

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
5. Dezember 2013 (05.12.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/178293 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 6/00 (2006.01) *C08F 36/08* (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01) *C08C 1/075* (2006.01)

45772 Marl (DE). **DENKINGER, Peter** [DE/DE];
Grauten Ihl 7, 48301 Nottuln (DE). **HELLWIG, Jürgen**
[DE/DE]; Langestraße 33, 58239 Schwerte (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/066188

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. August 2012 (20.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12169794.0 29. Mai 2012 (29.05.2012) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BEIERLEIN, Christine** [DE/DE]; Schützenstraße 7, 44795 Bochum (DE). **HABERKORN, Niko** [DE/DE]; Im Romberg 52, 45657 Recklinghausen (DE). **KORELL, Michael** [DE/DE]; Hunsrückstraße 28, 44805 Bochum (DE). **GRÜNFELDER, Thomas** [DE/DE]; Cäcilienhöhe 21a, 45657 Recklinghausen (DE). **RICHTER, Norbert** [DE/DE]; Leverkusener Str. 5, 45772 Marl (DE). **OLDENKOTT, Michael** [DE/DE]; Dorfstraße 3a, 45721 Haltern (DE). **POSPIECH, Jürgen** [DE/DE]; Brenscheder Straße 79, 44799 Bochum (DE). **HANEKE, Martin** [DE/DE]; Einsteinstraße 2, 48149 Münster (DE). **BERLINEANU, Andreas** [DE/DE]; Otto-Hue-Straße 41,

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: POLYMERIZATION OF A DIENE

(54) Bezeichnung : POLYMERISATION VON DIEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for polymerizing a diene, comprising the following steps: reacting the diene with hydrogen peroxide in a hydrophilic organic solvent in the presence of water forming a reaction mixture at temperatures of 50 to 150°C and pressure values of 0-50 bar; contacting the reaction mixture with water, wherein the temperature of the water is 20 to 80°C, preferably 50 to 65°C; isolating the gaseous diene which has not been consumed in the reaction from the reaction mixture contacted with water from step b), followed by condensation, distillation and re-use of the gaseous diene which has not been consumed in the reaction; isolating the aqueous phase comprising the hydrophilic solvent from the reaction mixture, followed by re-use of the hydrophilic solvent in step a); and distillative purifying of the product of polymerization. The invention further relates to an apparatus set up for this method and the use of this apparatus in the polymerization of a diene, preferably 1,3-butadiene or isoprene.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation eines Diens, umfassend die Schritte Umsetzung des Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 50 bis 150°C und Druckwerten von 0-50 bar, Kontaktieren des Reaktionsgemisches mit Wasser, wobei die Temperatur des Wassers 20 bis 80 °C, bevorzugt 50 bis 65°C beträgt, Abtrennen von nicht abreagiertem gasförmigen Dien von dem mit Wasser kontaktierten Reaktionsgemisch aus Schritt b), gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens, Abtrennung der wässrigen Phase umfassend das hydrophile Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch, gefolgt von und Wiederverwendung des hydrophilen Lösungsmittels in Schritt a), und destillatives Reinigen des Polymerisationsproduktes sowie eine dazu eingerichtete Anlage sowie die Verwendung dieser Anlage Polymerisation eines Diens, bevorzugt 1,3-Butadien oder Isopren.



WO 2013/178293 A1

Polymerisation von Dien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation eines Diens, umfassend die Schritte Umsetzung des Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 50 bis 150 °C und Druckwerten von 0 - 50 bar, Kontaktieren des Reaktionsgemisches mit Wasser, wobei die Temperatur des Wassers 20 bis 80 °C, bevorzugt 50 bis 65 °C beträgt, Abtrennen von nicht abreagiertem gasförmigen Dien von dem mit Wasser kontaktierten Reaktionsgemisch aus Schritt b), gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens, Abtrennung der wässrigen Phase umfassend das hydrophile Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch, gefolgt von und Wiederverwendung des hydrophilen Lösungsmittels in Schritt a), und destillatives Reinigen des Polymerisationsproduktes sowie eine dazu eingerichtete Anlage sowie die Verwendung dieser Anlage zur Polymerisation eines Diens, wobei es sich bei dem Dien um bevorzugt 1,3-Butadien oder Isopren handelt.

Diene stellen eine Klasse industriell hoch relevanter organischer Verbindungen dar. Wichtige Vertreter wie 1,3-Butadien, Isopren, Cyclopentadien und dergleichen sind interessante und wichtige Ausgangsstoffe für chemische Synthesen gleichermaßen im Labor- und Großmaßstab. Aus Dienen hergestellte Endprodukte umfassen Synthesekautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol und Polyamide.

Diene sind in großen Mengen aus dem Cracken von Erdöl erhältlich, wo sie aus der Gasphase der Steamcrackerprodukte gewonnen werden können. Die dabei erhaltenen Dien-Monomerbausteine müssen für viele Anwendungen polymerisiert werden.

Aus der Literatur sind verschiedene dazu geeignete Verfahren bekannt, beispielsweise diejenigen, die die Polymerisation von 1,3-Butadien beschreiben. So offenbart die DE 2215748 ein Verfahren zu Herstellung von niedermolekularen Polymeren aus konjugierten Dienen. Das zu Grunde liegende Reaktionssystem umfasst Trihydrocarbylorthophosphatester oder alternativ gesättigte monocyclische, alicyclische Alkohole oder Ketone.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verfahren sind mit Hinblick auf die Produktausbeute relativ zur Menge des eingesetzten Diens verbesserungswürdig. Insbesondere bei denjenigen Verfahren, die sich sauerstoffhaltiger Reagenzien bedienen,

besteht darüber hinaus Bedarf, die Gefahr von Explosionen durch eine geeignete Reaktionsführung und Aufreinigung des Dien-Monomers zu verringern.

Eine der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand vor diesem Hintergrund darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Dienen mit möglichst hoher Ausbeute an polymerisiertem Dien im Verhältnis zum eingesetzten Dien-Monomer bereitzustellen.

Eine weitere der Erfindung zu Grund liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Dienen bereitzustellen, das höheren Sicherheitsanforderungen genügt, besonders mit Hinblick auf Explosionsgefahr.

