



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 233 576 A1

4(51) C 08 F 36/06
C 08 F 4/48
C 08 F 297/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 272 393 4	(22)	03.01.85	(44)	05.03.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, P 2/85, DD

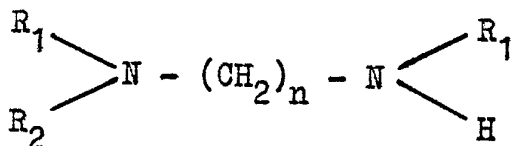
(72) Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Fröhlich, Hans-Otto, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schreer, Heike, Dr. Dipl.-Chem.; Klein, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur selektiven But-1,3-dienpolymerisation aus C₄-Fraktionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von But-1,3-dien unter Einsatz der bei der Erdölpyrolyse anfallenden C₄-Fraktion mittels stabiler, durch Umsetzung von Monolithiumorganylen R-Li mit N,N'-Dialkyl-N-allylalkylen-diaminen im Molverhältnis 2:1 in aliphatischen, cycloaliphatischen, olefinischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Verdünnungsmittel erhalten Initiatorlösungen, wobei die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Abtrennung der anderen Bestandteile der C₄-Schnitte und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchgeführt wird. Butadien wird selektiv in Polybutadiene und bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Monomere in Copolymere überführt, deren Molmassen gezielt eingestellt werden können. Durch Zugabe geeigneter Agenzien sind bifunktionelle Polymere mit Funktionalitäten nahe 2 darstellbar.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur selektiven Butadienpolymerisation aus C₄-Fraktionen zu Homo- oder Copolymeren mit lebenden Kettenenden und mit vorbestimmten Molmassen sowie mit Mikrostrukturen, die in den Bereichen hoher 1,4- bis hoher 1,2-Strukturgehalte variiert werden können, in homogener Phase bei Temperaturen zwischen 263 und 353 K in Gegenwart von Lithiuminitiatoren und gegebenenfalls polaren Solvatationsmitteln und anschließender Funktionalisierung mit elektrophilen Agenzien, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation und Copolymerisation des But-1,3-diens aus der C₄-Fraktion mit Dilithium-Initiatoren durchgeführt wird, die Reaktionsprodukte von Lithiumorganyle R-Li (R = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen) und N,N'-Dialkyl-N-allyl-alkylendiaminen der allgemeinen Formel



in Kohlenwasserstoffen im Molverhältnis 2:1 sind, wobei n = 2 bis 6;

R₁ = n-Alkyl-, i-Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkylrest;

R₂ = CH₂ = CH — CH₂ —, R₃ = CH = CH — CH₂ —, CH₂ = C(R₃) — CH₂ — oder CH₂ = CH — C(R₃)H —;

R₃ = n-Alkyl-, i-Alkyl-, Cycloalkyl-, Arylalkylrest bedeuten.

2. Verfahren nach Punkt 1), **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung von Blockcopolymeren oder statistischen Copolymeren anionisch polymerisierbare Monomere, wie Isopren, Styren oder alpha-Methylstyren, als Comonomere verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von Polybut-1,3-dienen unter Verwendung von C₄-Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefingemischen als But-1,3-dienquelle.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von But-1,3-dienpolymeren des Typs A-B-A und von Copolymeren mit statistischer Monomerenverteilung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß But-1,3-dien mittels lithiumorganischer Verbindungen selektiv aus but-1,3-dienhaltigen C₄-Fraktionen polymerisiert werden kann. Die bei der anionischen Polymerisation festgestellten allgemeinen Zusammenhänge lassen sich auch bei der But-1,3-dienpolymerisation aus der C₄-Fraktion erkennen. So wird z. B. nach der JP-PS 7342717 eine C₄- oder C₅-Fraktion, die But-1,3-dien oder Isopren enthält, mit Butyllithium behandelt. Das in 100%iger Ausbeute erhaltene Polybut-1,3-dien weist ähnliche Eigenschaften auf wie ein unter Verwendung von reinem But-1,3-dien hergestelltes Polymeres.

