

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



# PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 237 667 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

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.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

### 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 Hexolithiuminitiatoren, 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 Oleingemischen, 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 24 31 258 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 24 31 258 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 3 644 322, US-PS 3 652 516, US-PS 3 725 368, US-PS 3 734 973, US-PS 3 862 251, DE-OS 20 63 642, DE-OS 22 31 958, DE-OS 24 08 696, DE-OS 24 27 955).

Nach diesen Verfahren werden Organomonolithiumverbindungen mit polyvinylaromatischen Verbindungen, wie Divinylbenzen oder Diisopropenylbenzen, zu di- oder mehrfach metallisierten 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 metallisierten 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 Alkalimetallorganoinitiatoren 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 Hexolithiuminitiatoren, 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 Hexolithiumorganoverbindungen, 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 423K, vorzugsweise bei 263 bis 373K, 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>, Alkylenoxide, 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 18mmol eines Hexolithiuminitiators, der durch Umsetzung von 18mmol eines m/p-Divinylbenzengemisches mit 36mmol einer Trilithiumverbindung, die das Reaktionsprodukt von sec. Butyllithium mit p-Divinylbenzen im Molverhältnis 3:2 ist, erhalten wurde, in 0,6l Benzen, werden kontinuierlich innerhalb von 3 Stunden 282g einer C<sub>4</sub>-Fraktion, die 40 Gew.-% Butadien-(1,3) enthält, hinzugefügt. Die Polymerisationstemperatur beträgt 323K. Nach beendeter Polymerisation wird bei 278K mit 130mmol Ethylenoxid funktionalisiert und mit 50ml Wasser hydrolysiert. Das Reaktionsgefäß wird auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung ent gast. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wird die benzenische Lösung mit 1,1g Di-tert.butylkresol stabilisiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer entfernt.

Das isolierte Polybutadien weist eine durch Dampfdruckosmose ermittelte mittlere Molmasse von 6200 (theoretisch: 6270) 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-Polybutadienanteil 35 Mol-%.

### Beispiel 2

300g einer C<sub>4</sub>-Fraktion, die 120g Butadien-(1,3) enthält, und 48mmol eines Hexolithiuminitiators, dargestellt aus 48mmol m-Divinylbenzen und 96mmol 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 343K polymerisiert und danach die Polymerisation mit 345mmol Ethylenoxid abgebrochen. Anschließend wird wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 117g eines niedermolekularen Polybutadiens mit einer mittleren Molmasse von 2500, einem Hydroxylgehalt von 4,05 Gew.-% und einer Funktionalität von 5,95.

**Beispiel 3**

Durch 28,6 mmol einer Hexolithiumverbindung, die aus p-Divinylbenzen und einer Trilithiumverbindung, hergestellt aus sec. Butyllithium und m-Divinylbenzen im Molverhältnis 3:2, in Benzol 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<sub>n</sub> = 4250 und einem Carboxylgehalt von 6,27 Gew.-%, woraus eine Funktionalität von 5,92 resultiert. Die Ausbeute beträgt 100%.