



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 220 805 A1

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 259 804 4

(22) 02.02.84

(44) 10.04.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Fröhlich, Hans-Otto, Dr. Dipl.-Chem.; Scholz, Peter, Dr. Dipl.-Chem.;
Schreer, Heike, Dr. Dipl.-Chem.; Griehl, Volker, Dipl.-Chem., DD(54) Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C₄-Fraktionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von 1.3-Butadien unter Einsatz der bei der Erdölpyrolyse anfallenden gereinigten C₄-Fraktion mittels leicht darstellbarer Dilithiumalkylendietherinitiatoren, LiR-O-(CH₂)_n-O-RLi, wobei die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Äbtrennung der anderen Bestandteile der gereinigten C₄-Schnitte und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchgeführt wird. Es wurde gefunden, daß bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Monomere zur C₄-Fraktion Copolymere mit dem enthaltenen Butadien dargestellt werden können.

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation
aus C₄-Fraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien aus C₄-Fraktionen, speziell aus den bei der Erdölpyrolyse anfallenden nicht aufgetrennten Olefingemischen mittels in Kohlenwasserstoffen löslichen bifunktionellen Alkalimetallinitiatoren. Die Mikrostruktur ist in Bereichen hoher 1,4- bis hoher 1,2-Anteile einstellbar, die Polymerkettenenden sind funktionalisierbar. Dabei ist wesentlich, daß das Butadien vor der Polymerisation nicht aus dem C₄-Gemisch abgetrennt werden muß, und daß bei der Polymerisationsreaktion Butadien als alleinige Komponente der C₄-Fraktion in Polymerprodukt überführt wird, während die Monoolefine dieser Fraktion unumgesetzt aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden können. Sie stehen für andere Reaktionen, vor allem Polymerisationsreaktionen bei Einsparung energie- und arbeitsintensiver Stofftrennprozesse zur Verfügung. Die Erzeugung von Copolymeren ist auch möglich, d. h. eine Ausführungsform der Erfindung ist die Mischpolymerisation von Butadien mit anderen Monomeren, die mit Butadien durch das gleiche Initiatorsystem mischpolymerisiert werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Butadien mittels lithiumorganischer Verbindungen selektiv aus butadienhaltigen C_4 -Fraktionen polymerisiert werden kann. Die bei der anionischen Polymerisation festgestellten allgemeinen Zusammenhänge lassen sich auch bei der Butadien-Polymerisation aus C_4 -Fraktionen erkennen. So wird z. B. nach der JP-PS 7342 717 eine C_4 - oder C_5 -Fraktion aus Crackölen, die Butadien oder Isopren enthalten, mit Butyllithium behandelt. Das in 100 %iger Ausbeute erhaltene Produkt weist ähnliche Eigenschaften auf wie ein unter Verwendung von reinem Butadien hergestelltes Polymeres.

Aus der DE-OS 2 431 258 ist bekannt, daß Polybutadiene durch Lösungspolymerisation mittels lithiumorganischer Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel RLi ($R = \text{Alkyl, Aryl}$), z. B. Butyllithium, unter Verwendung eines butadienhaltigen C_4 -Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können. Die Initiatoreffektivität ist jedoch gering, wie den Beispielen der DE-OS 2 431 258 zu entnehmen ist, wonach bis zu 65 % der eingesetzten Lithiumorganoverbindung zum Abfangen der Verunreinigungen benötigt werden, und der Butadienumsatz nur ca. 60 % beträgt.

Aus anderen Arbeiten (Am. Chem. Soc. Pol. Prepr. 16, (1975) 1, 346) ist bekannt, daß Polybutadien und Butadien/Styrol-Copolymere aus Kohlenwasserstoffströmen niedriger Butadienkonzentration hergestellt werden können, wenn Acetylene und Allene vorher entfernt werden. Diese Systeme ergeben Polymere, die analog denjenigen sind, die aus Reinstbutadien erhalten werden.

