



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

154 980

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 4/08

C 08 F 4/46

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 03 F/ 203 118

(22) 06.01.78

(44) 05.05.82

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;
(72) ANTON, ELISABETH,DIPL.-CHEM.;GOETZ, REINER,DR. DIPL.-ING.;GRIEHL, VOLKER,DIPL.-CHEM.;
STUBENRAUCH, DIETER;DD;
WEBER, LOTHAR,DR. DIPL.-CHEM.;FROEHLICH, HANS-OTTO,DR. DIPL.-CHEM.;
HEUBLEIN, GUENTHER,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;KEISER, STEFAN,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
STADERMANN, DIETMAR,DR. DIPL.-CHEM.;HARTUNG, HORST,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) DR. HARRY SCHLIEF, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN POLYMERISATION VON BUTADIEN AUS C₄-FRAKTIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien aus C₄-Fraktionen, vorzugsweise unter Einsatz der bei der Erdoelpyrolyse anfallenden C₄-Fraktion mittels bifunktioneller, loeslicher Dialkalimetallinitiatoren. Das Ziel besteht darin, die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Abtrennung der anderen Bestandteile der C₄-Fraktion und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchzufuehren. Es wurde gefunden, daß Butadien selektiv in Polybutadieno und bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Monomere in Copolymere ueberfuehrt und deren Molmassen gezielt eingestellt werden koennen, wenn als Initiatoren Dilithiumaddukte substituierter oder nichtsubstituierter konjugierter Diene mit 2 bis 6 Monomereinheiten im Molekuel verwendet werden. Durch Zugabe geeigneter Agentien sind bifunktionelle Produkte darstellbar.

Anmelder:
VEB Chemische Werke Buna

Bevollmächtigter Vertreter:
Dr. Harry Schließ im
VEB Chemische Werke Buna

4212 Schkopau

203118 -4-

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C_4 -Fraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von Polybutadienen mittels löslicher, stabiler Dialkalimetallorgano-Polymerisationsinitiatoren unter Verwendung von C_4 -Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefingemischen, als Butadienquelle. Dabei wird der Reinigungsprozeß des Butadiens eingespart und Butadien, das in der C_4 -Fraktion enthalten ist, direkt als Ausgangsmaterial verwendet und selektiv zu Polymeren umgesetzt, die die Eigenschaften eines lebenden Polymeren haben.

Die anderen ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe der C_4 -Fraktion bleiben unumgesetzt zurück und stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Butadiencopolymeren des Typs A - B - A und von Copolymeren mit statistischer Monomerenverteilung, wobei die Copolymeren eine vorbestimmte Molmasse und eine enge Molekulargewichtsverteilung haben.

Die Erfindung ermöglicht ebenso die Verwendung butadienhaltiger C_4 -Fraktionen für die Herstellung von niedermolekularen Polybutadienen und Butadiencopolymeren, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe enthalten und die eine vorbestimmte Molmasse bei einer engen Molekulargewichtsverteilung besitzen (Telechelic-Polymere).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DT-OS 2 431 258 ist bekannt, daß Polybutadiene durch Lösungspolymerisation mittels lithiumorganischer Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel $R-Li$ (R - Alkyl, Aryl), z. B. n -Butyllithium, unter Verwendung eines butadienhaltigen C_4 -Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können. Zur Erzielung hoher 1,2-Strukturanteile im Polybutadien werden dem Polymerisationssystem vor oder während der Polymerisation polare Verbindungen als Elektronendonatoren zugesetzt.

Die Kombination der Organolithiumverbindung mit einer polaren Verbindung ergibt gemäß dieser DT-OS außerdem eine Katalysatorspezies, die weniger mit den übrigen Bestandteilen des C_4 -Stromes, insbesondere mit den als Verunreinigung enthaltenen C_5 -Kohlenwasserstoffen, reagiert und demzufolge in geringerem Maße deaktiviert wird als dies sonst der Fall ist. Das hat den Vorteil, daß eine geringere Menge an Organolithiumverbindung eingesetzt werden muß.

Den Beispielen der DT-OS 2 431 258 ist jedoch zu entnehmen, daß immer noch bis zu 65 % der eingesetzten Lithiumorganoverbindung zum Abfangen von Verunreinigungen benötigt werden und daß der Butadienumsatz nur ca. 60 % beträgt. Die Verwendung einer Monolithiumverbindung als Polymerisationsinitiator hat außerdem den Nachteil, daß sich keine Polymere herstellen lassen, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe enthalten; die erhaltenen Polymeren sind nur an einem Kettenende funktionalisierbar.

Weiterhin ist die Synthese von Blockcopolymeren des Typs A-B-A mittels Initiatoren der allgemeinen Formel R-Li problematisch.

Dem Fachmann ist bekannt, daß solche Polymere in der Regel durch anionische Polymerisation mit bifunktionellen, meist Dilithiumorganoverbindungen in stöchiometrisch kontrollierbarer Reaktion bei Verwendung von reinem Butadien als Monomeren darstellbar sind (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974) 5, S. 191; US-PS 3 135 716; DT-OS 2 425 924; SU-PS 296 775). In verschiedenen Patentschriften (DT-PS 1 169 674, DT-AS 1 170 645, DL-PS 99 170) werden die Dilithiumaddukte von konjugierten Dienen, insbesondere von 1,3-Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien, die 1 - 7 Dieneinheiten enthalten, als besonders geeignete Initiatoren hervorgehoben.

