



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **237 667 A1**4(51) **C 08 F 36/06**  
**C 08 F 4/48**

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 08 F / 244 946 7	(22)	17.11.82	(44)	23.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

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

(72) Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Stubenrauch, Dieter, DD

---

(54) **Verfahren zur Selektivpolymerisation von Butadien aus C<sub>4</sub>-Fraktionen**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien-(1,3) aus C<sub>4</sub>-Fraktionen mittels niedermolekularer Polylithiuminitiatoren. Das Ziel besteht darin, die Polymerisation des Butadiens aus der Mischung heraus ohne vorherige Abtrennung der anderen Bestandteile der C<sub>4</sub>-Fraktion und ohne deren Einbau in das Polymerisat durchzuführen. Es wurde gefunden, daß Butadien-(1,3) selektiv in sternförmige Polybutadiene überführt und deren Molmassen gezielt eingestellt werden können, wenn als Initiatoren Reaktionsprodukte von Divinylbenzen mit Trilithiumorganoverbindungen verwendet werden. Mit diesen Initiatoren sind nach Kettenabbruch mit elektrophilen Reagentien endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität von annähernd 6 darstellbar.

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Selektivpolymerisation von Butadien-(1,3) aus C<sub>4</sub>-Fraktionen mittels alkalimetallorganischer Initiatoren, vorzugsweise Lithiuminitiatoren, zu lebenden Polymeren mit vorzugsweise niederen bis mittleren Molmassen und anschließende Funktionalisierung der lebenden Polymeren mit elektrophilen Reagentien, z.B. Alkylenoxiden, Kohlendioxid oder gamma-Butyrolacton, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in der C<sub>4</sub>-Fraktion in Gegenwart einer Suspension von Hexalithiuminitiatoren, die durch Umsetzung von o-, m- oder p-Divinylbenzen oder deren Gemischen mit einer Kohlenwasserstofflösung einer Trilithiumorganoverbindung, insbesondere mit dem Reaktionsprodukt aus Divinylbenzen und einer Alkylmonolithiumverbindung, vorzugsweise sec. Butyllithium, im Molverhältnis 2:3, in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Benzen oder Toluol, bei einem Molverhältnis Divinylbenzen zu Trilithiumverbindung = 1:2 erhalten werden, bei Temperaturen von 198 bis 423 K durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation bei 263 bis 373 K erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Polymerisation von Butadien-(1,3) mittels mehrfach metallierter Lithiumorganoinitiatoren unter Verwendung technischer C<sub>4</sub>-Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefingemischen, als Butadienquelle.

Damit werden energie- und arbeitsintensive Stofftrennprozesse zur Gewinnung und Reinigung des Butadiens-(1,3) eingespart und Butadien-(1,3), das in der C<sub>4</sub>-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<sub>4</sub>-Fraktion bleiben unumgesetzt zurück und stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung.

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

Die Erfindung ermöglicht insbesondere nach Zugabe geeigneter elektrophiler Verbindungen zu den lebenden Polymeren die Herstellung von niedermolekularen Polybutadienen mit funktionellen Endgruppen, die eine Funktionalität von annähernd 6 aufweisen.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Aus der DE-OS 2431 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 C<sub>4</sub>-Stromes, der beim Cracken von Erdöl und/oder durch Dehydrierung einer Butanbeschickung erhalten wird, hergestellt werden können.

Die Initiatoreffektivität ist jedoch gering, da den Beispielen der DE-OS 2431 258 zu entnehmen ist, daß bis zu 65% der eingesetzten Lithiumorganoverbindung zum Abfangen von Verunreinigungen benötigt werden und daß der Butadienumsatz nur ca. 60% beträgt. Die Verwendung einer Monolithiumverbindung als Polymerisationsinitiator hat außerdem den Nachteil, daß keine Polymeren hergestellt werden können, die mehr als eine funktionelle Endgruppe pro Molekül enthalten. Weiterhin ist die Synthese von sternförmig aufgebauten Polybutadienen nur durch Kupplung der monofunktionellen lebenden Polymeren mit polyfunktionellen Kupplungsmitteln möglich, wobei die Kupplungsreaktion in den meisten Fällen nicht selektiv verläuft und die resultierenden Polymeren keine reaktiven Gruppen an den Kettenenden enthalten.