Lithiumalkyle LiR , insbesondere, wenn R ein langer Kohlenwasserstoffrest ist, zeichnen sich als Polymerisationsinitiatoren in unpolaren Lösungsmitteln dadurch

aus, daß sie Diene in Polymerprodukte mit hohem 1.4-Strukturgehalt überführen. Die erzeugten Polymeren sind jedoch nur an einem Kettenende funktionalisierbar (J. pol. sci. 41, 381 (1959)). Das besondere Interesse an der Synthese von Organodilithiuminitiatoren für die Präparation von nahezu monodispersen elastomeren bifunktionellen Polydienen wurde bereits begründet (Macromolecules 12, 344 (1979), US-PS 3 135 716, DE-OS 2425 924, SU-PS 296 775).

Ein gebräuchlicher Initiator zur Herstellung solcher Produkte ist das 1.4-Dilithiumbutan (JP-PS 7229 196, JP-PS 7001 629, JP-PS 7001 628, JP-PS 7001 627), der auch in einem unsymmetrischen hochsiedenden Ether als Lösungsmittel als Selektiv-Polymerisationsinitiator beschrieben wurde (DD-PS 205 963).

Die meisten der bifunktionellen Dialkalimetallinitiatoren sind in Kohlenwasserstoffen, besonders aber in Benzinfraktionen nicht bzw. zu wenig löslich, um Dienpolymerisate mit relativ niedrigen Molmassen (z. B. um 1000 bis 5000 g/Mol), enger Molekulargewichtsverteilung und zugleich hohem 1.4-Strukturgehalt darstellen zu können.

Auch die Zugabe von anfangs geringer Mengen an Monomeren, die über die Bildung lebender Oligomerspezies eine Löslichmachung des Initiators in unpolaren Medien bewirken soll, erscheint oft problematisch und führt nicht zu den angegebenen Zielen (DE-OS 26 34 391).

Die Mehrzahl der bifunktionellen Dilithiuminitiatoren sind nur in Anwesenheit stärker polarer Solventien darstellbar (US-PS 3 668 263, 4 039 593).

Führt man mit solchen, z. B. Ether enthaltenden Initiatorlösungen Polymerisationen bei Raumtemperatur und höher durch, so treten sehr leicht Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, Kettenübertragung, Etherspaltung

und ähnliches auf. Damit ist ein mehr oder weniger großes Absinken des Gehaltes an aktiven Li-C-Bindungen in der Polymermischung verbunden, was zu Funktionalitätsverlusten führt und ein Ansteigen des 1.2-Strukturgehaltes im Polymerprodukt bedingt.

Es wurde bereits vorgeschlagen, 1.3-Diolefine in reiner Form und auch aus technischen C₄-Gemischen mittels spezieller bifunktionaler Alkalimetallinitiatoren - löslich in unpolaren Solventien - zu homo- und copolymerisieren (DD-PS 154 981).

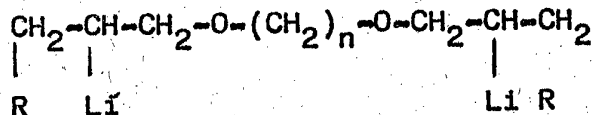
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen, d. h. Butadien aus ungetrennten C₄-Fraktionen, die insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, mittels spezieller bifunktionaler Alkalimetallinitiatoren wahlweise zu Polydienen mit einem hohen Anteil an 1.4-Strukturen oder überwiegend 1.2-Strukturen zu überführen. Die Polymerisation soll selektiv erfolgen, d. h. nur das Butadien, das im Gemisch mit anderen gesättigten und/oder ungesättigten C₄-Kohlenwasserstoffen vorliegt, soll polymerisiert werden. Ferner soll ein vorbestimmtes Molekulargewicht der Homo- und bei Zumischung anderer anionisch polymerisierbarer Monomere auch der Copolymeren durch Variation der Initiatorkonzentration leicht einstellbar sein. Eine Endgruppeneinführung durch Umsetzung der erhaltenen "lebenden" Polymeren mit funktionalisierenden Agentien soll möglich sein.