Eine weitere der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Dienen mit einem geringeren Nettoverbrauch an organischen Lösungsmitteln, bevorzugt bezogen auf die Menge des erhaltenen Dienpolymers, bereitzustellen.

Eine weitere der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Dienen bereitzustellen, bei dem die Ausbeute an polymerisiertem Dien bei möglichst niedrig bleibender Viskosität erhöht ist.

Diese und weitere Aufgaben werden durch den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung und insbesondere auch durch den Gegenstand der beigefügten unabhängigen Ansprüche gelöst, wobei sich Ausführungsformen aus den Unteransprüchen ergeben.

In einem ersten Aspekt wird das der Erfindung zu Grunde liegende Problem gelöst durch ein Verfahren zur Polymerisation eines Diens, umfassend die Schritte

- a) Umsetzung des Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 50 – 150 °C und Druckwerten von 0 bis 50 bar.
- b) Kontaktieren des Reaktionsgemisches mit Wasser, wobei die Temperatur des Wassers 20 bis 80 °C, bevorzugt 30 bis 70 °C, noch bevorzugter 50 bis 65 °C beträgt.

- c) Abtrennen von nicht abreagiertem gasförmigen Dien von dem mit Wasser kontaktierten Reaktionsgemisch aus Schritt b), gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens,
- d) Abtrennen der wässrigen Phase umfassend das hydrophile Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch, gefolgt von Wiederverwendung des hydrophilen Lösungsmittels in Schritt a), und
- e) Destillatives Reinigen des Polymerisationsproduktes.

In einer ersten Ausführungsform des ersten Aspekts wird das Problem gelöst durch ein Verfahren, wobei es sich bei dem hydrophilen Lösungsmittel um ein bei Raumtemperatur flüssiges Alkanol, bevorzugt Isopropanol oder Ethanol, handelt.

In einer zweiten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten Ausführungsform darstellt, wird das Problem gelöst durch ein Verfahren, wobei der Anteil in Schritt a) des hydrophilen Lösungsmittels 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 oder 22 bis 30 Gew.-%, der des Diens 60 bis 80 Gew.-%, der des Wassers weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8,1 Gew.-%, und der des Wasserstoffperoxids 1 bis 5 Gew.-% beträgt.

In einer dritten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis zweiten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei Schritt a) bei einer Temperatur von 90 bis 130 °C, bevorzugt 110 bis 130 °C durchgeführt wird.

In einer vierten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis dritten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei Schritt a) bei Druckwerten von 12 bis 30 bar durchgeführt wird.

In einer fünften Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis vierten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei das Reaktionsgemisch aus Schritt a) zu Beginn von Schritt b) eine um nicht mehr als 20, bevorzugte 15, noch bevorzugte 10 °C niedrigere Temperatur als in Schritt a) aufweist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Reaktionsgemisch aus Schritt a) vor Beginn von Schritt b) abgekühlt, bevorzugt um wenigstens 10, 15, 20, 25, 30 oder 40 °C.

In einer sechsten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis fünften Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei Schritt a) 110 bis 130 °C und die Temperatur des Reaktionsgemisches zu Beginn von Schritt b) nicht weniger als 100 °C beträgt.

In einer siebten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis sechsten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei es sich bei dem Dien um 1,3-Butadien oder Isopren handelt.

In einer achten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis siebten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei das Wasser in Schritt b) eine Temperatur von wenigstens 40 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C, noch bevorzugter 50 bis 65 °C aufweist.

In einer neunten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis achten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei in Schritt c) das kondensierte Dien mit einem Desoxidationsmittel kontaktiert wird.

In einer zehnten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der neunten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei das Desoxidationsmittel bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt ist, die Dithionit, Pyrogallol, Ascorbinsäure und eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit umfasst.

In einer elften Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis zehnten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei als Desoxidationsmittel eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit in einer Endkonzentration von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% zum kondensierten Dien gegeben wird.

In einer zwölften Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis elften Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei Schritt d) unter Verwendung eines Dekanters durchgeführt wird.

In einer dreizehnten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis zwölften Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei die Reaktionsmischung aus Schritt a) ohne vorherige Kühlung in Schritt b) mit Wasser kontaktiert wird.

In einer vierzehnten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis dreizehnten Ausführungsform darstellt, wird das Problem durch ein Verfahren gelöst, wobei wenigstens ein Teil des nicht abreagierten gasförmigen Diens vor dem Kontaktieren mit Wasser in Schritt b) vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird, gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens.

In einem zweiten Aspekt wird das der Aufgabe zu Grunde liegende Problem gelöst durch eine Anlage zur Polymerisation eines bei Raumtemperatur gasförmigen Diens

umfassend einen Reaktionsbehälter (1) zur Polymerisation des Diens,

eingerrichtet für die Umsetzung eines Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel unter Bildung einer Reaktionsmischung,

umfassend eine Flash-Anlage (2),

eingerrichtet dafür, dass die Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) in sie abführbar ist,

eingerrichtet dafür, dass nicht abreagiertes, gasförmiges Dien aus der Flash-Anlage von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist in eine Vorrichtung zur Kondensation (5), anschließend in eine Vorrichtung zur Destillation (6) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1),

eingerrichtet dafür, dass darin Wasser vorgelegt und mit der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) kontaktiert werden kann unter Bildung einer wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase,

weiter umfassend eine der Flash-Anlage nachgeschaltete Anlage zur Phasentrennung (3),

eingerrichtet dafür, dass die von dem nicht abreagierten, gasförmigen Dien abgetrennte Reaktionsmischung aus der Flash-Anlage (2) in sie überführbar ist,

eingerrichtet dafür, dass die wässrige, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassende Phase von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist zunächst in eine Vorrichtung zur Destillation (7) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1),

weiter umfassend eine der Anlage zur Phasentrennung (3) nachgeschaltete Vorrichtung zur Destillation (4),

eingerrichtet dafür, dass die von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennte Reaktionsmischung aus der Anlage zur Phasentrennung (3) in sie überführbar ist,

eingerrichtet dafür, dass das Produkt aus der von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennten Reaktionsmischung destillativ aufgereinigt werden kann.

In einer ersten Ausführungsform des zweiten Aspekts wird das Problem gelöst durch eine Anlage, wobei es sich bei dem Reaktionsbehälter (1) um einen Behälter aus passiviertem Edelstahl handelt.

