



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 670 A1

4(51) C 08 F 36/06
C 08 F 4/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 245 284 8	(22)	29.11.82	(44)	23.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Selektivpolymerisation von Butadien aus C ₄ -Fraktionen
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien-(1,3) aus C₄-Fraktionen mittels niedermolekularer Polyolithiuminitiatoren. 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 durchzuführen. Es wurde gefunden, daß Butadien-(1,3) selektiv in sternförmige Polybutadiene überführt und deren Molmassen gezielt eingestellt werden können, wenn als Initiatoren Reaktionsprodukte von Divinylbenzen mit Alkylolithiumverbindungen verwendet werden. Mit diesen Initiatoren sind nach Kettenabbruch mit elektrophilen Reagentien endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität von 2 bis 4,5 darstellbar.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Selektivpolymerisation von Butadien-(1,3) aus C₄-Fraktionen mittels alkalimetallorganischer Initiatoren, vorzugsweise Lithiuminitiatoren, zu lebenden Polymeren mit vorzugsweise niederen bis mittleren Molmassen und anschließende Funktionalisierung der lebenden Polymeren mit elektrophilen Reagentien, z. B. Alkylenoxiden, Kohlendioxid oder gamma-Butyrolacton, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in der C₄-Fraktion in Gegenwart von Polylithiuminitiatoren, die durch Umsetzung von technischen Divinylbenzengemischen, die aus 10 bis 70 Gew.-% Divinylbenzen, 80 bis 30 Gew.-% Ethylstyren und etwa 10 Gew.-% Diethylbenzen bestehen, mit einer Alkylmonolithiumverbindung, vorzugsweise sec., iso- oder n-Butyllithium, wobei das Molverhältnis von Vinylgruppen im Divinylbenzengemisch: Alkylolithiumverbindung = 1,1 bis 2:1 beträgt, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise Benzen oder Toluol, erhalten werden, bei Temperaturen von 198 K bis 423 K durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation bei 263 K bis 373 K erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Polymerisation von Butadien-(1,3) mittels löslicher, mehrfach metallierter Lithiumorganoinitiatoren unter Verwendung technischer C₄-Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefingemischen, als Butadienquelle.

Damit werden energie- und arbeitsintensive Stofftrennprozesse zur Gewinnung und Reinigung des Butadiens-(1,3) eingespart und Butadien-(1,3), das in der C₄-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 C₄-Fraktion bleiben unumgesetzt zurück und stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Erfindungsgemäß können sternförmig aufgebaute Butadienpolymere mit vorbestimmter Molmasse und enger Molmassenverteilung hergestellt werden.

Die Erfindung ermöglicht insbesondere nach Zugabe geeigneter elektrophiler Verbindungen zu den lebenden Polymeren die Herstellung von niedermolekularen Polybutadienen mit funktionellen Endgruppen, die eine Funktionalität größer 2 aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2431258 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 C₄-Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können.

Die Initiatoreffektivität ist jedoch gering, da den Beispielen der DE-OS 2431258 zu entnehmen ist, daß 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 keine Polymeren hergestellt werden können, die mehr als eine funktionelle Endgruppe pro Molekül enthalten. Weiterhin ist die Synthese von sternförmig aufgebauten Polybutadienen nur durch Kupplung der monofunktionellen lebenden Polymeren mit polyfunktionellen Kupplungsmitteln möglich, wobei die Kupplungsreaktion in den meisten Fällen nicht selektiv verläuft und die resultierenden Polymeren keine reaktiven Gruppen an den Kettenenden enthalten.

Die DD-PS 154980, 154981 und 154982 beschreiben zwar ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien aus C₄-Fraktionen mittels bifunktioneller Alkalimetallorganoinitiatoren, nach dem Butadien-(1,3) in 100%iger Ausbeute in Butadienpolymere überführt werden kann und nach dem bifunktionelle Polybutadiene darstellbar sind, jedoch sind Polybutadiene mit einer Funktionalität größer 2 sowie sternförmige Polymere nach diesem Verfahren nicht erhältlich. Es ist auch bekannt, daß aus reinem Butadien-(1,3) durch anionische Polymerisation mit tri- oder höherfunktionellen Alkalimetallinitiatoren, meist Lithiumverbindungen, sternförmige Polymere bzw. endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität größer 2 dargestellt werden können (US-PS 3644322, US-PS 3652516, US-PS 3725368, US-PS 3734973, US-PS 3862251, DE-OS 2063642, DE-OS 2231958, DE-OS 2408696, DE-OS 2427955).