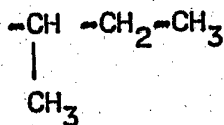
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Butadien homo- oder -copolymerisation aus C_4 -Fraktionen ohne Nebenreaktionen zu entwickeln, wobei die Erfüllung der obigen Anforderungen gewährleistet werden sollen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus einer butadienhaltigen C_4 -Fraktion mit Hilfe von Dilithiuminitiatoren, erhalten durch Umsetzung von Lithiumorganylen, LiR , mit Alkylendiallylethern, der allgemeinen Formel



Butadien-1.3 selektiv in Präpolymere und Polymere aber auch Copolymere mit funktionellen Endgruppen und mit hohem Gehalt an 1.4-Strukturen oder überwiegend 1.2-Struktur in homogener Phase ohne und mit Zusatz eines polaren Solvatationsmittels überführt werden. Dabei ist R:



n: 1 - 10, vorzugsweise 2 - 6

Die ablaufende Reaktion ist eine Addition des sec. Butyllithium an den entsprechenden Diallylglykolether. Die Initiatorformierung kann unter Druck in butadienfreier C_4 -Fraktion erfolgen, die Polymerisation ohne zusätzliche Lösungsmittel bei solchen Temperaturen und Drücken, daß die Monomermischung in flüssiger Phase vorliegt. Als Nebenreaktion ablaufende O-C-Bindungsspaltung beeinflusst die Funktionalität der Polymeren

nicht negativ. Die Polymerisation kann bei -10°C bis 100°C , vorzugsweise bei 20°C bis 50°C bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Als Comonomere für eine statistische Copolymerisation eignen sich besonders vinylaromatische Verbindungen wie Styren und substituierte Styrene.

Erfindungsgemäß können aber zur Herstellung von Blockcopolymeren des Typs A-B-A, wobei B einen Butadienblock darstellt, im Zweistufenverfahren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylnitril, Methylmethacrylat u. a. als Comonomeres verwendet werden.

Die Polymerisation ist zur Darstellung von Butadienpolymeren mit hohem 1,4-Gehalt in der reinen C_4 -Fraktion möglich, wobei die nicht polymerisierbaren Komponenten als Verdünnungsmittel wirken. Zur Erzielung eines hohen 1,2-Gehaltes wird sie aber vorzugsweise unter Zusatz unpolarer Lösungsmittel, z. B. Benzen, Toluol, Hexan oder Benzinfractionen, je nach Butadienkonzentration durchgeführt.

Da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt, wird die Initiatorkonzentration durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt.

Erfindungsgemäß können funktionalisierte Homo- und Copolymerisate mit sehr niedrigen Molmassen um 1000 sowie mit Molmassen in mittleren Bereichen um 20000 bis 50000 hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es die Nachteile bekannter Verfahren, wie geringe Initiatorlöslichkeit und geringe Initiatoreffektivität in unpolaren Lösungsmitteln, Nichtzugänglichkeit der Initiatoren in unpolaren Medien, begrenzte Molekulargewichtseinstellbarkeit und Nicht-

funktionalisierbarkeit der "lebenden" Polymeren beseitigt.

Es zeichnet sich ferner dadurch aus, daß durch Zugabe von zusätzlichen Solventien unterschiedlicher Natur und Menge als Modifikatoren die Mikrostruktur der Polybutadiene von ca. 70 % 1.4-Struktur bis 90 % 1.2-Struktur einstellbar ist und somit gezielt funktionelle Polymere für spezielle Anwendungsgebiete hergestellt werden können.