Nach der DE-OS 2431258 werden Polybut-1,3-diene durch Lösungspolymerisation mittels lithiumorganischer Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel R-Li (R = Alkyl-, Arylrest), z. B. n-Butyllithium, unter Verwendung eines but-1,3-dienhaltigen C₄-Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt. Die Erzielung hoher 1,2-Strukturanteile wird erreicht, indem dem Polymerisationssystem polare Verbindungen als Elektronendonatoren zugesetzt werden.

Die Kombination der Lithiumorganoverbindung mit einer polaren Verbindung ergibt gemäß dieser DE-OS eine Katalysatorspezies, die weniger mit den als Verunreinigung enthaltenen C₃-Kohlenwasserstoffen reagiert und demzufolge in geringerem Maße deaktiviert wird als dies sonst der Fall ist. Dies hätte den Vorteil, daß eine geringere Menge an Lithiumorganoverbindung eingesetzt zu werden braucht.

Den Beispielen der obigen DE-OS ist jedoch zu entnehmen, 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 hat außerdem den Nachteil, daß sich keine Polymeren herstellen lassen, die an beiden Kettenenden funktionelle Gruppen tragen. Die erhaltenen Polymeren sind prinzipiell nur an einem Kettenende funktionalisierbar. Weiterhin ist damit die Synthese von Blockcopolymeren des Typs A-B-A problematisch. Dem Fachmann ist bekannt, daß solche Polymere in der Regel durch anionische Polymerisation mit bifunktionellen, meist Dilithiumverbindungen in stöchiometrisch kontrollierbarer Reaktion bei Verwendung von reinem Butadien und z. B. Styren als Monomere darstellbar sind (Faserforschung und Textiltechnik 25 [1974] 5, S. 191; US-PS 3135716; DE-OS 2425924; SU-PS 296775).

Aus anderen Arbeiten (R. J. Sonnenfeld, Am. Chem. Soc. Polym. Chem., Polymer preprints 16 [1975], S. 346–350) ist ebenfalls bekannt, daß Polybutadiene und Butadien-Styren-Copolymere aus Kohlenwasserstoffströmen niedriger Butadienkonzentration hergestellt werden können. Wichtig ist dabei, Acetylene und Kumulene zu entfernen. Nur solche Systeme ergeben Polymere, die analog denjenigen sind, die aus Reinstbut-1,3-dien erhalten werden.

Höherfunktionelle Alkaliorganoverbindungen (f 1) sind allgemein in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Die Zugabe geringer Monommengen führt in einigen Fällen zur Bildung lebender Oligomere, deren bessere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen zwar die Weiterpolymerisation neu hinzugefügter Monommengen in homogener Phase ermöglicht, jedoch, wie der Fachmann weiß, die Darstellung von Polymerisaten definierter relativer Molmasse problematisch erscheinen läßt.

Auch ein Zusatz polarer Solventien verbessert die Löslichkeit der Initiatoren in Kohlenwasserstoffen (DE-OS 3042559). Viele Initiatoren sind überhaupt nur in Anwesenheit stark polarer Solventien darstellbar. Führt man mit solchen z. B. etherhaltigen Initiatorlösung Polymerisationen durch, tritt sehr leicht eine Minderung der Initiatoreffektivität infolge von Etherspaltungen ein. Bekannte Verfahren sehen deshalb vor der Polymerisationsreaktion den vollständigen oder teilweisen Ersatz des Ethers durch ein unpolares Lösungsmittel vor (US-PS 3377404, 3388171, DE-AS 1768188, DE-OS 1817479), da bei der Polymerisation von reinem But-1,3-dien 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 Ethers erforderlich sind, oft schon selbst zu einer teilweisen Desaktivierung des Initiators und zu erhöhten Betriebskosten. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens besteht darin, daß der Selbstentzündungspunkt des Diethylethers sehr niedrig liegt, so daß er nicht ohne Risiko im industriellen Maßstab eingesetzt werden kann.