Nach diesen Verfahren werden Organomonolithiumverbindungen mit polyvinylaromatischen Verbindungen, wie Divinylbenzen oder Diisopropenylbenzen, zu di- oder mehrfach metallierten Verbindungen umgesetzt und als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Je nach den Reaktionsbedingungen sind die dabei resultierenden polyfunktionellen

Alkalimetallorganoverbindungen 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 als Initiatoren für anionische Polymerisationen nur bedingt verwendbar. Die mehrfach metallierten Initiatoren weisen selbst hohe relative Molmassen auf, so daß sie zur Synthese von telechelischen Polybutadienen mit niedriger Molmasse nicht geeignet sind.

Die polyfunktionellen Alkaliorganoverbindungen sind allgemein in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Die Zugabe geringer Monomermengen führt in einigen Fällen zur Bildung lebender Oligomere, deren bessere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zwar die Weiterpolymerisation neu hinzugefügter Monomermengen in homogener Phase ermöglicht, jedoch die Darstellung von Polymerisaten definierter relativer Molmassen problematisch erscheinen läßt.

Auch ein Zusatz polarer Solventien verbessert die Löslichkeit der Initiatoren in Kohlenwasserstoffen.

Viele Initiatoren sind überhaupt nur in Anwesenheit starker polarer Solventien darstellbar. Führt man mit solchen, z. B. etherhaltigen Initiatorlösungen Polymerisationen durch, so treten sehr leicht Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, -übertragung oder Etherspaltung ein, wobei Polymere mit breiter Molmassenverteilung und niedriger Funktionalität erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, sternförmige Polybutadiene und telechelische Butadienpolymere unter Verwendung von C_4 -Fraktionen, wie sie insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, als Butadienquelle auf ökonomische Weise ohne die Nachteile der bekannten Verfahren herzustellen.

Die telechelischen Butadienpolymeren sollen Funktionalitäten von mehr als 2 aufweisen. Die Molmasse 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 Butadien-(1,3) aus technischen C_4 -Fraktionen mittels mehrfunktioneller Alkalimetallorganoinitiatoren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Butadien-(1,3) aus einer butadienhaltigen C_4 -Fraktion mit Hilfe von in Kohlenwasserstoffen löslichen Polylithiuminitiatoren, die durch Umsetzung von technischen Divinylbenzengemischen, die aus 10 bis 70 Gew.-% Ethylstyren und etwa 10 Gew.-% Diethylbenzen bestehen, mit einer Alkylmonolithiumverbindung, vorzugsweise sec.-, iso- oder n-Butyllithium, wobei das Molverhältnis von Vinylgruppen: Alkylolithium = 1,1–2:1 beträgt, in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise Benzen oder Toluol, erhalten werden, in lebende Butadienpolymere überführt wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Initiatoren sind in Kohlenwasserstoffen vollständig löslich und stellen lineare, unvernetzte und niedermolekulare Lithiumorganoverbindungen dar. Die Zahl der Lithiumatome pro Initiator-molekül wird durch das Molverhältnis von Vinylgruppen zu Alkylolithium bestimmt und entspricht dem Zahlenwert 2 bis 4,5. Diese Initiatoren sind damit besonders für die Synthese von niedermolekularen telechelischen Polymeren mit enger Molmassenverteilung und hoher Funktionalität geeignet.

Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es ist eine Polymerisation in der C_4 -Fraktion ohne zusätzliche Lösungsmittel oder auch in Abhängigkeit von der Butadienkonzentration in der C_4 -Fraktion in Lösung bei Zusatz von unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Benzen, Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Benzinfractionen, möglich. Bevorzugt wird ohne Zusatz eines Lösungsmittels als Polymerisationsmedium gearbeitet, wobei die nicht polymerisierbaren Komponenten der C_4 -Fraktion als Verdünnungsmittel wirken.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 198 K bis 423 K, vorzugsweise bei 263 K bis 373 K, bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisationszeiten betragen in der Regel 1 bis 3 Stunden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch die gewünschte Molmasse der Polymerisate bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Erfindungsgemäß können Polymere mit sehr hoher Molmasse, z. B. 200 000, sowie auch mit sehr niedriger Molmasse, z. B. 1 000 bis 10 000, hergestellt werden.

