



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 240 308 A3

4(51) C 08 F 136/06
C 08 F 110/08
C 08 F 110/10
C 07 C 2/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 F / 216 539 2 (22) 30.10.79 (45) 29.10.86

(71) siehe (72)

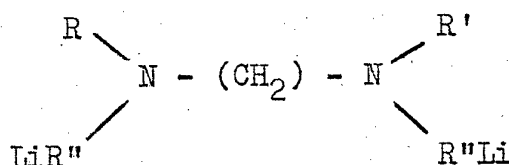
(72) Fröhlich, Hans-Otto, Doz. Dr. Dipl.-Chem., 6502 Jena-Lobeda, Josef-Klose-Straße, 22; Härtung, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Heublein, Günter, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Keiser, Stephan, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Winfried, Dipl.-Chem.; Stadermann, Dietmar, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von technischen Kohlenwasserstoffgemischen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Kohlenwasserstoffgemischen, wie sie in Benzinpyrolyseanlagen, Raffinerieanlagen und Butandehydrierungsanlagen anfallen, wobei das Ziel darin besteht, durch schrittweise Polymerisation zu Oligo- und Polymeren des Buta-1,3-diens mit und ohne funktionelle Endgruppen, zu Oligo- und Polymeren des Isobutens und zu Oligo- und Polymeren des But-1-ens in homogener und heterogener Phase zu gelangen, ohne daß vorher eine Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente erfolgte. Dadurch ist eine Einsparung von Trennprozessen möglich, so daß es sich um ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Aufarbeitung von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen handelt. Es wurde gefunden, daß das Buta-1,3-dien in Oligomere und Polymere mit und ohne funktionelle Endgruppen direkt aus dem Gemisch heraus polymerisiert werden kann, ohne daß sich die Produkteigenschaften gegenüber den aus reinem Buta-1,3-dien erzeugten Polymeren ändern. Es wurde weiterhin gefunden, daß das Isobuten der Restgase der ersten Polymerisationsstufe direkt aus dem Gemisch heraus in Oligomere und Polymere übergeführt werden kann unter Erhalt der Eigenschaften von aus reinem Isobuten hergestellten Produkten. Darüberhinaus wurde gefunden, daß das But-1-en der Restgase der zweiten Polymerisationsstufe direkt aus dem Gemisch heraus in Polybut-1-en übergeführt werden kann, ohne daß sich die von Polybut-1-en, das aus reinem But-1-en hergestellt wurde, bekannten Eigenschaften ändern. Weiterhin wurde gefunden, daß die zweite und die dritte Polymerisationsstufe ohne negative Folgen für die Durchführung und die Produkte vertauscht werden können.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von technischen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen durch selektive Oligomerisation und/oder Polymerisation des Buta-1,3-diens, Isobutens und But-1-ens mittels für die einzelnen Reaktionen bekannter Initiatoren bzw. Katalysatoren, bei dem nach Entfernung acetylenischer und allenischer Verunreinigungen bei Temperaturen und Drücken, bei denen die Monomerenmischung in flüssiger Phase vorliegt, in einer ersten Stufe Buta-1,3-dien mit Hilfe von Alkalimetall-Aromaten-Komplexen, Alkalimetallen und ihren Legierungen oder Organolithiumverbindungen in Oligomere und/oder Polymere umgewandelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Restgas der ersten Polymerisationsstufe als Ausgangsgemisch einer zweiten Polymerisationsstufe, in der entweder Isobuten mit Hilfe von Lewis-Säuren, Lewis-Säuregemischen oder Metallsulfat-Schwefelsäurekomplexen oder But-1-en mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren in Oligomere und/oder Polymere umgewandelt wird, eingesetzt wird und das Restgas der zweiten Polymerisationsstufe als Ausgangsgemisch einer dritten Polymerisationsstufe, in der in Abhängigkeit von dem in der zweiten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomeren entweder But-1-en oder Isobuten mit Hilfe der genannten Initiatoren bzw. Katalysatoren in Oligomere und/oder Polymere umgewandelt wird, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Alkalimetall-Aromaten-Komplex vorzugsweise Natrium-Naphthalid, als Alkalimetalle Natrium bzw. Kalium, als Alkalimetall-Legierung Natrium-Kalium-Legierung und als Organolithium-Initiatoren Verbindungen des Typs



