



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2003 263

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 4/46
C 08 F 36/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2327 144

(22) 21.08.81

(44) 13.04.83

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
(72) ANTON, ELISABETH,DR. DIPL.-CHEM.;GRIEHL, VOLKER,DIPL.-CHEM.;STUBENRAUCH, DIETER;
SCHOLZ, PETER,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
FRÖHLICH, HANS-OTTO,DR. DIPL.-CHEM.;HEUBLEIN, GUENTHER,PROF. DR. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) DR. HARRY SCHLIEF KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

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

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von 1,3-Butadien aus C₄-Fraktionen, vorzugsweise unter Einsatz der bei der Erdölpyrolyse anfallenden C₄-Fraktion mittels stabiler bifunktioneller, löslicher Dialkalimetallinitiatoren.

Das Ziel besteht darin, die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Abtrennung der anderen Bestandteile der C₄-Fraktion und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchzuführen.

Es wurde gefunden, daß Butadien selektiv in Polybutadiene und bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Monomere in Copolymere überführt und deren Molmasse gezielt eingestellt werden können, wenn als Initiator Dinatrium-alpha-methylstyrentetramer verwendet wird. Durch Zugabe geeigneter Agentien sind bifunktionelle Produkte darstellbar.

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C_4 -Fraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

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

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

Die Erfindung ermöglicht ebenso die Verwendung butadienhaltiger C_4 -Fraktionen für die Herstellung von niedermolekularen Polybutadienen und Butadiencopolymeren, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe enthalten und die eine

vorbestimmte Molmasse bei einer engen Molekulargewichtsverteilung besitzen (Telechelic-Polymere).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2 431 258 ist bekannt, daß Polybutadiene durch Lösungspolymerisation mittels lithiumorganischer Polymerisationsinitiatoren der allgemeinen Formel R-Li (R= Alkyl, Aryl), z.B. n-Butyllithium, unter Verwendung eines butadienhaltigen C₄-Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können. Zur Erzielung hoher 1,2-Strukturanteile im Polybutadien werden dem Polymerisationssystem vor oder während der Polymerisation polare Verbindungen als Elektronendonatoren zugesetzt.

Die Kombination der Organolithiumverbindung mit einer polaren Verbindung ergibt gemäß dieser DE-OS außerdem eine Katalysatorspezies, die weniger mit den übrigen Bestandteilen des C₄-Stromes, insbesondere mit den als Verunreinigung enthaltenen C₅-Kohlenwasserstoffen, reagiert und demzufolge in geringerem Maße deaktiviert wird als dies sonst der Fall ist. Das hat den Vorteil, daß eine geringere Menge an Organolithiumverbindungen eingesetzt werden muß.

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

Es sind auch Verfahren zur selektiven Butadienpolymerisation aus butadienhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung von Alkalimetallen als Initiator bekannt.

Nach der US-PS 3 488 340 wird Butadien selektiv aus einer sogenannten B,B-Fraktion mit Hilfe eines Katalysatorsystems

das aus der Dispersion oder einem Film eines Alkalimetalls, z.B. Na, K, Cs oder Rb oder deren Mischungen, einem Aktivator aus der Gruppe der kondensierten oder nichtkondensierten mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der konjugiert ungesättigten heterocyclischen Verbindungen mit einer Vinylgruppe in der Seitengruppe, der Diarylketone und einer Lewis-Base (aliphatische Mono-, Poly- und cyclische Ether, Acetale oder tert. Amine) besteht, bei einer Temperatur von 173 K bis 233 K polymerisiert. Das Alkali- metall muß eine mittlere Teilchengröße von weniger als 50 μ Durchmesser haben. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Katalysator in heterogener Form vorliegt. In der RO-PS 51 343 werden niedermolekulare Polybutadiene ebenfalls durch Polymerisation von Butadien aus einer butadienhaltigen C₄-Fraktion mit einer Na-Dispersion als Katalysator bei 313 - 383 K erhalten. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß der Katalysator in heterogener Form vorliegt, wodurch

- lange Initiierungszeiten erforderlich sind und
- aufgrund der Heterogenität des Katalysators breite Molekulargewichtsverteilungen der Polymeren resultieren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Polybutadiene, Butadiencopolymere und telechelische Butadien homo- oder -copolymere ohne die Nachteile der bekannten Verfahren unter Verwendung von C₄-Fraktionen als Butadienquelle, wie sie insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, auf ökonomische Weise mit kurzen Polymerisationszeiten herzustellen.