Selbstverständlich können auch Butadiencopolymere bei Zusatz geeigneter anionischer polymerisierbarer Comonomere, wie Isopren, Styren oder alpha-Methylstyren, zur C_4 -Fraktion dargestellt werden.

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

Während der Polymerisationsreaktion treten keine Abbruchsreaktionen 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-(1,3) erhaltenen Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme und billige Methode zur Herstellung von Polybutadienen mit und ohne funktionellen Endgruppen, ohne daß eine teure Butadienextraktionsstufe aus der C_4 -Fraktion durchgeführt werden muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß Nachteile bekannter Verfahren, wie Nichtzugänglichkeit von niedermolekularen höherfunktionellen Lithiuminitiatoren, niedrige Initiatoreffektivität, begrenzte Molmasseneinstellbarkeit, breite Molmassenverteilungen und niedrige Funktionalitäten bei den Polymerprodukten, beseitigt werden.

Die resultierenden Polymeren sind sternförmige Polymere, die eine geringere Viskosität aufweisen als lineare Polymere, wodurch die Verarbeitbarkeit der Polymeren erleichtert wird.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß reaktive Polymere mit gezielten, steuerbaren Funktionalitäten von mehr als 2 dargestellt werden können. Die Funktionalität der Polymeren entspricht der des Initiators und liegt zwischen 2 und 4,5. Diese Polymeren lassen sich einfach durch bifunktionelle Vernetzungsmittel härten.

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

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu 125 ml einer Initiatorlösung, die durch Reaktion von 40 mmol sec. Butyllithium mit einem technischen Divinylbenzengemisch, das 79 mmol Vinylgruppen enthält, in Benzen dargestellt wurde, werden innerhalb von 2 Stunden 200 g C_4 -Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, kontinuierlich bei 323 K in einem Glasautoklaven zudosiert. Nach beendeter Polymerisation werden 1,95 g Ethylenoxid zu der homogenen Lösung hinzugefügt, anschließend wird mit 50 ml Wasser hydrolysiert und die Polymerlösung bei Raumtemperatur entgast. Danach wird die wäßrige Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer bei 323 K entfernt. Man erhält in 100%iger Ausbeute ein flüssiges Polybutadien mit einer mittleren Molmasse von 8250 und einer Mikrostruktur von 62 Mol-% 1,4-, 32 Mol-% 1,2-Strukturanteilen und 6 Mol-% Vinylaromatengehalt. Der durch acidimetrische Titration bestimmte Hydroxylgehalt beträgt 0,91 Gew.-%, was einer Funktionalität von 4,4 entspricht.

Beispiel 2

Ein Initiator, hergestellt aus 60 mmol n-Butyllithium und technischem Divinylbenzen, das 120 mmol Vinylgruppen enthält, gelöst in 560 ml Benzen und 240 g einer C₄-Fraktion, die 30 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, werden in einen Glasautoklaven gebracht. Das homogene Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei 293 K gerührt und anschließend mit 3 g Ethylenoxid funktionalisiert. Nach Aufarbeitung wie im Beispiel 1 erhält man 71 g eines flüssigen Polybutadiens. Das Polymere weist eine mittlere Molmasse von 5200, einen Hydroxylgehalt von 1,41 Gew.-% und eine Mikrostruktur von 60 Mol-% 1,4-, 35 Mol-% 1,2-Polybutadien und einen Vinylaromatengehalt von 8 Mol-% auf. Die Funktionalität beträgt 4,3.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 265 g einer C₄-Fraktion, die 35 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, und einer Lösung eines Initiators, der aus 88,2 mmol iso-Butyllithium und einem technischen Divinylbenzen mit 110 mmol Vinylgruppen erhalten wurde, in 195 ml Toluol wird 1 Std. bei 373 K polymerisiert. Anschließend wird mit 5 g Ethylenoxid funktionalisiert. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung erhält man 92 g eines flüssigen Polybutadiens mit einer mittleren Molmasse von 2300, einem Hydroxylgehalt von 1,63 Gew.-% und einer Funktionalität von 2,2.
