



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **236 318 A1**

4(51) C 07 F 1/02

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 07 F / 235 053 7 (22) 23.11.81 (44) 04.06.86

---

(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; Hahnel, Heide, Dr. Dipl.-Chem., DD

---

**(54) Verfahren zur Herstellung von lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichen polyfunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Reaktion von m- oder 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.

## **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von polyfunktionellen lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren durch Umsetzung von m- oder p-Divinylbenzen mit einer Monoalkyllithiumverbindung, insbesondere sec. Butyllithium, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine Divinylbenzenlösung 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 lithiumhaltigen Polymerisationsinitiatoren, die mehr als zwei Lithiumatome im Molekül enthalten, in Kohlenwasserstoffen löslich sind 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**

Aus der DE-OS 2 427 955 ist bekannt, daß polyfunktionelle lithiumhaltige Polymerisationsinitiatoren durch Umsetzung von o-, m- oder p-Divinylbenzen mit Monolithiumalkylen, insbesondere Butyllithium, in inerten organischen Lösungsmitteln dargestellt werden können. Höherfunktionelle lösliche Alkaliorganoinitiatoren sind zur Synthese von sternförmig verzweigten Polymeren und von endständig funktionellen Polymeren mit einer Funktionalität größer 2 erforderlich.

Nach der oben genannten DE-OS muß die Reaktion des Divinylbenzens mit der Alkaliorganoverbindung in sehr großer Verdünnung erfolgen. Die dabei resultierenden polyfunktionellen Alkaliorganoverbindungen sind mehr oder weniger stark verzweigt bzw. in sich vernetzt und stellen Mikrogele dar. Es können auch teilweise oder völlig intermolekular vernetzte Produkte entstehen. Solche Makrogele sind unlöslich und als Initiatoren für anionische Polymerisationen nur bedingt verwendbar.

Löslich, mikrogelartig vernetzte Produkte werden nach der DE-OS 2 427 955 nur dann erhalten, wenn die Konzentration des Divinylbenzens im Reaktionsgemisch unter 2,5 Gew.-% liegt, wobei auch in diesem Konzentrationsbereich die Löslichkeit der Initiatoren eine Funktion des Molverhältnisses Divinylbenzen zu Monolithiumverbindung, das 0,5–20:1 betragen soll, ist.

Je größer das Molverhältnis von Divinylbenzen zu niedermolekularer Alkaliorganoverbindung ist, umso niedriger muß die Konzentration an Divinylbenzen im Reaktionsgemisch sein, da mit steigendem Molverhältnis die Anzahl der Alkalimetall-Kohlenstoff-Bindungen pro Molekül des Reaktionsproduktes, dessen Molmasse sowie dessen Vernetzungsgrad zunehmen.

Beim Verfahren des Standes der Technik stellt ein Molverhältnis von Divinylbenzen zu Monoalkalimetallverbindung = 0,5:1 die untere Grenze dar. Die obere Grenze wird durch die Konzentration an Divinylbenzen im Reaktionsgemisch bestimmt. Oberhalb eines bestimmten Grenzverhältnisses tritt bei einer bestimmten Konzentration teilweise oder völlige intermolekulare Vernetzung unter Bildung von unlöslichen Makrogelen ein. Die obere Grenze des Molverhältnisses liegt z. B. bei einer 2,5%igen Lösung bei 2:1 und bei einer 1,25%igen Lösung bei 6,7:1.

Das Verfahren nach dem bekannten Stand der Technik hat folgende Nachteile, die es nicht für die Synthese von Initiatoren zur anionischen Polymerisation von Monomeren zu niedermolekularen, telechelischen Polymeren geeignet erscheinen lassen:

- durch die erforderliche niedrige Divinylbenzen-Konzentration werden auch nur niedrigkonzentrierte Initiatorlösungen erhalten
- zur Synthese der polyfunktionellen Alkaliorgano-Initiatoren ist in jedem Fall ein Überschuß von Divinylbenzen zur Monoalkalimetallverbindung erforderlich, wodurch alle Initiatoren mehr oder weniger stark vernetzt sind, was ihre Löslichkeit in Kohlenwasserstofflösungsmitteln stark einschränkt
- die Initiatoren weisen selbst relativ hohe Molmassen auf (z. B. 2800, 265000 und 320000), wodurch sie zur Synthese von niedermolekularen Polymeren nicht eingesetzt werden können.

## **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, lösliche niedermolekulare polyfunktionelle Lithiumorganoverbindungen herzustellen, die als anionische Polymerisationsinitiatoren zur Synthese von telechelischen Polymeren mit hoher Funktionalität geeignet sind. Die oben genannten Nachteile des bekannten Verfahrens zur Metallierung von Divinylbenzen 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- oder p-Divinylbenzen zu entwickeln, wobei die obigen Forderungen erfüllt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß m- oder p-Divinylbenzen mit einer Monoalkyllithiumverbindung, insbesondere sec. Butyllithium, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel umgesetzt wird, wobei das Molverhältnis von Divinylbenzen 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 bis 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 und Dimethylanilin oder deren Gemische, zugesetzt werden, wobei das Molverhältnis von Lithium:Amin = 1:1–1,5 beträgt.

Die Divinylbenzen-Konzentration stellt für das erfindungsgemäße Verfahren keine entscheidende Größe dar. Es werden sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Divinylbenzen-Konzentrationen lösliche polyfunktionelle Lithiumorganoverbindungen erhalten.

Die Zahl der Lithiumatome in den polyfunktionellen Lithiumorganoverbindungen 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 stellen lineare, unvernetzte und niedermolekulare Lithiumorganoverbindungen dar.

Bei Kenntnis des Standes der Technik ist es überraschend, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Umsetzung von Divinylbenzen mit einer Monolithiumalkylverbindung polyfunktionelle, niedermolekulare, lineare und unvernetzte Initiatoren dargestellt werden können.

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 5,7 ml m-Divinylbenzen (DVB) 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 510 und einen Hydroxylgehalt von 9,87% auf, was einer Funktionalität von 2,96 entspricht.

#### Beispiel 2

Zu einem Gemisch von 20 ml einer 1,4molaren benzolischen sec. Butyllithiumlösung (28 mMol), 5 ml Triethylamin und 30 ml Benzen wird eine Lösung von 21 mMol m-DVB 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 750 und einen Hydroxylgehalt von 9,52%. Daraus errechnet sich eine Funktionalität von 4,2.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß anstelle des m-DVB das p-DVB eingesetzt wird.

Die dampfdruckosmetrisch ermittelte Molmasse des hydroxylierten Produktes beträgt 550 und die aus dem Hydroxylgehalt von 9,58% berechnete Funktionalität 3,1.