Nach den DD-PS 154981 und 154982 sowie der DE-OS 3101229 wird But-1,3-dien aus technischen C₄-Gemischen mittels spezieller Dilithiumditertiärdiamine bzw. Dilithiumdiamide, die in unpolaren Solventien löslich sind, selektiv polymerisiert, wobei bifunktionelle telechelische Butadien homo- oder -copolymere erhalten werden. Endständig funktionelle Polymere, die an den Kettenenden unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen, können mit diesen Initiatorsystemen jedoch nicht dargestellt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, But-1,3-dien selektiv aus ungetrennten, keine C-H-aciden Komponenten enthaltenden C₄-Fraktionen der Erdölpyrolyse zu polymerisieren, wobei die Abtrennung des But-1,3-diens vor der Polymerisationsreaktion eingespart und But-1,3-dien allein in ein Polymerprodukt überführt werden soll, das die Eigenschaften eines lebenden Polymeren hat. Weiterhin sollen durch Zugabe anderer anionisch polymerisierbarer Monomere zur C₄-Fraktion auch But-1,3-dienblockcopolymere des Typs A-B-A oder Butadiencopolymere mit statistischer Monomerenverteilung entstehen.

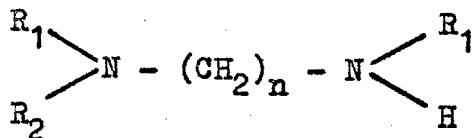
Ferner soll die Synthese von telechelischen But-1,3-dienhomo- und But-1,3-diencopolymeren, die eine Funktionalität nahe 2 aufweisen, möglich sein.

Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymeren soll in jedem gewünschten Bereich, die Mikrostruktur der Polymeren mit hohem Anteil an 1,4- oder 1,2-Einheiten, einstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von Polybut-1,3-dienen, But-1,3-diencopolymeren, telechelischen But-1,3-dienhomo- und/oder But-1,3-diencopolymeren durch selektive Polymerisation mittels eines stabilen Lithiuminitiators aus C₄-Fraktionen zu entwickeln, wobei die Nachteile der bekannten Verfahren beseitigt und die obigen Anforderungen erfüllt sind. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß But-1,3-dien aus einer but-1,3-dienhaltigen C₄-Fraktion mit Hilfe eines in Kohlenwasserstoffen löslichen bifunktionellen Lithiumamininitiators polymerisiert wird.

Der Initiator ist ein Reaktionsprodukt einer Monolithiumorganoverbindung R-Li und eines N,N'-Dialkyl-N-allylalkylendiamins der allgemeinen Formel



(n = 2 bis 6;

R = Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

R₁ = n-Alkyl-, i-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylrest;

R₂ = Allyl- oder alkylsubstituierter Allylrest)

in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel im Molverhältnis R-Li:Amin = 2:1. Er zeichnet sich dadurch aus, daß er das Lithium in unterschiedlicher Form (als Li-C- und Li-N-Gruppe) gebunden enthält, die Gruppen unterschiedliche Initiierungsaktivität und damit Reaktivität aufweisen, wodurch prinzipiell unterschiedlich funktionalisierte Polymerketten darstellbar sind.

Die Initiatorlösungen weisen hohe Lagerstabilität auf, da im Initiatorsystem mit Li-C-Bindungen leicht reagierende polare Lösungsmittel nicht enthalten sind.

Die Polymerisation erfolgt in an sich bekannter Weise nach Zusatz einer definierten Menge der C₄-Fraktion zur Initiatorlösung bei Temperaturen zwischen 263 K und 353 K, meist zwischen 303 K und 333 K und ist nach 10 min bis 6 h, meist nach 0,5 h bis 3 h abgeschlossen. Es sind so gelfreie, einen relativ geringen Gehalt an Vinylgruppen aufweisende lebende But-1,3-dienhomopolymere erhältlich, die durch Zugabe anderer, anionisch polymerisierbarer Monomere (z. B. Styren, alpha-Methylstyren, Acrylnitril usw.) in Blockcopolymere überführt werden können. Bei Zumischung dieser Monomere zur C₄-Fraktion vor Polymerisationsbeginn sind Copolymere mit statistischer Monomerenverteilung erhältlich.

Die Polybut-1,3-diene können in Abhängigkeit vom angewandten Molverhältnis Initiator:Monomer flüssig oder fest sein, die mittlere Molmasse der Polymerprodukte ist einstellbar und kann Werte zwischen 5 · 10² bis 10⁶ g · mol⁻¹ annehmen.