Durch das selektive Polymerisationsverfahren macht sich die Abtrennung des Butadiens vor der Polymerisationsreaktion überflüssig.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken. Für die folgenden Beispiele gilt, daß mit wasserfreien Lösungsmitteln einer C₄-Fraktion, die frei ist von C-H-aciden Verbindungen und in Reinstargonatmosphäre gearbeitet wurde.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

50 mmol Butylenglykoldiallylether (im folgenden BUDAE) in 150 ml Benzen und 105 mmol sec. Butyllithium in ca. 100 ml Benzen werden in einen Glasautoklaven eingefüllt. Unter beständigem Rühren wird 2 Stunden auf 35 °C erwärmt, dabei formiert sich der Initiator. Zur homogenen Lösung werden 1000 mmol Butadien in 152 ml C₄-Fraktion kondensiert. Bei 35 °C wird 5 Stunden gerührt, danach beträgt der Umsatz an Butadien 100 %.

Nach Zugabe von 210 mmol Ethylenoxid bei -5°C hydrolysiert man mit 30 ml Wasser und trennt die benzolische Phase durch Zentrifugieren von Wasser und Lithiumhydroxid ab.

Nach Einengen und Trocknen am Vakuumrotationsverdampfer resultiert ein klares dünnflüssiges Polymeres der mittleren Molmasse

$$M_n = 850 \quad M_{\text{ber}}^{1)} = 1000 \quad F = 1,78$$

Mikrostruktur:

1.4-trans 45 %; 1.4-cis 25 %; 1.2-Struktur 30 %

Beispiel 2

20 mmol Pentylenglykoldiallylether in 100 ml Benzen und 43 mmol sec. Butyllithium in 50 ml Benzen werden wie in Beispiel 1 behandelt. Danach werden 3,7 mol Butadien in 563 ml C_4 -Fraktion portionsweise bei 35°C zudosiert. Nach 5 Stunden Polymerisationsdauer wird auf -5°C gekühlt und mit 50 mmol Ethylenoxid versetzt. Danach wird wie unter 1. aufgearbeitet. Man erhält ein zähes Polymerisat mit folgenden Charakteristika:

$$M_n = 11000 \quad M_{\text{ber}}^{1)} = 9990 \quad F = 1,85$$

Struktur wie unter 1.

Ausbeute: 93 %

1) Die Berechnung der Molmasse des Polymeren erfolgte ohne Berücksichtigung des Einbaus des Glykolethers in das Polymere.

Beispiel 3

35 mmol BUDAE in 100 ml Benzen und 75 mmol sec. Butyllithium in 100 ml Benzen werden wie in Beispiel 1 behandelt. Die homogene Lösung wird mit 350 ml C₄-Fraktion portionsweise versetzt; damit werden 2,3 mol Butadien zugegeben. Nach 5 Stunden Polymerisation bei 35 °C wird auf -5 °C gekühlt und die Lösung mit 150 mmol γ -Butyrolacton versetzt. Man erhält nach Aufarbeitung, wie unter 1. beschrieben, ein flüssiges Polymerisat mit folgenden Kenndaten:

$$M_n = 4600 \quad M_{ber}^{1)} = 3550 \quad F = 1,80$$

Ausbeute: 95 %

Mikrostruktur wie unter 1. beschrieben.

Beispiel 4

35 mmol BUDAE in 150 ml Hexan und 75 mmol sec. Butyllithium in 75 ml Benzen werden wie in Beispiel 1 umgesetzt. Bei 35 °C werden zur homogenen Initiatorlösung 99 ml C₄-Fraktion, die 0,65 mol Butadien enthalten, gegeben. Nach der Hydrolyse mit 50 ml Wasser und der üblichen Aufarbeitung erhält man ein nichtfunktionelles dünnflüssiges Polymeres. Charakteristika:

$$M_n = 1205 \quad M_{ber}^{1)} = 1000$$

Ausbeute: 98 %

Mikrostruktur wie unter 1.

