



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209257
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 09 78
(21) (PV 5872-78)

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 01 05 83

(32)(31)(33) Právo přednosti od 13 09 77
(WP C 08 F/200 982)
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/48

(75)

Autor vynálezu

ANTONOVÁ ELISABETH dipl. chem., SCHKOPAU,
GRIEHL VOLKER dipl. chem.,
SCHULZ HANS-PETER ing., HALLE-NEUSTADT a
SINGER HANS prof. dr. dipl. chem., SCHKOPAU (NDR)

(54) Způsob přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace

Vynález se týká způsobu přípravy rozpustných organodilithiových iniciátorů polymerace získávaných reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů.

Je známo, že oligomerní dienyldilithiové sloučeniny, které mají v molekule 2 až 10 monomerních jednotek, se dají použít jako iniciátory pro přípravu „živých“ polymerů z konjugovaných anebo vinylsubstituovaných aromatických sloučenin. Tyto iniciátory vyžadují, aby se jejich příprava prováděla vesměs v přítomnosti polárního rozpouštědla, neboť se nedají připravit v rozpouštědlech s nízkou dielektrickou konstantou. Získávají se vesměs reakcí mezi kovovým lithiem a konjugovaným diem v přítomnosti polycyklického uhlovodíku v určitých éterech, jako např. tetrahydrofuranu, dimetoxyetanu nebo dietyléteru, které umožňují solvataci kationtů. U všech známých způsobů se použije éter nejméně ve stechiometrickém množství, vztaženo na kovové lithium, aby se dosáhlo rozumného výtěžku organodilithiové sloučeniny.

Dilithiové iniciátory polymerace jsou však v polárních rozpouštědlech tak nestabilní, že se po přípravě nedají skladovat delší dobu, aniž by nedošlo k podstatné ztrátě jejich aktivity (NSR-OS 2 003 384, USA 3 388 178). Trvanlivost organo-

lithných sloučenin je např. v tetrahydrofuranu při pokojové teplotě jen 2 h. Rovněž ve směsích z tetrahydrofuranu a inertních rozpouštědel reagují s tetrahydrofuranem a rozkládají se (Liebig. Ann. Chem. 747 (1971), str. 70–83).

V NSR-OS 1 817 479 a USA 3 377 404 bylo již popsáno připravovat oligomerní dienyldilithiové sloučeniny v polárních rozpouštědlech, jako např. tetrahydrofuranu nebo dietyléteru a vzápětí na to nahradit polární rozpouštědlo nepolárním rozpouštědlem, jako je např. n-hexan, cyklohexan, benzen nebo toluen.

Nevýhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že k přípravě iniciátorů jsou potřeba dva stupně a záměna rozpouštědel zvyšuje výrobní náklady. Další nevýhodou je to, že podmínky nutné k odstranění éteru mohou často vést k vedlejším reakcím mezi dilithiovým iniciátorem a éterem, které mají za následek částečnou deaktivaci iniciátoru, takže výsledné roztoky mono a dilithia obsahují i neaktivní molekuly iniciátoru. To má význam především tehdy, když se iniciátor používá k přípravě blokových polymerů typu A-B-A nebo k přípravě telechelických polymerů.

V USA 3 388 178 a NSR-AS 1 768 188 se popisují roztoky dilithiumisoprendimerů v benzenu, mající stabilitu 1 až 2 měsíce, pokud jsou skladovány při nízkých teplotách. Tyto roztoky se

připraví tak, že se směs disperse lithia v minerálním oleji, dimetyléteru a benzenu nechá reagovat při nízké teplotě -20 až -30 °C s konjugovaným dieny, odstraní se dimetyléter a přidá další benzen, načež se reakční směs zahřeje na 30 až 35 °C a odfiltruje nezreagované lithium. Jako katalyzátor se použije adukt lithia a konjugovaného dienu, rozpuštěný v benzenu.

Výsledné roztoky obsahují 20 až 30 objemových % dimetyléteru, vztaženo na celkový objem organických rozpouštědel. Dají se připravit roztoky o koncentraci aduktu od $1,5$ mol/l benzenu, avšak roztoky o koncentraci 1 mol/l a menší vykazují během delší doby větší stabilitu.

Kromě výše uvedených nevýhod záměny rozpouštědel mají tyto roztoky podle NSR-OS 2 148 147 další nevýhodu v tom, že obsahují trochu nerozpuštěného produktu, což je nevýhodné vzhledem k jejich použití jako katalyzátoru pro homogenní aniontovou polymeraci konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických monomerů. Rozpustnost je nutno ovlivnit třetím pracovním stupněm, kdy se provede prodloužení řetězce organo-dilithiové sloučeniny přidávkou malého množství konjugovaného dienu.