Zur Bildung dieser Alkalimetalladdukte ist unbedingt ein Äther als Reaktionsmedium erforderlich, da sie nicht in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante hergestellt werden können (US-PS 2 816 936).

Führt man mit solchen Ätherhaltigen Initiatorlösungen Polymerisationen durch, tritt sehr leicht eine Minderung der Initiator- und der Polymeraktivität infolge von Ätherspaltungen ein. Bekannte Verfahren sehen deshalb vor der Polymerisationsreaktion den vollständigen oder teilweisen Ersatz des Äthers durch ein unpolares Lösungsmittel vor (US-PS 3 377 404, 3 388 178, DT-AS 1 768 188, DT-OS 1 817 479), da bei der Polymerisation von reinem 1,3-Butadien in Kohlenwasserstoffen auch in Gegenwart geringer Mengen polarer Solventien bei entsprechender Reinheit der Reaktanten Nebenreaktionen kaum zu erwarten sind. Jedoch führen die Bedingungen, die zur Entfernung des Äthers erforderlich sind, oft schon selbst zu einer teilweisen Desaktivierung des Initiators und zu erhöhten Betriebskosten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, Polybutadiene, Butadiencopolymere und telechelische Butadien homo- oder -copolymere ohne die Nachteile der bekannten Verfahren unter Verwendung von C_4 -Fraktionen als Butadienquelle, wie sie insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, auf ökonomische Weise mit kurzen Polymerisationszeiten herzustellen.

Durch Zumischen anderer anionisch polymerisierbarer Monomere zur C_4 -Fraktion sollen auch Butadienblockcopolymere vom Typ A-B-A oder Butadiencopolymere mit statistischer Monomerenverteilung darstellbar sein. Die telechelischen Butadien homo- und -copolymeren sollen eine Funktionalität von annähernd 2 aufweisen. Das Molekulargewicht der Polymeren soll in jedem gewünschten Bereich einstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien aus C_4 -Fraktionen mittels spezieller bifunktionaler Alkalimetallinitiatoren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 1,3-Butadien aus einer butadienhaltigen C_4 -Fraktion mit Hilfe von löslichen Organolithium-Polymerisationsinitiatoren von substituierten oder nichtsubstituierten konjugierten Dienen, die 2 - 6 Monomereinheiten pro Molekül enthalten, in lebende Butadien homo- oder -copolymere überführt wird.

Die verwendeten löslichen Organolithium-Polymerisationsinitiatoren werden durch Umsetzung von Lithium mit einem konjugierten Dien, das 4 - 12 Kohlenstoffatome pro Molekül enthält, wie 1,3-Butadien, Isopren oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, in Gegenwart katalytischer

Mengen eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Naphthalin, Anthracen oder Diphenyl, in einem Toluol/Tetrahydrofuran- oder Diäthyläther/Tetrahydrofuran-Gemisch, das 5 - 30 Vol-% Tetrahydrofuran, bezogen auf das Gesamtvolumen an Lösungsmittel, enthält, bei 10 bis 30° C innerhalb von 1- 3 Stunden erhalten. Die resultierenden Lösungen von Dilithiumdienyloligomeren sind hochkonzentriert und weisen eine Konzentration von 1,6 bis 2,6 g-Atome Lithium/Liter auf, wovon 90 - 98 % in Form der polymerisationsaktiven C-Li-Bindung vorliegen. Aufgrund der hohen Lithiumkonzentrationen und des geringen Anteils stark polarer Solventien in der Initiatorlösung werden mit dem Initiator auch nur minimale Mengen des polaren Lösungsmittels in das Polymerisationssystem eingebracht, so daß keine Minderung der Initiator- und Polymeraktivität durch Nebenreaktionen mit dem Äther eintritt.

Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es ist eine Polymerisation in Substanz oder auch in Abhängigkeit von der Butadienkonzentration in der C₄-Fraktion in Lösung bei Zusatz von unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Benzinfraktionen, möglich. Bevorzugt wird ohne Zusatz eines unpolaren Lösungsmittels als Polymerisationsmedium gearbeitet, wobei die nicht polymerisierbaren Komponenten der C₄-Fraktion als Verdünnungsmittel wirken.

Als Comonomere für eine Copolymerisation eignen sich alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, wie Isopren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol oder Methylmethacrylat, als Zusatz zur C₄-Fraktion. Es können sowohl Blockcopolymere vom Typ A-B-A als auch Copolymere mit statistischer Monomerenverteilung hergestellt werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von -75 bis 150° C, vorzugsweise bei -10 bis 100° C bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Durch Verwendung der oligomeren Dilithiumdienylverbindungen als Initiatoren ist die Initiierungsdauer so gering, daß die Polymerisationsreaktion praktisch momentan beginnt und die Prozeßdauer kurz ist. Die Polymerisationszeiten betragen in der Regel 1 bis 3 Stunden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Erfindungsgemäß können Homo- und Copolymere mit sehr hohem Molekulargewicht, z. B. 200 000, sowie auch mit sehr niedrigem Molekulargewicht, z. B. 1000 bis 10 000 hergestellt werden.