Durch Zumischen anderer anionisch polymerisierbarer Monomere zur C₄-Fraktion sollen auch Butadienblockcopolymere vom Typ A-B-A oder Butadiencopolymere mit statistischer Monomerenverteilung darstellbar sein. Die telechelischen Butadien homo- und -copolymere sollen eine Funktionalität von annähernd 2 aufweisen. Das Molekulargewicht der Polymeren soll in jedem gewünschten Bereich einstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

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

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß 1,3-Butadien aus einer butadienhaltigen C_4 -Fraktion mit Hilfe einer Lösung von Dinatrium-alpha-methylstyrentetramer als Initiator in lebende Butadien homo- oder -copolymerie überführt wird.

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

Als Comonomere für eine Copolymerisation eignen sich alle anionisch polymerisierbaren Monomere, wie Isopren, Acrylnitril, Styren, alpha-Methylstyren oder Methylmethacrylat, als Zusatz zur C_4 -Fraktion. Es können sowohl Blockcopolymerie vom Typ A-B-A als auch Copolymerie mit statistischer Monomerenverteilung hergestellt werden.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen von 198 bis 303 K, vorzugsweise bei 223 bis 273 K bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisationszeiten betragen in der Regel 1 bis 3 Stunden. Die zu verwendende Initiatormenge wird durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Erfindungsgemäß können Homo- und Copolymerie mit sehr hohem Molekulargewicht, z.B. 200 000, sowie auch mit sehr niedrigem Molekulargewicht, z.B. 1000 bis 10 000 hergestellt werden.

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

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

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

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

75 mmol Dinatrium- α -methylstyrentetramer, gelöst in 355 ml Tetrahydrofuran, werden innerhalb 1 Stunde mit 172 g einer C_4 -Fraktion, die 43,6 Gew.-% 1,3-Butadien enthält, kontinuierlich in einem Glasautoklaven bei 243 K versetzt. Das homogene Reaktionsgemisch wird anschließend noch 1 Stunde gerührt und dann die Polymerisation mit Methanol abgebrochen. Die nichtumgesetzten C_4 -Kohlenwasserstoffe werden entfernt und das gebildete Polybutadien nach der Abtrennung des Wassers mittels Vakuumrotationsverdampfer bei 323 K isoliert. Man erhält in 100%iger Ausbeute ein flüssiges Polybutadien mit einer mittleren Molmasse von 2050. Das Polymere weist eine Mikrostruktur von 81 Mol-% 1,2- und 19 Mol-% 1,4-Einheiten auf.

Beispiel 2:

Zu 50 mmol Dinatrium-alpha-methylstyrentetramer, gelöst in 237 ml Tetrahydrofuran, werden innerhalb von 2 Stunden 114,5 g einer C₄-Fraktion, die 43,6 Gew.-% 1,3-Butadien enthält, kontinuierlich bei 223 K in einem Glasautoklaven zudosiert. Nach beendeter Polymerisation werden 6,6 g Ethylenoxid zu der homogenen Lösung hinzugefügt, anschließend wird mit Wasser hydrolysiert. Man erhält 49 g eines flüssigen Polybutadiens, das an jedem Kettenende eine primäre OH-Gruppe enthält. Die osmometrisch bestimmte relative mittlere Molmasse beträgt 2090, die berechnete 2000. Das Produkt weist einen Hydroxylgehalt von 1,47 % auf, woraus eine Funktionalität von 1,81 resultiert.

Beispiel 3:

Zu einer Lösung von 50 mmol Dinatrium-alpha-methylstyrentetramer in 237 ml Tetrahydrofuran wird ein Gemisch von 114,5 g einer C₄-Fraktion, die 43,6 Gew.-% 1,3-Butadien enthält, und 16,7 g Styren in 200 ml Toluol innerhalb von 2 Stunden bei 223 K in einem Autoklaven zudosiert. Es entsteht in 100%iger Ausbeute ein Copolymeres von Butadien und Styren. Das Produkt weist einen Styrengehalt von 35 % auf.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Butadien-Polymerisation aus C₄-Fraktionen zu Homo- und Copolymeren, die gegebenenfalls funktionelle Gruppen enthalten, mit vorbestimmten Molmassen im Bereich von 1000 bis 250 000 in homogener Phase in Gegenwart von Alkaliorganoinitiatoren, vorzugsweise Natriuminitiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiator Dinatrium-alpha-methylstyrentetramer verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation in Substanz ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation bei solchen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, daß die Monomerenmischung in flüssiger Phase vorliegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 198 bis 303 K, vorzugsweise bei 223 bis 273 K durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von Blockcopolymeren vom Typ A-B-A, wobei B einen Polydienblock darstellt, oder von statistischen Copolymeren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, z.B. Acrylnitril, Styren, alpha-Methylstyren, Isopren oder Methylmethacrylat, als Comonomere verwendet werden.