Setzt man den lebenden Polymeren reaktive Substanzen, wie Epoxide, Lactone, Schiffsche Basen, Ethylensulfide, Schwefel, CO₂, Carbonylverbindungen usw., zu, so gewinnt man funktionelle Endgruppen tragende Polymere.

Dabei ist es bei Anwendung bestimmter Funktionalisierungsmittel (z. B. CO₂) möglich, an den Kettenenden unterschiedliche funktionelle Gruppen tragende Makromoleküle darzustellen. Die bifunktionellen flüssigen Polybut-1,3-diene können mit z. B. Di- bzw. Polyisocyanaten, Epoxiden usw. in elastische Festprodukte überführt werden. Da der Initiator auch in der but-1,3-dienfreien C₄-Fraktion dargestellt werden kann, ist hiermit die Polymerisation des But-1,3-diens der C₄-Fraktion auch ohne weiteren Lösungsmittelzusatz möglich.

In Abwesenheit polarer Komponenten entstehen Polybut-1,3-diene, die über 70 % 1,4- und weniger als 30 % 1,2-Strukturanteile aufweisen. In Anwesenheit polarer Komponenten (z. B. Tetramethylethylendiamin, Ether usw.) erhöht sich der 1,2-Strukturgehalt auf über 90 %.

Die nach dem erfindungsgemäßen-Verfahren hergestellten Produkte haben die gleichen Eigenschaften wie die bei Verwendung von reinem But-1,3-dien erhaltenen Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme Methode zur Herstellung von Polybut-1,3-dienen und But-1,3-diencopolymeren mit und ohne funktionelle Endgruppen, ohne daß eine teure But-1,3-dienextraktion vorgeschaltet werden muß. Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

100 mmol iso-Butyllithium in 80 ml Toluol werden in einen 1-l-Glasautoklaven gefüllt. Hierzu fügt man 47 mmol N,N'-Diisobutyl-N-allylethylendiamin (im folgenden kurz DiBMAED genannt), gelöst in 100 ml Toluol. Unter ständigem Rühren und Erwärmen auf 338 K formiert sich unter Inertgas im Verlaufe von 3 h der bifunktionelle Initiator. Anschließend wird die homogene Lösung

auf 313 K abgekühlt und 2,172 mol But-1,3-dien, die in 460 ml C₄-Fraktion enthalten sind, zugegeben. Die Polymerisation ist nach 3 h beendet und die but-1,3-dienfreie C₄-Fraktion wird abdestilliert. Das Polymere wird durch Ausfällen mit Methanol isoliert. Es fällt ein dünnflüssiges Produkt mit einer osmometrisch bestimmten Molmasse von $M_n = 2950 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ber.¹⁾: 2500) an. Die Mikrostruktur weist 45 % 1,4-trans-, 27 % 1,4-cis- und 28 % 1,2-Anteile auf. Die Ausbeute beträgt 94 %.

Beispiel 2:

90 mmol n-Butyllithium in 100 ml Toluol und 43 mmol DiBMAED in 80 ml Toluol werden wie unter 1) zum Initiator formiert. Nach Abkühlung auf 313 K und Zugabe von 0,795 mol But-1,3-dien, die in 178 ml C₄-Fraktion enthalten sind, läuft die Polymerisation in 2,5 h ab. Die but-1,3-dienfreie C₄-Fraktion wird abdestilliert, das Polymere mit Methanol gefällt und getrocknet. Es resultiert ein viskoses Produkt der osmometrisch bestimmten Molmasse von $M_n = 980$ (ber.¹⁾: 1000). Die Mikrostruktur wurde IR-spektroskopisch ermittelt. Es wurde ein Gehalt von 1,4-trans-, 24 % 1,4-cis- und 27 % 1,2-Strukturanteilen gefunden. Die Ausbeute beträgt 95 %.