Die aktiven Kettenenden der resultierenden lebenden Polymeren können in bekannter Weise mit elektrophilen, endgruppenbildenden Agentien, wie z. B. CO_2 , Alkylenoxide oder Epichlorhydrin, funktionalisiert werden, so daß sehr vorteilhaft telechelische Polymere hergestellt werden können.

Während der Polymerisationsreaktion treten keine Abbruchreaktionen auf, so daß nach der Funktionalisierung der aktiven Polymeren telechelische Polymere mit hoher Funktionalität erhalten werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte haben die gleichen Eigenschaften wie die bei Verwendung von reinem Butadien erhaltenen Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme und billige Methode zur Herstellung von Polybutadienen und Butadiencopolymeren mit und ohne funktionellen Endgruppen, ohne daß eine teure Butadienextraktionsstufe durchgeführt werden muß.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1

12,5 mmol Oligoisoprenyldilithium, gelöst in 18 ml eines Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisches (Volumenverhältnis 90 : 10), werden mit 90 ml einer C₄-Fraktion, die 35 Gew.-% Butadien enthält, in 520 ml n-Heptan in einen Glasautoklaven gebracht. Das homogene Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 10° C gerührt und anschließend die Polymerisation mit Methanol abgebrochen. Es werden 20,5 g Polybutadien erhalten, was einem Butadienumsatz von nahezu 100 % entspricht.

Beispiel 2

Zu 75 mmol Oligoisoprenyldilithium, gelöst in 110 ml Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch, werden innerhalb von 2 Stunden 200 g einer C₄-Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien enthält, kontinuierlich bei 10°C in einem Glasautoklaven zudosiert. Nach beendeter Polymerisation werden 13,5 g Äthylenoxid zu der homogenen Lösung hinzugefügt, anschließend wird mit Wasser hydrolysiert. Man erhält 73 g eines flüssigen Polybutadiens, das an jedem Kettenende eine primäre OH-Gruppe enthält. Die mittlere Molmasse beträgt 1050 und entspricht der aus dem Monomer-/Initiator-Verhältnis berechneten Molmasse von 1000. Das Polymere hat eine Mikrostruktur von 20 % 1,2- und 80 % 1,2-Strukturanteilen. Die mittels acidimetrischer Titration und mittels H-NMR-Untersuchungen bestimmte Funktionalität beträgt 1,86. Der Butadienumsatz ist nahezu 100 %ig.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 26 mmol Oligobutadienyldilithium in 40 ml Toluol/Tetrahydrofuran-Gemisch wird ein Gemisch von 100 ml C₄-Fraktion, die 35 Gew.-% Butadien enthält, und 15 g Styrol in 300 ml Toluol gegeben. Das homogene Reaktionsgemisch wird in einem Autoklaven 2 Stunden bei 20° C gerührt. Es entsteht in 100 %iger Ausbeute ein Copolymeres von Butadien und Styrol. Das Produkt weist einen Styrolgehalt von 40 % auf.

Beispiel 4

30 mmol Oligoisoprenyldilithium, gelöst in 45 ml Toluol/Tetrahydrofuran gemisch werden innerhalb von 2 Stunden in einem Glasautoklaven mit 200 g einer C_4 -Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien enthält, kontinuierlich bei $10^\circ C$ versetzt. Anschließend wird noch 1 Stunde gerührt und dann die Polymerisation mit 25,7 g γ -Butyrolacton abgebrochen. Das sich bildende Polybutadienalkoholat wird mit Wasser hydrolysiert. Man erhält in 100 %iger Ausbeute ein flüssiges, OH-endständiges Polybutadien mit einer mittleren Molmasse von 2 350, die im Bereich der theoretisch ermittelten Molmasse von 2 500 liegt. Die Funktionalität des Polymeren beträgt 2. Das Polymer weist eine Mikrostruktur von 75 % 1,2- und 25 % 1,4-Einheiten auf.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C_4 -Fraktionen zu Homo- oder Copolymeren mit und ohne funktionelle Gruppen und mit vorbestimmten Molmassen von z. B. 1000 bis mehrere 100 000 in homogener Phase in Gegenwart von Alkaliinitiatoren, vorzugsweise Lithiuminitiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren Dilithiumaddukte von substituierten oder nichtsubstituierten konjugierten Dienen, die 2 bis 6 Monomereinheiten pro Molekül enthalten und die in Toluol/Tetrahydrofuran- oder Diäthyläther/Tetrahydrofurangemischen hergestellt werden, verwendet werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in Substanz ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation bei solchen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, daß die Monomerenmischung in flüssiger Phase vorliegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von -10 bis 100° C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Blockcopolymeren vom Typ A-B-A, wobei B einen Polydienblock darstellt, oder von statistischen Copolymeren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Isopren oder Methylmethacrylat, als Comonomere verwendet werden.