Die DD-PS 154980, 154981, 154982 beschreiben zwar ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien aus C<sub>4</sub>-Fraktionen mittels bifunktioneller Alkalimetallorganoinitiatoren, nach dem Butadien-(1,3) in 100%iger Ausbeute in Butadienpolymere überführt werden kann und nach dem bifunktionelle Polybutadiene darstellbar sind, jedoch sind Polybutadiene mit einer Funktionalität größer 2 sowie sternförmige Polymere nach diesem Verfahren nicht erhältlich. Es ist auch bekannt, daß aus reinem Butadien-(1,3) durch anionische Polymerisation mit tri- oder höherfunktionellen Alkalimetallinitiatoren, meist Lithiumverbindungen, sternförmige Polymere bzw. endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität größer 2 dargestellt werden können (US-PS 3644322, US-PS 3652516, US-PS 3725368, US-PS 3734973, US-PS 3862251, DE-OS 2063642, DE-OS 2231958, DE-OS 2408696, DE-OS 2427955).

Nach diesen Verfahren werden Organomonolithiumverbindungen mit polyvinylaromatischen Verbindungen, wie Divinylbenzen oder Diisopropenylbenzen, zu di- oder mehrfach metallierten Verbindungen umgesetzt und als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Je nach den Reaktionsbedingungen sind die dabei resultierenden polyfunktionellen Alkalimetallorganoverbindungen mehr oder weniger stark verzweigt bzw. in sich vernetzt und stellen Mikrogele dar. Es können auch teilweise oder völlig intermolekular vernetzte Produkte entstehen. Solche Makrogele sind als Initiatoren für anionische Polymerisationen nur bedingt verwendbar. Die mehrfach metallierten Initiatoren weisen selbst hohe relative Molmassen auf, so daß sie zur Synthese von telechelischen Polybutadienen mit niedriger Molmasse nicht geeignet sind.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, sternförmige Polybutadiene und telechelische Butadienpolymere unter Verwendung von C<sub>4</sub>-Fraktionen, wie sie insbesondere bei der Erdölpyrolyse anfallen, als Butadienquelle auf ökonomische Weise ohne die Nachteile der bekannten Verfahren herzustellen.

Die telechelischen Butadienpolymeren sollen Funktionalitäten von annähernd 6 aufweisen. Die Molmasse der Polymeren soll in jedem gewünschten Bereich einstellbar sein.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Butadien-(1,3) aus technischen C<sub>4</sub>-Fraktionen mittels hexafunktioneller Alkalimetallorganolithiuminitiatoren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Butadien-(1,3) aus einer butadienhaltigen C<sub>4</sub>-Fraktion mit Hilfe von Hexalithiuminitiatoren, die durch Umsetzung von Divinylbenzen mit einer Trilithiumorganoverbindung in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel bei einem Molverhältnis von Divinylbenzen zu Trilithiumverbindung = 1:2 erhalten werden, in lebende Butadienpolymere überführt wird.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Initiatoren sind insbesondere solche Hexalithiumorganoverbindungen, die durch Umsetzung von o-, m- oder p-Divinylbenzen oder deren Gemische mit einer Trilithiumorganoverbindung, die das Reaktionsprodukt aus Divinylbenzen und einer Alkylmonolithiumverbindung, insbesondere sec. Butyllithium, im Molverhältnis 2:3 darstellt, in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in Benzen oder Toluol, erhalten werden. Diese Initiatoren sind im Reaktionsmedium unlöslich und werden als Suspension im entsprechenden Lösungsmittel eingesetzt. Sie stellen lineare, unvernetzte und niedermolekulare Lithiumorganoverbindungen dar und sind damit besonders zur Synthese von niedermolekularen Polymeren geeignet.

Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Es ist eine Polymerisation in der C<sub>4</sub>-Fraktion ohne zusätzliches Lösungsmittel oder auch in Abhängigkeit von der Butadienkonzentration in der C<sub>4</sub>-Fraktion in Lösung bei Zusatz von unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Benzen, Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Benzinfractionen, möglich. Bevorzugt wird ohne Zusatz eines Lösungsmittels als Polymerisationsmedium gearbeitet, wobei die nicht polymerisierbaren Komponenten der C<sub>4</sub>-Fraktion als Verdünnungsmittel wirken.

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

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

Selbstverständlich können auch Butadiencopolymere bei Zusatz geeigneter anionisch polymerisierbarer Comonomere, wie Isopren, Styren oder alpha-Methylstyren, zur C<sub>4</sub>-Fraktion dargestellt werden.