In einer zweiten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten Ausführungsform darstellt, wird das Problem gelöst durch eine Anlage, wobei die Eigenschaft, dass die Reaktionsmischung oder die das hydrophile organische Lösungsmittel umfassende Phase oder das nicht abreagierte, gasförmige Dien zwischen dem Reaktionsbehälter (1), der Flash-Anlage (2), der Vorrichtung zur Kondensation (5), der Vorrichtung zur Destillation (6), der Anlage zur Phasentrennung (3), der Vorrichtung zur Destillation (7) überführbar sind, durch geeignete verbindende Rohrleitungen gegeben ist.

In einer dritten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis zweiten Ausführungsform darstellt, wird das Problem gelöst durch eine Anlage, wobei die Vorrichtung zur Kondensation (5) ein Desoxidationsmittel umfasst, das bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt ist, die Dithionit, Pyrogallol, Ascorbinsäure und eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit umfasst.

In einer vierten Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis dritten Ausführungsform darstellt, wird das Problem gelöst durch eine Anlage, wobei es sich bei der Anlage zur Phasentrennung (3) um einen Dekanter handelt.

In einer fünften Ausführungsform, die auch eine Ausführungsform der ersten bis vierten Ausführungsform darstellt, wird das Problem gelöst durch eine Anlage, wobei der Reaktionsbehälter (1) eingerichtet ist dafür, dass nichtabreagiertes, gasförmiges Dien aus dem Reaktionsbehälter überführbar ist in eine Vorrichtung zur Kondensation (5), anschließend in eine Vorrichtung zur Destillation (6) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1).

Das der Erfindung zu Grunde liegende Problem wird in einem dritten Aspekt gelöst durch Verwendung der Anlage nach einem der Ansprüche 16 bis 21 zur Polymerisation eines Diens, bevorzugt 1,3-Butadien oder Isopren.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis der Erfinder, dass die Ausbeute eine Dienpolymerisation und die Reinheit des Dienpolymerproduktes unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Dienpolymerisation erhöht sind.

Die vorliegende Erfindung beruht weiterhin auf der überraschenden Erkenntnis der Erfinder, dass die Menge des benötigten Lösungsmittels unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Verfahren zur Dienpolymerisation verringert ist.

Die vorliegende Erfindung beruht weiterhin auf der überraschenden Erkenntnis der Erfinder, dass ein zur radikalischen Polymerisation geeignetes Verfahren erhöhten Sicherheitsanforderungen genügt, wenn auftretende reaktive Sauerstoffspezies nach Abtrennung von der Polymerisationsreaktion rasch durch Kontaktieren mit wenigstens einem Desoxidationsmittel eliminiert werden.

Die vorliegende Erfindung beruht weiterhin auf der überraschenden Erkenntnis der Erfinder, dass eine Begrenzung des Wasseranteils in der Reaktionsmischung, in der die Polymerisation abläuft, bei gleichzeitig hohem Anteil eines hydrophilen organischen Lösungsmittel die Ausbeute an Dienpolymerisationsprodukt erhöht.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Diene in vorteilhafter Weise polymerisiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter dem Begriff „Dien“, wie hierin verwendet, ein organisches, aliphatisches, verzweigtes oder unverzweigtes Molekül mit zwei

Doppelbindungen verstanden, besonders bevorzugt ein Molekül der Summenformel C_nH_{2n-2} . Entscheidend ist das Vorhandensein zweier Doppelbindungen, bevorzugterweise konjugierter Doppelbindungen, die die Polymerisation nach Zugabe von Wasserstoffperoxid als Initiator erlauben. Besonders bevorzugte Diene umfassen 1,3-Butadien und Isopren. Auch die Polymerisation von Mischungen verschiedener Diene ist erfindungsgemäß möglich.

Im erfindungsgemäßen Verfahren läuft die Polymerisation in Schritt a) ab. Die Polymerisation des Diens nach Wasserstoffperoxidzugabe verläuft dabei nach einem radikalischen Mechanismus ab, bei dem ein Hydroxyl-Radikal eine C=C-Doppelbindung des Diens unter Bildung eines Kohlenstoffradikals und einer Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom angreift. Das Kohlenstoffradikal kann die Polymerisationsreaktion durch Angriff einer weiteren C=C-Doppelbindung fortsetzen. Die Reaktion kommt u.a. durch Reaktion zweier Radikale zum Erliegen. Als Reaktionsprodukt kommt dementsprechend ein Dienpolymer mit mindestens zwei Hydroxygruppen in Frage. Es können auch spezielle Radikalfänger eingesetzt werden, deren Verwendung zur Bildung von Dienpolymeren mit anderen endständigen Gruppen führt. Das Molekulargewicht kann u.a. über Konzentration und Verhältnis von Monomeren, Initiatoren und ggf. Radikalfängern gesteuert werden.

Die durch Wasserstoffperoxid initiierte Polymerisation von Dien läuft erfindungsgemäß in Anwesenheit eines hydrophilen organischen Lösungsmittel und in Anwesenheit von Wasser ab. In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter dem Begriff „hydrophiles organisches Lösungsmittel“ ein organisches Lösungsmittel verstanden, das bei 25 °C mit Wasser mischbar ist, ohne dass es zur Ausbildung einer von der wässrigen Phase getrennten organischen Phase kommt. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem hydrophilen organischen Lösungsmittel um bei Raumtemperatur flüssiges unverzweigtes oder verzweigtes Alkanol, noch bevorzugter um ein unverzweigtes oder verzweigtes 1-Alkanol, am bevorzugtesten um Isopropanol oder Ethanol. Der Anteil des hydrophilen organischen Lösungsmittels, bevorzugt von Ethanol, beträgt 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 17,5 bis 30 Gew.-%, noch bevorzugter 20 bis 30 oder 22 bis 30 Gew.-%. Entscheidend für das Erzielen einer optimalen Ausbeute ist der Anteil an Wasser in Schritt a), der nicht zu hoch sein darf und in der Reihenfolge zunehmender Bevorzugung weniger als 10, 9, 8, 7, 6, 5 oder 4 Prozent und beträgt besonders bevorzugt 2 bis 8,1 Gew.-% beträgt.

Die ab Zugabe des Starters bemessene Reaktionszeit in Schritt a) beträgt wenigstens 0,5, bevorzugter 1, 1,5, 2 oder 3 Stunden.