V NSR-OS 2 148 147 a FR 2 154 978 je popsán modifikovaný způsob, u něhož se dilithium-dienylolové oligomery připravují analogicky jako v USA 3 388 178 v dimetyléteru. Při náhradě dimetyléteru nepolárním rozpouštědlem se přidává k roztoku iniciátoru slabě solvatační aralalkyléter nebo diaryléter nebo terciární amin, jako např. anisol, dimetylanilin nebo trietylamin, čímž se dá odstranit dimetyléter při hlubších teplotách, takže se dá zabránit rozkladu. Tento způsob je z hlediska nákladů na aromatický éter neekonomický a způsobuje těžkosti při oddělování výševroucího éteru z konečného produktu.

Všechny známé způsoby vyžadují kromě toho dlouhé reakční časy k získávání dilithium-dienyloligomerů, eventuálně k oddělování éteru, použití jako reakční činidlo. Nevýhodné pro ekonomické uspořádání procesu jsou kromě toho hluboké reakční teploty jakož i nutné použití dispersí lithia s určitou velikostí částic, má-li se dosáhnout uspokojivých konverzí lithia.

Podle známých způsobů je nutno polycyklické aromatické uhlovodíky, například naftalen, použít jako aktivátory, přidávat v stechiometrických množstvích, která jsou ekvivalentní použitému lithiu, což zhoršuje použitelnost roztoků lithium-dienových aduktů.

Cílem vynálezu je odstranit uvedené nevýhody známých způsobů a umožnit dilithiaci konjugovaných dienu jednoduchou, hladce probíhající reakcí v jednom stupni při krátkých reakčních časech a relativně vysokých reakčních teplotách bez procesně technických potíží. Přitom by měly být zajištěny vysoké výtěžky a vysoká koncentrace dilithiových sloučenin v roztocích iniciátoru, jakož i vysoká stabilita proti rozkladu.

Vynález spočívá na potřebě vyvinout zlepšený

způsob získávání vysoce koncentrovaných roztoků dilithium-dienylolových oligomerů, obsahujících 2 až 6 monomerních jednotek na molekulu, vhodných jako iniciátory pro aniontové polymerace konjugovaných dienu a vinylsubstituovaných aromatických sloučenin na telechelické polymery, splňující výše uvedené požadavky.

Způsob přípravy rozpustných organolithiových iniciátorů polymerace, získaných reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů, podle vynálezu spočívá v tom, že se nechá reagovat při teplotách -30 až $+50$ °C, s výhodou od 10 do 30 °C, nejméně 1 h, $0,5$ až $1,5$ gramatomu lithia na mol dienu s konjugovaným dieny se 4 až 12 atomy uhlíku v molekule v přítomnosti 5 až 10 molů rozpouštědla, skládajícího se ze směsi 70 až 95 objemových % toluenu nebo dietyléteru a 5 až 30 objemových % tetrahydrofuranu, a v přítomnosti $0,005$ až $0,125$ molu polycyklické aromatické sloučeniny na ekvivalent lithia.

Jako aktivátor se používají polycyklické aromatické sloučeniny, z nichž je výhodné použít zejména naftalen, antracen nebo difenyl. Aktivátor podporuje tvorbu aduktu a potlačuje polymeraci dienu. Přitom je účelné používat jen co nejmenší nutné množství aktivátoru, což u způsobu podle vynálezu je $0,005$ až $0,125$ molu na ekvivalent lithia.

Je výhodné, je-li konjugovaným dieny $1,3$ -butadien, isopren nebo $2,3$ -dimetyl- $1,3$ -butadien.

Lithium může být v jakékoli formě, například jako drát, kousky nebo jemný prášek, přičemž se s kusovým lithiem dají dosáhnout stejně dobré výsledky.

Při přípravě rozpustných organolithiových iniciátorů polymerace se jako rozpouštědlo použije směs toluenu s tetrahydrofuranem nebo dietyléteru s tetrahydrofuranem. Množství rozpouštědla nepatří mezi kritické faktory, přesto však se pro dosažení vyšších koncentrací dilithiové sloučeniny za současného zajištění rozpustnosti používá 5 až 10 molů rozpouštědla na mol dienu.

Reakce je obecně uskutečnitelná při teplotách od -30 do $+50$ °C, s ohledem na další okolnosti je výhodné provádět ji při teplotách od $+10$ do $+30$ °C. Doba reakce by měla být minimálně 1 h, může se však s ohledem na další okolnosti prodloužit až na 3 h a více.

Způsob podle vynálezu lze provádět jak za přetlaku, tak i za atmosférického tlaku.

Výhodou způsobu podle vynálezu je to, že umožňuje provádět dilithiaci konjugovaných dienu jednoduchou hladce probíhající reakcí v jednom stupni při krátkých reakčních časech a relativně vysokých reakčních teplotách bez technologických obtíží. Přitom se dosahuje vysokých výtěžků a vysoké koncentrace, jakož i vysoké stability proti rozkladu.