¹⁾ ber. ohne Berücksichtigung des in die Polymerketten eingebauten Initiatormoleküls

Beispiel 3:

200 mmol iso-Butyllithium in 180 ml Toluol und 98 mmol N,N'-Di-n-butyl-N-allylethylendiamin (DnBMAED) in 150 ml Toluol werden wie unter 1) zum Initiator formiert. Die Lösung wird auf 313 K abgekühlt und 2,72 mol But-1,3-dien, enthalten in 611 ml C₄-Fraktion, zugegeben. Nach 2,5 h wird entspannt, wobei die C₄-Restfraktion abdestilliert und das Polymere anschließend mit Methanol gefällt wird. Es resultiert ein flüssiges Produkt der mittleren Molmasse $M_n = 1750$ (ber.¹⁾: 1500) und einer Mikrostruktur von 45 % 1,4-trans-, 28 % 1,4-cis- und 27 % 1,2-Gehalt. Die Ausbeute beträgt 96 %.

Beispiel 4:

20 mmol iso-Butyllithium in 20 ml Toluol und 9 mmol DiBMAED in 200 ml hochreinem Toluol werden wie unter 1) in einem gut ausgeheizten Glasautoklaven zum Initiator formiert. Nach Abkühlen auf 318 K werden unter Rühren 35 g But-1,3-dien, enthalten in 145 ml C₄-Fraktion und 15 g Styren zudosiert. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei dieser Temperatur gerührt, die but-1,3-dienfreie C₄-Fraktion abdestilliert und anschließend wird Methanol zugegeben. Es resultiert ein statistisches Copolymeres mit 33 % Styrangehalt und einer Mikrostruktur des Polybutadien-Anteils von 74 % 1,4- und 26 % 1,2-Anteil.

Beispiel 5:

105 mmol iso-Butyllithium in 100 ml Toluol und 50 mmol DiBMAED in 20 ml Toluol werden wie unter 1) zum Initiator formiert. Nach Abkühlung der Lösung auf 253 K werden 200 ml ebenfalls auf diese Temperatur abgekühltes Tetrahydrofuran zugegeben. Anschließend fügt man 980 mmol But-1,3-dien, die in 220 ml C₄-Fraktion enthalten sind, zu. Nun wird 3 h bei 263 K gerührt. Man lässt langsam erwärmen und entspannt, wobei die Rest-C₄-Fraktion abdestilliert. Mit Methanol wird das Polymer gefällt und anschließend getrocknet. Die Ausbeute beträgt 94 %. Das flüssige Produkt besitzt eine Mikrostruktur von 88 % 1,2- und 12 % 1,4-trans-Anteilen.

Beispiel 6:

105 mmol iso-Butyllithium in 100 ml Toluol werden mit 50 mmol DiBMAED in 50 ml Toluol wie unter 1) zum Initiator formiert. Anschließend wird die Lösung auf 313 K abgekühlt. Nun werden 980 mmol But-1,3-dien, enthalten in 220 ml C₄-Fraktion, zugegeben. Nach 2,5 h wird auf 268 K abgekühlt und 300 mmol Ethylenoxid zugegeben. Es resultiert ein festes helles Gel. Es wird weitergerührt und sodann, nach dem Abdestillieren der but-1,3-dienfreien C₄-Fraktion, mit Wasser hydrolysiert. Durch Zentrifugieren werden Wasser und Lithiumverbindungen von der Toluollösung abgetrennt. Letztere wird am Vakuumrotationsverdampfer eingengt und das ölige Polymere bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultiert ein flüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 1430$ (ber.¹⁾: 060) und der Funktionalität $F = 1,92$.

Beispiel 7:

105 mmol iso-Butyllithium in 100 ml Toluol und 50 mmol DiBMAED in 50 ml Toluol werden wie unter 1) beschrieben zum Initiator umgesetzt. Anschließend werden bei 313 K 980 mmol But-1,3-dien, enthalten in 220 ml C₄-Fraktion, zugegeben. Nach 3stündigem Rühren kühlt man auf 268 K ab und fügt 300 mmol gamma-Butyrolacton zu. Nach weiterem Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur wird entspannt, wobei die Rest-C₄-Fraktion abdestilliert. Nach Aufarbeitung wie unter 6) erhält man ein flüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 1790$ (ber.¹⁾: 1060) und der Funktionalität $F = 2,1$.