Optional kann ein Teil des nicht abreagierten Dien-Monomers, das bei Druckwerten von bis zu 50 bar vorliegt, unmittelbar nach Ende der Reaktion durch Druckablass entfernt werden.

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktionsmischung aus Schritt a) mit Wasser kontaktiert. In einer bevorzugten Ausführungsform wird dazu auf 20 bis 80, bevorzugt 50 bis 65 °C temperiertes Wasser in einem geeigneten Behälter, bevorzugt in einer Flash-Anlage, vorgelegt und die Reaktionsmischung aus Schritt a) wird hineingeleitet.

Bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Wasser handelt es sich in einer besonders bevorzugten Ausführungsform um vollentsalztes Wasser.

In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird weiteres nicht abreagiertes gasförmiges Dien von dem mit Wasser kontaktierten Reaktionsgemisch aus Schritt b) abgetrennt, vorzugsweise in der Weise, dass relativ zum Atmosphärendruck Unterdruck angelegt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dieser Schritt in einer Flash-Anlage ausgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter dem Begriff „Flash-Anlage“, wie hierin verwendet, ein als Entspannungsverdampfungsbehälter geeigneter Behälter verstanden, beispielsweise ein Rührbehälter aus passiviertem Edelstahl, der temperierbar und vakuumtauglich ausgestattet ist. Die Schritte a) und b) können in einer bevorzugten Ausführungsform im gleichen Behälter durchgeführt werden, sofern dieser als Flash-Anlage ausgestattet ist. Die Abtrennung eines Gases mittels einer Flash-Anlage ist in Fluidverfahrenstechnik, herausgegeben von R. Goedecke, S.693 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, beschrieben.

Das abtrennte nicht abreagierte Dien, entweder aus Schritt a) oder aus Schritt c), wird durch Kondensation und Destillation zurückgewonnen und erneut für die Polymerisationsreaktion in Schritt a) verwendet.

Vorteilhafterweise wird das Verfahren derart ausgeführt, dass das in Schritt c) kondensierte Dien mit einem Desoxidationsmittel kontaktiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird unter dem Begriff „Desoxidationsmittel“, wie hierin verwendet, eine Verbindung verstanden, die die Konzentration von reaktiven Sauerstoffverbindungen erniedrigt. Beispiele geeigneter Radikalfänger umfassen Bisulfit, Sulfit und Dithionit oder Mischungen davon. Der Desoxidationsmittel wird, sofern es sich um eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit handelt, bevorzugt in einer Endkonzentration von 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% zum kondensierten Dien gegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die

Konzentration des Desoxidationsmittels beim Kontaktieren mit dem kondensierten Diens 0,1 bis 5, bevorzugter 0,5 bis 5 Moleküle Desoxidationsmittel pro Molekül aktiver Sauerstoffverbindung in der Lösung umfassend das kondensierte Dien, wobei der Begriff „aktive Sauerstoffverbindung“ in einer bevorzugten Ausführungsform Wasserstoffperoxid, organische Peroxide und Sauerstoff umfasst. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration beim Kontaktieren mit dem Dien wenigstens 0,5, 1, 2, 2,5 oder 5 Moleküle Desoxidationsmittel pro bei der radikalischen Polymerisation eingesetztem Molekül Wasserstoffperoxid.

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die wässrige Phase mit dem hydrophilen organischen Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch abgetrennt, das danach überwiegend das Polymerisationsprodukt umfasst. Die Abtrennung erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform mittels eines Dekanters, der auch Teil der erfindungsgemäßen Anlage sein kann. Aus der wässrigen Phase kann das hydrophile organische Lösungsmittel destillativ zurückgewinnen und erneut für die Polymerisationsreaktion in Schritt a) eingesetzt werden. Destillationsverfahren sind in Fluidverfahrenstechnik, herausgegeben von R. Goedecke, S.689ff (Kapitel 8 Rektifikation) 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Reaktionsmischung vor Schritt d) als Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens oder der erfindungsgemäßen Anlage über einen Pufferbehälter geleitet werden.

In Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polymerisationsprodukt von organischen Nebenprodukten, beispielsweise Dien-Dimeren destillativ gereinigt, bevorzugt über einen Dünnschichtverdampfer. Geeignete Verfahren sind in Fluidverfahrenstechnik, herausgegeben von R. Goedecke, S.637ff 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Ausführung in jeglichem Maßstab, gleichermaßen im Labor- oder im Industriemaßstab. Für letzteren Fall eignet sich insbesondere die in **Fig. 1** dargestellte erfindungsgemäße Anlage. Sie umfasst zunächst einen Reaktionsbehälter (1) zur Polymerisation des Diens, eingerichtet für die Umsetzung eines Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel unter Bildung einer Reaktionsmischung. Bei dem Reaktionsbehälter handelt es sich bevorzugt um einen Reaktionsbehälter aus passiviertem Edelstahl.

Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Anlage eine Flash-Behälter (2), eingerichtet dafür, dass die Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) in sie abführbar ist, eingerichtet dafür, dass nicht abreagiertes, gasförmiges Dien aus der Flash-Behälter von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist in eine Vorrichtung zur Kondensation (5), anschließend in eine Vorrichtung zur Destillation (6) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1), eingerichtet dafür, dass darin Wasser vorgelegt und mit der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) kontaktiert werden kann unter Bildung einer wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase. Der Reaktionsbehälter (1) ist über eine Leitung (1L2) mit der nachfolgenden Flash-Anlage (2) verbunden.

Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Anlage eine der Flash-Anlage (2) nachgeschaltete Anlage zur Phasentrennung (3), eingerichtet dafür, dass die von dem nicht abreagierten, gasförmigen Dien abgetrennte Reaktionsmischung aus der Flash-Anlage (2) in sie überführbar ist, eingerichtet dafür, dass die wässrige, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassende Phase von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist zunächst in eine Vorrichtung zur Destillation (7) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1). Die Anlage zur Phasentrennung (3) ist über eine Leitung (2L3) mit der Flash-Anlage verbunden.

Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Anlage eine der Anlage zur Phasentrennung (3) nachgeschaltete Vorrichtung zur Destillation (4), eingerichtet dafür, dass die von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennte Reaktionsmischung aus der Anlage zur Phasentrennung (3) in sie überführbar ist, und eingerichtet dafür, dass das Produkt aus der von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennten Reaktionsmischung destillativ aufgereinigt werden kann. Die Anlage zur Phasentrennung ist über eine Leitung (3L4) mit der Vorrichtung zur Destillation verbunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Möglichkeit, gasförmiges Dien aus dem Reaktionsbehälter direkt in die Vorrichtung zur Kondensation (5) oder über eine die Flash-Anlage (2) mit der Vorrichtung zur Kondensation (2) verbindende Leitung (2L5) einzulassen, beispielsweise über eine dafür eingerichtete Leitung (1L5).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Vorrichtung zur Kondensation wenigstens ein Desoxidationsmittel.

Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die folgenden Figuren und nicht beschränkenden Beispiele veranschaulicht, denen weitere Merkmale, Ausführungsformen, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung entnommen werden können.

Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfassend einen Reaktionsbehälter (1) zur Polymerisation des Diens, eine Flash-Anlage (2), eine Anlage zur Phasentrennung (3) mit nachgeschalteter Vorrichtung zur Destillation (4), eine Vorrichtung zur Kondensation (5), eine Vorrichtung zur Destillation (6) und eine weitere Vorrichtung zur Destillation (7). Die Abkürzungen stehen für Dien-Monomer (M), Polydien-Produkt (P), Initiator Wasserstoffperoxid (I), Lösungsmittel (L), Abwasser (A) und Desoxiadtionsmittel (H). Leitungen zur Überführung von Stoffen zwischen den Behältnissen sind im Format „XLY“ benannt, wobei X die Nummer des Behältnisses bezeichnet, aus dem der Stoff austritt, und Y die Nummer des Behältnisses, in den der aus dem Behältnis X austretende Stoff eintritt.

Beispiel 1:

In einem passivierten 5 L-Edelstahlautoklav der Fa. Büchi (Typ 4; Edelstahl: 1.4571; Druckbeständigkeit: -1 bis 40 bar) wurden zunächst 491 mL mit Toluol vergälltem Ethanol (92%ig) vorgelegt. Im Anschluss wurden 1214 g 1,3-Butadien zudosiert. Nach Erreichen von mindestens 90 °C wurde bei mindestens 14 bar 74 ml Wasserstoffperoxid (50%ig) über eine Schleuse zudosiert. Die Schleuse wurde im Anschluss mit vollentsalztem Wasser gespült. Danach wurde der Reaktorinhalt weiter auf 120 °C aufgeheizt. Ab dem Zeitpunkt der Zudosierung des Wasserstoffperoxids wurde die Reaktion für 2 h auf 120 °C gebracht und dann bei dieser Temperatur gehalten. Die Druckwerte während der Reaktion hatten einen Verlauf von 14 - 28 bar.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt auf kleiner gleich 78 °C abgekühlt. Nach Erreichen der 78 °C wurde der Reaktorinhalt in den dafür vorgesehenen Behälter (Flash-Anlage) entspannt und dabei das überschüssige Butadien abgetrennt. In diesem Behälter waren 650 g Wasser bei 40 bis 80 °C vorgelegt worden. Der Inhalt des Flash-Behälters wurde für eine Stunde bei 60°C unter einem gegenüber Atmosphärendruck um 0,2 bis 0,4 erniedrigtem Druck gerührt, um den Rest des Butadien-Monomers zu entfernen. Nach einer Absetzzeit von 8 min bis einer Stunde erhielt man zwei Phasen. Die obere organische Phase enthielt das gewünschte Polymer, die untere wässrige Phase das nicht umgesetzte Wasserstoffperoxid.

Die organische Phase wurde in einem handelsüblichen Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Die flüchtigen organischen Bestandteile wurden aus der organischen Phase am Vakuum entfernt, blieben 595 g des gewünschte Produkts zurück, was bezogen auf die Menge des eingesetzten Butadiens einer Ausbeute von 49% entspricht.

Beispiel 2:

In einem passivierten 5 L-Edelstahlautoklav der Fa. Büchi (Typ 4; Edelstahl: 1.4571; Druckbeständigkeit: -1 bis 40 bar) wurde zunächst 491 ml mit Toluol vergälltem Ethanol (92%ig) vorgelegt. Im Anschluss wurden 1214 g Butadien zudosiert. Während der Zudosierung des Butadiens wurde bereits begonnen, den Reaktorinhalt auf 90 °C bis 100 °C aufzuheizen. Nach Erreichen von mind. 90 °C wurde (bei mindestens 14 bar)) 74 ml Wasserstoffperoxid (35%ig) über eine Schleuse zudosiert. Die Schleuse wurde im Anschluss

mit vollentsalztem Wasser gespült. Danach wurde der Reaktorinhalt weiter auf 120 °C aufgeheizt und für die Reaktionszeit bei dieser Temperatur und Druckwerten von 14 bis 29 bar gehalten. Ab dem Zeitpunkt der Zudosierung des Wasserstoffperoxids wurde die Reaktionszeit von 2 Stunden bemessen. Nach Ende der Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt direkt aus dem Polymerisationskessel auf 3 bar bis 1 bar entspannt (Druckflash), dieser dauerte ca. 15 min. Der Reaktorinhalt wurde nach dem Entfernen des Hauptteils des 1,3-Butadiens mit Hilfe des Restdruck (3 bis 1 bar) im Reaktor oder unter Aufbringen von Stickstoffdruck in den Flash/Waschbehälter überführt und das überschüssige Butadien abgetrennt.

In diesem Flash/Wasch-Behälter waren 650 g Wasser bei 60 °C vorgelegt worden. Der Inhalt des Flash/Wasch – Behälters wurde für eine Stunde bei 60 °C unter einem Vakuum von 0,6 bis 0,8 bar gerührt, um den Rest des Butadienmonomers zu entfernen. Nach einer Absetzzeit von 8 Minuten bis einer Stunde erhielt man zwei Phasen. Die obere organische Phase enthielt das gewünschte Polymer, die untere wässrige Phase das nicht umgesetzte Wasserstoffperoxid.

Die organische Phase wurde in einem handelsüblichen Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Die flüchtigen organischen Bestandteile wurden aus der organischen Phase am Vakuum entfernt, blieb 575 g des gewünschte Produkts zurück, was bezogen auf die Menge des eingesetzten Butadiens einer Ausbeute von 47 % entspricht.