Beispiel 5

35 mmol BUDAE in 100 ml Benzen und 75 ml sec. Butyllithium in 100 ml Benzen werden wie in Beispiel 1 umgesetzt. Nach Abkühlung auf ca. 5 °C wird mit 200 ml kaltem THF 152 ml C₄-Fraktion zugegeben, und die Polymerisation wird bei -10 °C durchgeführt. Nach 3 Stunden gibt man 150 mmol Ethylenoxid zu und arbeitet nach der Hydrolyse, wie unter 1. beschrieben, auf.

Das dünnflüssige Polymere weist folgende Charakteristika auf:

$$M_n = 1720 \quad M_{ber}^{1)} = 1540 \quad F = 1,50$$

Mikrostruktur:

81 % 1.2-Struktur

19 % 1.4-trans-Struktur

Ausbeute: 95 %

Beispiel 6

10 mmol sec. Butyllithium in 20 ml Benzen und 5 mmol BUDAE in 200 ml Benzen werden wie unter 1. zur Reaktion gebracht. Bei 35 °C werden 0,64 mol Butadien in 97 ml C₄-Fraktion und 0,14 mol Styren zugegeben. Die homogene Lösung wird 5 Stunden polymerisiert, anschließend auf -5 °C abgekühlt und 25 mmol Ethylenoxid zugegeben. Nach der Aufarbeitung erhält man ein funktionalisiertes statistisches Copolymeres.

$$M_n = 24000 \quad M_{ber}^{1)} = 22700$$

Ausbeute: 96 %

Beispiel 7

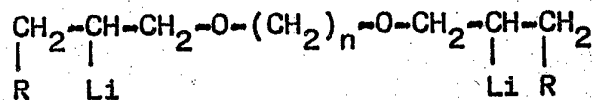
22 mmol sec. Butyllithium in 20 ml Benzen und 10 mmol BUDAE in 200 ml Benzen werden wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Bei 50 °C werden 0,64 mol Butadien in 97 ml C₄-Fraktion zugegeben und 5 Stunden polymerisiert. Die Lösung wird anschließend mit 0,14 mol Styren versetzt und nochmals 3,5 Stunden polymerisiert. Nach der beschriebenen Aufarbeitung erhält man ein Blockcopolymeres mit einem Styrengehalt von 35 %. Die mittlere Molmasse beträgt

$$M_n = 12500 \quad M_{ber}^{1)} = 11330$$

Ausbeute: 98 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C₄-Fraktionen zu Homo- und Copolymeren mit und ohne funktionellen Gruppen und mit vorbestimmten Molmassen, die zwischen hohem 1.4- bis hohem 1.2-Strukturgehalt variiert werden können, in homogener Phase in An- bzw. Abwesenheit unpolarer Lösungsmittel, ggf. unter Zusatz polarer Solvationsmittel, in Anwesenheit von Initiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiatoren Dialkalimetall- vorzugsweise Dilithiumverbindungen, entstanden aus der Reaktion von Alkylendiallylethern mit Lithiumorganyle, verwendet werden, die der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei R = $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

und n = 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Darstellung von Butadienpolymeren aus C₄-Fraktionen mit hohem 1.4-Gehalt die Polymerisation ohne polare Lösungsmittel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Darstellung von Butadienpolymeren aus C₄-Fraktionen mit vorzugsweise 1.2-Strukturgehalt die

Polymerisation in Gegenwart polarer Lösungsmittel durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Initiatorformierung unter Druck in butadienfreier C_4 -Fraktion erfolgt, die Polymerisation ohne zusätzliches Lösungsmittel bei solchen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, daß die Monomerenmischung in flüssiger Phase vorliegt.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Blockcopolymeren vom Typ A-B-A, wobei B einen Polydienblock darstellt, oder aber von statistischen Copolymeren, alle anionische polymerisierbaren Monomeren, z. B. Acrylnitril oder Methylmethacrylat, als Comonomere verwendet werden.