Způsob podle vynálezu lze zvláště výhodně provádět zejména takto:

Do inertní atmosféry se vloží aktivátor, lithium

a vyčištěná a vysušená směs rozpouštědel. Do reakční směsi se kontinuálně přidává v průběhu 1 až 2 h konjugovaný dien za normálního tlaku. Konjugované dieny, které jsou za normálního tlaku a pokojové teploty kapalné, se přidávají ve formě směsi s rozpouštědly, butadien se přidá jako plyn, nebo ve zkapalněné formě. Reakční teplota je nejlépe 20 až 25 °C. Po skončení reakce se nezreagované lithium, použitelné při příští přípravě odfiltruje.

Výsledné dilithium-dienyloligomery obsahují 2 až 6 nomomerních jednotek v molekule a jsou plně rozpustné ve směsi rozpouštědel. Obsah lithia je 80 až 90 % hmotnostních, vztaženo na použité kovové lithium, přičemž z toho je 90 až 95 % hmotnostních ve formě polymeračně aktivní vazby C-Li.

Roztoky mají koncentraci od 1,6 do 2,6 gramů lithia na litr a dají se uchovávat po dobu 2 až 4 týdnů, aniž dojde k ztrátám iniciační aktivity, pokud se skladují při teplotách pod +5 °C a pod inertní atmosférou.

Podle vynálezu se tedy dají získat jednostupňovým procesem koncentrované stabilní roztoky organodilithiových sloučenin z lithia a 1,3-dienů, mající vyšší aktivitu iniciátoru.

Vynález se rovněž vyznačuje tím, že se dilithium – dienylové oligomery dají připravit z lehce přístupných a relativně levnějších výchozích látek za použití molárních množství lithia v kusové podobě a nižších množství lithia v kusové podobě v nižších množství aktivátoru jakož i za kratší reakční dobu a při relativně vyšší teplotě, přičemž se dosahuje dobrého výtěžku.

Vynález je dále objasněn na následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do baňky, opatřené míchadlem, teploměrem a kapací nálevkou, propláchnuté argonem se vložilo 6,3 g lithia v kusech 7,68 g naftalenu a 240 ml

toluenu, jakož i 60 ml tetrahydrofuranu. Z kapací nálevky se v průběhu 2 h přikapával roztok z 40,8 g isoprenu, 120 ml toluenu a 30 ml tetrahydrofuranu. Teplota se udržovala na +25 °C. Reakce ihned začala probíhat. Po skončení reakce se odfiltrovalo nezreagované lithium.

Výsledný roztok měl koncentraci lithia 1,8 ekvivalentů na litr. To odpovídá konverzi lithia 90 %. Aktivita (obsah lithia, vázaného na uhlík) byla 96 %.

Příklad 2

Příklad 1 byl opakován, s tím rozdílem, že se místo směsi toluenu s tetrahydrofuranem použilo směsi dietyléteru s tetrahydrofuranem, mající 10 objemových % tetrahydrofuranu. Konverze lithia byla 80 %, koncentrace lithia v roztoku byla 1,45 ekvivalentů na litr a aktivita iniciátoru 95,4 %.

Příklad 3

Do reakční baňky, podle příkladu 1, bylo vloženo 9,6 g naftalenu, 4,2 g lithia a směs 150 ml toluenu s 50 ml tetrahydrofuranu. V průběhu 2 h bylo přivedeno za míchání a při 20 °C 40,5 g plynného butadienu. Po skončení přidávání butadienu se reakční směs ještě 1 h míchala, načež se odfiltrovalo nezreagované lithium. Konverze lithia byla 85 %. Roztok vykazoval koncentraci lithia 2,7 ekvivalentu na litr a aktivitu 96 %.

Příklad 4

Do reakční baňky podle příkladu 1 bylo vloženo 1,57 g lithia ve formě kousků, 1,92 g naftalenu, 60 ml toluenu a 15 ml tetrahydrofuranu. Během 1,5 h se při 25 °C přidával roztok 21,6 g 2,3-dimetyl-1,3-butadienu v 30 ml toluenu a 7,5 ml tetrahydrofuranu. Po skončení přidávání 2,3-dimetyl-1,3-butadienu se směs míchala ještě 30 min a potom se roztok přefiltroval. Při 80 % konverzi lithia byla koncentrace lithia 1,6 ekvivalentu na litr a aktivita 94 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy rozpustných organolithiových iniciátorů polymerace, získávaných reakcí lithia s konjugovanými dieny v přítomnosti polycyklických aromatických sloučenin a éterů, vyznačený tím, že se nechá reagovat při teplotách – 30 až +50 °C, s výhodou od 10 do 30 °C, nejméně 1 h, 0,5 až 1,5 gramů lithia na mol dienu s konjugovaným dienem se 4 až 12 atomy uhlíku v molekule v přítomnosti 5 až 10 molů rozpouštědla, skládajícího se ze směsi 70 až 95 objemových

% toluenu nebo dietyléteru a 5 až 30 objemových % tetrahydrofuranu a v přítomnosti 0,005 až 0,125 molu polycyklické aromatické sloučeniny na ekvivalent lithia.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako polycyklické aromatické sloučeniny použije naftalen, antracen nebo difenyl.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že konjugovaným dienem je 1,3-butadien, isopren nebo 2,3-dimetyl-1,3-butadien.