Beispiel 3

In einem passivierten 5 L-Edelstahlautoklav der Fa. Büchi (Typ 4; Edelstahl: 1.4571; Druckbeständigkeit: -1 bis 40 bar) wurde zunächst 560 ml Ethanol (92%ig) vorgelegt. Im Anschluss wurden 1214 g Butadien zudosiert. Nach Erreichen von mind. 90 °C wurde (bei mindestens 14 bar) 74,0 ml Wasserstoffperoxid (50%ig) über eine Schleuse zudosiert. Die Schleuse wurde im Anschluss mit vollentsalztem Wasser gespült. Danach wurde der Reaktorinhalt weiter auf 120 °C aufgeheizt und für die Reaktionszeit bei dieser Temperatur und Druckwerten von 14 bis 29 bar gehalten. Ab dem Zeitpunkt der Zudosierung des Wasserstoffperoxids wurde die Reaktionszeit von 2 Stunden bemessen. Nach Ende der Reaktionszeit wurde der Reaktorinhalt direkt aus dem Polymerisationskessel auf 3 bar entspannt (Druckflash), dieser Flash-Vorgang dauerte ca. 15 min. Der Reaktorinhalt wurde nach dem Entfernen des Hauptteils des 1,3-Butadiens mit Hilfe des Restdruck (3 bar) im

Reaktor und/oder alternativ unter Aufbringen von Stickstoffdruck in den Flash/Waschbehälter überführt und das überschüssige Butadien abgetrennt.

In diesem Flash/Wasch-Behälter waren 650 g Wasser bei 60 °C vorgelegt worden. Der Inhalt des Flash/Wasch – Behälters wurde für eine Stunde bei 60°C unter einem Vakuum von 0,6 bis 0,8 bar abs gerührt, um den Rest des Butadienmonomers zu entfernen. Nach einer Absetzzeit ab 8 Minuten erhielt man zwei Phasen. Die obere organische Phase enthielt das gewünschte Polymer, die untere wässrige Phase das nicht umgesetzte Wasserstoffperoxid.

Die organische Phase wurde in einem handelsüblichen Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Die flüchtigen organischen Bestandteile wurden aus der organischen Phase am Vakuum entfernt, blieb 633,8 g, was bezogen auf die Menge des eingesetzten Butadiens einer Ausbeute von 47 % entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation eines Diens, bevorzugt 1,3-Butadien oder Isopren, umfassend die Schritte
 - a) Umsetzung des Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel in Anwesenheit von Wasser unter Bildung eines Reaktionsgemisches bei Temperaturen von 50 bis 150 °C und Druckwerten von 0 bis 50 bar.
 - b) Kontaktieren des Reaktionsgemisches mit Wasser, wobei die Temperatur des Wassers 20 bis 80 °C, bevorzugt 50 bis 65 °C beträgt.
 - c) Abtrennen von nicht abreagiertem gasförmigen Dien von dem mit Wasser kontaktierten Reaktionsgemisch aus Schritt b), gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens,
 - d) Abtrennen der wässrigen Phase umfassend das hydrophile Lösungsmittel vom Reaktionsgemisch, gefolgt von Wiederverwendung des hydrophilen Lösungsmittels in Schritt a), und
 - e) Destillatives Reinigen des Polymerisationsproduktes.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem hydrophilen Lösungsmittel um ein bei Raumtemperatur flüssiges Alkanol, bevorzugt Isopropanol oder Ethanol, handelt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Anteil in Schritt a) des hydrophilen Lösungsmittels 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 22 bis 30 Gew.-%, der des Diens 60 bis 80 Gew.-%, der des Wassers weniger als 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8,1 Gew.-%, und der des Wasserstoffperoxids 1 bis 5 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Schritt a) bei einer Temperatur von 90 bis 130 °C, bevorzugt 110 bis 130 °C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Schritt a) bei Druckwerten von 12 bis 30 bar durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Reaktionsgemisch aus Schritt a) zu Beginn von Schritt b) eine um nicht mehr als 20, bevorzugte 15, noch bevorzugter 10 °C niedrigere Temperatur als in Schritt a) aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei Schritt a) 110 bis 130 °C und die Temperatur des Reaktionsgemisches zu Beginn von Schritt b) nicht weniger als 100 °C beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 wobei das Wasser in Schritt b) eine Temperatur von wenigstens 40 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C, noch bevorzugter 50 bis 65 °C aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei in Schritt c) das kondensierte Dien mit einem Desoxidationsmittel kontaktiert wird, wobei das Desoxidationsmittel bevorzugt aus der Gruppe ausgewählt ist, die Dithionit, Pyrogallol, Ascorbinsäure und eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit umfasst.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9, wobei als Desoxidationsmittel eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit in einer Endkonzentration von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% zum kondensierten Dien gegeben wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Reaktionsmischung aus Schritt a) ohne vorherige Kühlung in Schritt b) mit Wasser kontaktiert wird.
12. Verfahren nach einem der Schritte 1 bis 11, wobei wenigstens ein Teil des nicht abreagierten gasförmigen Diens vor dem Kontaktieren mit Wasser in Schritt b) vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird, gefolgt von Kondensation, Destillation und Wiederverwendung des nicht abreagierten gasförmigen Diens.

13. Anlage zur Polymerisation eines bei Raumtemperatur gasförmigen Diens

umfassend einen Reaktionsbehälter (1) zur Polymerisation des Diens,

eingerrichtet für die Umsetzung eines Diens mit Wasserstoffperoxid in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel unter Bildung einer Reaktionsmischung,

umfassend eine Flash-Anlage (2),

eingerrichtet dafür, dass die Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) in sie abführbar ist,

eingerrichtet dafür, dass nicht abreagiertes, gasförmiges Dien aus der Flash-Anlage von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist in eine Vorrichtung zur Kondensation (5), anschließend in eine Vorrichtung zur Destillation (6) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1),

eingerrichtet dafür, dass darin Wasser vorgelegt und mit der Reaktionsmischung aus dem Reaktionsbehälter (1) kontaktiert werden kann unter Bildung einer wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase,

weiter umfassend eine der Flash-Anlage nachgeschaltete Anlage zur Phasentrennung (3),

eingerrichtet dafür, dass die von dem nicht abreagierten, gasförmigen Dien abgetrennte Reaktionsmischung aus der Flash-Anlage (2) in sie überführbar ist,