Die aktiven Kettenenden der resultierenden lebenden Polymeren können in bekannter Weise mit elektrophilen, endgruppenbildenden Agentien, wie CO<sub>2</sub>, Alkylperoxide, Epichlorhydrin oder gamma-Butyrolacton, funktionalisiert werden, so daß sehr vorteilhaft telechelische Polymere hergestellt werden können.

Während der Polymerisationsreaktion treten keine Abbruchreaktionen auf, so daß nach der Funktionalisierung der aktiven Polymeren telechelische Polymere mit hoher Funktionalität erhalten werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte haben die gleichen Eigenschaften wie die bei Verwendung von reinem Butadien-(1,3) erhaltenen Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme und billige Methode zur Herstellung von Polybutadienen mit und ohne funktionellen Endgruppen, ohne daß eine teure Butadienextraktionsstufe aus der C<sub>4</sub>-Fraktion durchgeführt werden muß.

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

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

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß reaktive Polymere mit gezielten, steuerbaren Funktionalitäten von mehr als 2 dargestellt werden können. Die Funktionalität der Polymeren entspricht der des Initiators und beträgt annähernd 6. Diese Polymeren lassen sich einfach durch bifunktionelle Vernetzungsmittel härten.

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

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Zu seiner Suspension von 18 mmol eines Hexalithiuminitiators, der durch Umsetzung von 18 mmol eines m/p-Divinylbenzengemisches mit 36 mmol einer Trilithiumverbindung, die das Reaktionsprodukt von sec. Butyllithium mit p-Divinylbenzen im Molverhältnis 3:2 ist, erhalten wurde, in 0,6 l Benzen, werden kontinuierlich innerhalb von 3 Stunden 282 g einer C<sub>4</sub>-Fraktion, die 40 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, hinzugefügt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 323 K. Nach beendeter Polymerisation wird bei 278 K mit 130 mmol Ethylenoxid funktionalisiert und mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Das Reaktionsgefäß wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung entgast. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird die benzenische Lösung mit 1,1 g Di-tert.butylkresol stabilisiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer entfernt.

Das isolierte Polybutadien weist eine durch Dampfdruckosmose ermittelte mittlere Molmasse von 6 200 (theoretisch: 6 270) und einen Hydroxylgehalt von 1,6 Gew.-% auf. Daraus ergibt sich eine Funktionalität von 5,85. Der 1,4-Polybutadienanteil beträgt 65 Mol.-%, der 1,2-Polybutadiengehalt 35 Mol.-%.

### Beispiel 2

300 g einer C<sub>4</sub>-Fraktion, die 120 g Butadien-(1,3) enthält, und 48 mmol eines Hexalithiuminitiators, dargestellt aus 48 mmol m-Divinylbenzen und 96 mmol einer Trilithiumverbindung, erhalten aus sec. Butyllithium und m-Divinylbenzen im Molverhältnis 3:2, in Benzen werden in einen Glasautoklaven eingebracht. Die Mischung wird in 1,5 Stunden bei 343 K polymerisiert und danach die Polymerisation mit 345 mmol Ethylenoxid abgebrochen. Anschließend wird wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 117 g eines niedermolekularen Polybutadiens mit einer mittleren Molmasse von 2 500, einem Hydroxylgehalt von 4,05 Gew.-% und einer Funktionalität von 5,95.

**Beispiel 3**

Durch 28,6 mmol einer Hexalithiumverbindung, die aus p-Divinylbenzen und einer Trilithiumverbindung, hergestellt aus sec. Butyllithium und m-Divinylbenzen im Molverhältnis 3:2, in Benzen im Molverhältnis 1:2 erhalten wurde, werden 320 g einer C<sub>4</sub>-Fraktion, die 37,5 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, innerhalb von 2 Stunden bei 293 K polymerisiert. Das lebende Polymere wird mit gasförmigem Kohlendioxid funktionalisiert. Das sich dabei bildende feste Carboxylat wird mit HCl-Gas in die Carbonsäure überführt. Überschüssige HCl wird mit festem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und die Alkalimetallsalze abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer erhält man ein flüssiges Polybutadien mit einer mittleren Molmasse  $M_n = 4250$  und einem Carboxylgehalt von 6,27 Gew.-%, woraus eine Funktionalität von 5,92 resultiert. Die Ausbeute beträgt 100 %.