10 až 20, objemových % tetrahydrofuranu, přičemž reakce probíhá v přítomnosti 1 až 1,5 mol triethylaminu, na gramatom lithia.

Dieny, používané pro syntézu oligomerů, jsou 1,3- konjugované dieny, obsahující 4 až 12 uhlovodíkových atomů na molekulu, jako například butadien-1,3, izopren nebo 2,3-dimethyl-1,3-butadien.

Používaná množství lithia obnáší 0,5 až 1,5 gramatomu na mol dienu.

Jako aktivátoru se dají použít polycyklické aromatické uhlovodíky, například naftalen, antracen, nebo difenyl. Aktivátor urychluje tvorbu adjektu a zpomaluje polymeraci dienu. Jeho množství má být však udržováno co nejnižší, neboť je schopen při následující metalaci monolithiovou organosloučeninou sám metalace. Při tomto postupu postačuje 0,005 až 0,125 mol na gramatom lithia.

Pro přípravu dilithiové organosloučeniny se používá směs benzenu s tetrahydrofuranem. Množství rozpouštědla není kritické. Pro dosažení vysokých koncentrací dilithiové sloučeniny za současného zajištění rozpustnosti, a proto aby se zabránilo použití větších množství tetrahydrofuranu, používá se 5 až 10 mol rozpouštědla na mol dienu. Tetrahydrofuran se použije v množství 5 až 30, s výhodou 10 až 20 objemových %. Reakční teplota je -30 až $+50$ °C, s výhodou $+10$ až $+30$ °C. Výsledné dilithiodienylové oligomery obsahují 2 až 6 monomerních jednotek na molekulu a jsou plně rozpustné ve směsi rozpouštědel. Roztoky vykazují koncentraci 1,6 až 2,6 Li gramatomu na litr.

Roztoky dilithiumdienylových oligomerů se metalují 1 až 1,2 molárním roztokem sek. butyllithia, které bylo připraveno reakcí lithia se sekundárním butylchloridem v benzenu při 35 až 40 °C.

Množství butyllithia se řídí požadovaným stupněm metalace, avšak pro získávání telechelických polymerů postačují tri- nebo tetrafunkční lithiové iniciátory, takže musí být použito 1, respektive 2 mol butyllithia na mol dilithiumdienylového oligomeru.

Pro zvýšení reaktivity sekundárního butyllithia lze přidat terciární aminy, zvláště triethylamin, přičemž molární poměr celkového lithia k aminu je 1:1 až 1:5.

Teplota metalace leží v rozsahu 45 až 70 stup. Celsia, s výhodou se pracuje při 50 °C. Reakční doba je funkcí teploty je však nejméně 3 hodiny. Při 50 °C se dosáhne plně metalace již po 3,5 hodinách.

Metalované roztoky oligomeru jsou plně homogenní, což se nedalo očekávat z pouhé znalosti stavu techniky.

Vynález se vyznačuje tím, že představuje postup pro přípravu rozpustných nízkomolekulárních multifunkčních organolithiových sloučenin, s jehož pomocí lze používat komerčně dostupný metalací prostředek, a který odstraňuje těžkosti vyskytující se při metalaci dilithiumpolydienů podle stavu techniky.

Vynález je dále objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

6,3 g lithia ve formě kousků, 7,68 g naftalenu, 270 ml benzenu a 30 ml tetrahydrofuranu se naplní do reakční nádoby propláchnuté argonem. Reakční nádoba je vybavena míchadlem, teploměrem a kapací nálevkou. Z kapací nálevky se v průběhu 2 hodin postupně přidává roztok 123 g izoprenu ve směsi s 135 ml benzenu a 15 ml tetrahydrofuranu. Teplota se udržuje na $+25$ °C. Výsledný roztok byl rozdělen na dvě poloviny.

První polovina byla funkcionalizována 40 g etylénoxidu a potom hydrolyzována vodou, odstředěna a oligomer byl izolován ve vakuové rotační odparce. Oligomer vykazuje střední molekulovou hmotnost $M_n = 270$ a obsah OH- skupin 12 %, což odpovídá funkcionalitě 1,9.

Druhá polovina dilithiooligoizoprenu byla metalována pomocí 0,456 mol sek.-butyllithia ve formě 1,2 molárního roztoku v benzenu. Metalace probíhala při 50 °C v průběhu 3,5 hodiny. Funkcionalita metalovaného oligomeru byla provedena rovněž etylénoxidem, načež byl stanoven obsah OH- skupin a molekulová hmotnost. Střední molekulová hmotnost byla 270 a obsah OH- skupin 24 %. Z toho lze vypočítat funkcionalitu 3,8 (teoretická funkcionalita = 4).

Příklad 2

4,8 g naftalenu, 2,1 g lithia a směs 80 ml benzenu a 20 ml tetrahydrofuranu byla vložena do reakční nádoby podle příkladu 1. V průběhu 2 hodin bylo přidáváno 33 g plynného butadienu, a to za míchání, které pokračovalo ještě 1 hodinu po skončení přidávání butadienu. Ze získaného roztoku byla oddělena 1 polovina a zpracována pomocí etylénoxidu na oligomer stejně jako v příkladu 1. Oligomer měl střední molekulovou hmotnost $M_n = 215$, obsah OH- skupin 15 % a funkcionalitu 1,9.

Druhá polovina roztoku dilithiumoligobutadienu byla metalována 0,075 mol sek.-butyllithia rozpuštěného na 1,2 molární roztok v benzenu. Metalace probíhala při 50 °C po dobu 3,5 hodiny, načež proběhla funkcionalizace s dvojnásobným množstvím etylénoxidu, vztaženo na lithium.

Obsah OH- skupin v oligomeru byl 22,13 procenta, střední molekulová hmotnost $M_n = 215$ a funkcionalita byla 2,8 (teoretická funkcionalita = 3).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy multifunkčních iniciátorů polymerace, obsahujících lithium, metalací dilithiooligodienů monolithiovou sloučeninou, vyznačený tím, že se nechá reagovat dilithiooligodien se stupněm polymerace 2 až 6 se sekundárním butyllithiem při 45 až

70 °C v rozpouštědle skládajícího se z benzenu a tetrahydrofuranu, obsahujícího 5 až 30, s výhodou 10 až 20 objemových % tetrahydrofuranu, přičemž reakce probíhá v přítomnosti 1 až 1,5 mol triethylaminu na gram atom lithia.