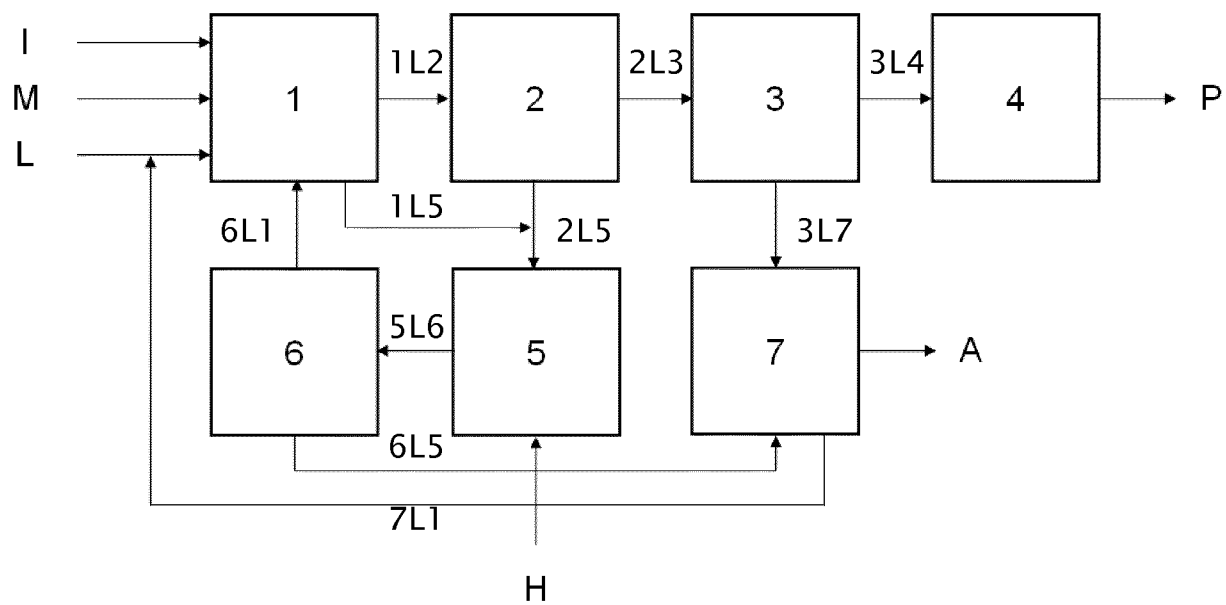
eingerrichtet dafür, dass die wässrige, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassende Phase von der Reaktionsmischung abtrennbar und überführbar ist zunächst in eine Vorrichtung zur Destillation (7) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1),

weiter umfassend eine der Anlage zur Phasentrennung (3) nachgeschaltete Vorrichtung zur Destillation (4),

eingerrichtet dafür, dass die von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennte Reaktionsmischung aus der Anlage zur Phasentrennung (3) in sie überführbar ist,

eingerrichtet dafür, dass das Produkt aus der von der wässrigen, das hydrophile organische Lösungsmittel umfassenden Phase abgetrennten Reaktionsmischung destillativ aufgereinigt werden kann.

14. Anlage nach Anspruch 13, wobei es sich bei dem Reaktionsbehälter (1) um einen Behälter aus passiviertem Edelstahl handelt.
15. Anlage nach einem der Ansprüche 13 bis 14, wobei die Eigenschaft, dass die Reaktionsmischung oder die das hydrophile organische Lösungsmittel umfassende Phase oder das abreagierte, gasförmige Dien zwischen dem Reaktionsbehälter (1), der Flash-Anlage (2), der Vorrichtung zur Kondensation (5), der Vorrichtung zur Destillation (6), der Anlage zur Phasentrennung (3), der Vorrichtung zur Destillation (7) überführbar sind, durch geeignete verbindende Rohrleitungen gegeben ist.
16. Anlage nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei die Vorrichtung zur Kondensation (5) ein Desoxidationsmittel umfasst, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dithionit, Pyrogallol, Ascorbinsäure und eine Mischung umfassend Bisulfit und Sulfit.
17. Anlage nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei der Reaktionsbehälter (1) eingerichtet ist dafür, dass nichtabreagiertes, gasförmiges Dien aus dem Reaktionsbehälter überführbar ist in eine Vorrichtung zur Kondensation (5), anschließend in eine Vorrichtung zur Destillation (6) und schließlich zurück in den Reaktionsbehälter (1).
18. Verwendung der Anlage nach einem der Ansprüche 13 bis 17 zur Polymerisation eines Diens, bevorzugt 1,3-Butadien oder Isopren.

**Fig. 1**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F6/00 C08F36/06 C08F36/08 C08C1/075 ADD.																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C08L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 11 092527 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 6 April 1999 (1999-04-06) paragraphs [0001], [0007] - [0009], [0012], [0013], [0015]; claim 1; examples 1,2 -----</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 3 948 960 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 6 April 1976 (1976-04-06) claims 1-11; examples 1,5-7 -----</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 3 333 015 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 25 July 1967 (1967-07-25) column 4, line 37 - line 56; claims 1-16 -----</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>DE 18 16 528 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31 July 1969 (1969-07-31) examples 1-4,10-25,29-63, 74-79, 86-98 ----- -/-</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 11 092527 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 6 April 1999 (1999-04-06) paragraphs [0001], [0007] - [0009], [0012], [0013], [0015]; claim 1; examples 1,2 -----	1-18	X	US 3 948 960 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 6 April 1976 (1976-04-06) claims 1-11; examples 1,5-7 -----	1-12	X	US 3 333 015 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 25 July 1967 (1967-07-25) column 4, line 37 - line 56; claims 1-16 -----	1-12	Y	DE 18 16 528 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31 July 1969 (1969-07-31) examples 1-4,10-25,29-63, 74-79, 86-98 ----- -/-	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 11 092527 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 6 April 1999 (1999-04-06) paragraphs [0001], [0007] - [0009], [0012], [0013], [0015]; claim 1; examples 1,2 -----	1-18															
X	US 3 948 960 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 6 April 1976 (1976-04-06) claims 1-11; examples 1,5-7 -----	1-12															
X	US 3 333 015 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 25 July 1967 (1967-07-25) column 4, line 37 - line 56; claims 1-16 -----	1-12															
Y	DE 18 16 528 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31 July 1969 (1969-07-31) examples 1-4,10-25,29-63, 74-79, 86-98 ----- -/-	1-12															
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report															
10 January 2013		16/01/2013															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gold, Josef															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/066188

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 153 287 A (YEAKEY ERNEST L [US] ET AL) 6 October 1992 (1992-10-06) column 2, line 62 - column 3, line 12; claims 1-6; examples 1-3 -----	1-12
Y	US 3 796 762 A (VERDOL J ET AL) 12 March 1974 (1974-03-12) column 1, line 1 - line 23 column 2, line 71 - column 4, line 70; claims 1-10 -----	1-12
X	DE 18 00 938 A1 (NAT DISTILLERS CHEM CORP) 14 May 1969 (1969-05-14) sentences 1-12,21-25,27-30; claims 1-18; figure 1; table IV -----	13-18
X	GB 849 232 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 21 September 1960 (1960-09-21) page 1, line 51 - page 3, line 95; claims 1-7 -----	13-18
X	WO 2006/009981 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; SHER JAIMES [US]; HAGERTY ROBERT O []) 26 January 2006 (2006-01-26) page 4, line 18 - page 5, line 13; claim 42 page 59, line 5 - page 63, line 32 page 82, line 25 - page 84, line 15 -----	13-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066188

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11092527	A	06-04-1999	JP 3753513 B2 JP 11092527 A	08-03-2006 06-04-1999
US 3948960	A	06-04-1976	NONE	
US 3333015	A	25-07-1967	NONE	
DE 1816528	A1	31-07-1969	BE 726275 A DE 1816528 A1 FR 1596317 A GB 1192715 A NL 6900575 A	29-05-1969 31-07-1969 15-06-1970 20-05-1970 17-07-1969
US 5153287	A	06-10-1992	FR 2695933 A1 US 5153287 A	25-03-1994 06-10-1992
US 3796762	A	12-03-1974	CA 994046 A1 CA 994047 A1 DE 2215748 A1 FR 2136157 A5 GB 1334215 A IT 972475 B JP 50004698 B NL 7204482 A US 3796762 A US 3808281 A	27-07-1976 27-07-1976 19-10-1972 22-12-1972 17-10-1973 20-05-1974 22-02-1975 09-10-1972 12-03-1974 30-04-1974
DE 1800938	A1	14-05-1969	BE 721852 A DE 1800938 A1 FR 1584900 A NL 6814268 A	14-03-1969 14-05-1969 02-01-1970 09-04-1969
GB 849232	A	21-09-1960	NONE	
WO 2006009981	A1	26-01-2006	EP 1761573 A1 US 2007219325 A1 WO 2006009981 A1	14-03-2007 20-09-2007 26-01-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066188

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F6/00 C08F36/06 C08F36/08 C08C1/075 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 11 092527 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 6. April 1999 (1999-04-06) Absätze [0001], [0007] - [0009], [0012], [0013], [0015]; Anspruch 1; Beispiele 1,2 -----	1-18
X	US 3 948 960 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 6. April 1976 (1976-04-06) Ansprüche 1-11; Beispiele 1,5-7 -----	1-12
X	US 3 333 015 A (BURKE JR OLIVER W ET AL) 25. Juli 1967 (1967-07-25) Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 56; Ansprüche 1-16 -----	1-12
Y	DE 18 16 528 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 31. Juli 1969 (1969-07-31) Beispiele 1-4,10-25,29-63, 74-79, 86-98 ----- -/--	1-12
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Januar 2013		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/01/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gold, Josef

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 153 287 A (YEAKEY ERNEST L [US] ET AL) 6. Oktober 1992 (1992-10-06) Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 12; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3 -----	1-12
Y	US 3 796 762 A (VERDOL J ET AL) 12. März 1974 (1974-03-12) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 23 Spalte 2, Zeile 71 - Spalte 4, Zeile 70; Ansprüche 1-10 -----	1-12
X	DE 18 00 938 A1 (NAT DISTILLERS CHEM CORP) 14. Mai 1969 (1969-05-14) Sätze 1-12,21-25,27-30; Ansprüche 1-18; Abbildung 1; Tabelle IV -----	13-18
X	GB 849 232 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 21. September 1960 (1960-09-21) Seite 1, Zeile 51 - Seite 3, Zeile 95; Ansprüche 1-7 -----	13-18
X	WO 2006/009981 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; SHER JAIMES [US]; HAGERTY ROBERT O []) 26. Januar 2006 (2006-01-26) Seite 4, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 13; Anspruch 42 Seite 59, Zeile 5 - Seite 63, Zeile 32 Seite 82, Zeile 25 - Seite 84, Zeile 15 -----	13-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 11092527	A	06-04-1999	JP	3753513 B2	08-03-2006
			JP	11092527 A	06-04-1999

US 3948960	A	06-04-1976	KEINE		

US 3333015	A	25-07-1967	KEINE		

DE 1816528	A1	31-07-1969	BE	726275 A	29-05-1969
			DE	1816528 A1	31-07-1969
			FR	1596317 A	15-06-1970
			GB	1192715 A	20-05-1970
			NL	6900575 A	17-07-1969

US 5153287	A	06-10-1992	FR	2695933 A1	25-03-1994
			US	5153287 A	06-10-1992

US 3796762	A	12-03-1974	CA	994046 A1	27-07-1976
			CA	994047 A1	27-07-1976
			DE	2215748 A1	19-10-1972
			FR	2136157 A5	22-12-1972
			GB	1334215 A	17-10-1973
			IT	972475 B	20-05-1974
			JP	50004698 B	22-02-1975
			NL	7204482 A	09-10-1972
			US	3796762 A	12-03-1974
			US	3808281 A	30-04-1974

DE 1800938	A1	14-05-1969	BE	721852 A	14-03-1969
			DE	1800938 A1	14-05-1969
			FR	1584900 A	02-01-1970
			NL	6814268 A	09-04-1969

GB 849232	A	21-09-1960	KEINE		

WO 2006009981	A1	26-01-2006	EP	1761573 A1	14-03-2007
			US	2007219325 A1	20-09-2007
			WO	2006009981 A1	26-01-2006