- eingesetzt werden, in denen R und R' Alkylreste mit 1–30 C-Atomen, insbesondere 3–15 C-Atomen sind, n die Werte 1–12, vorzugsweise 2–3 annimmt und R''-Li bzw. R'''-Li jeweils ein Lithiumatom enthaltende, zum Teil mit Alkylgruppen substituierte aromatische Reste, vorzugsweise Phenylgruppen, bei denen sich das Lithiumatom in ortho-Stellung befindet, sind.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in Lösungsmitteln durchgeführt wird und daß als Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Benzen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Cyclohexan, und aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Hexen und Hepten, eingesetzt werden.
 4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von –75°C bis +150°C, vorzugsweise zwischen –10°C und +100°C durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung von Buta-1,3-dienoligomeren und niedermolekularen Buta-1,3-dienpolymeren mit funktionellen Endgruppen elektrophile Agentien wie z. B. Oxirane, Aziridine, Lactone und CO₂ zum Abbruch der lebenden Polymerketten eingesetzt werden.
 6. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Isobutenoligomerisation Initiatoren des Typs Me_m(SO₄)_n · xH₂SO₄ · yH₂O, in denen Me ein Metall der II. und III. Hauptgruppe sowie der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodensystems und x ein Wert zwischen 1 und 5 sowie y ein Wert zwischen 0 und 5 sein kann, allein oder in Kombination mit LEWIS-Säuren wie AlCl₃, AlBr₃, SnCl₄, TiCl₄, SbCl₅, SbF₅ im Molverhältnis zwischen 5:1 und 1:5 eingesetzt werden.
 7. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Isobutenpolymerisation Mischungen von LEWIS-Säuren, vorzugsweise von AlBr₃ und TiCl₄ im Molverhältnis von 1:10 bis 1:100, vorzugsweise von 1:50 bis 1:70 eingesetzt werden.
 8. Verfahren nach Punkt 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in Lösungsmitteln durchgeführt wird und daß als Lösungsmittel aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Cyclohexan, und chlorierte aliphatische Lösungsmittel, vorzugsweise Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan sowie Trichlorethylen verwendet werden.
 9. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Katalysatoren zur But-1-en-Polymerisation Übergangsmetallhalogenide der IV. bis VI. Gruppe, vorzugsweise Halogenide, besonders Chloride des Titans, in Verbindung mit metallorganischen Verbindungen der I. bis III. Hauptgruppe, vorzugsweise Aluminiumverbindungen des Typs AlR_nX_{3-n} mit n zwischen 0 und 3 eingesetzt werden, wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, darstellt und X ein Halogen, vorzugsweise Chlor ist.
 10. Verfahren nach Punkt 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Modifizierung der Katalysatoren Elektronendonatorverbindungen, vorzugsweise aus den Klassen der Amine, Ether und Carbonylverbindungen, zugesetzt werden.
 11. Verfahren nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in Lösungsmitteln durchgeführt wird und daß als Lösungsmittel aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Hexan, Heptan und Cyclohexan, eingesetzt werden.
 12. Verfahren nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation bei Temperaturen zwischen +20 und +150°C, vorzugsweise zwischen +60 und +100°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Aufarbeitung von Kohlenwasserstoffgemischen, die z. B. in Pyrolyseanlagen zur Ethylenherzeugung als Zwangsanfallprodukte entstehen, durch schrittweise Polymerisation der ungesättigten Komponenten zu Produkten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Dabei werden Trennungs- und Reinigungsprozesse eingespart und die einzelnen polymerisationsfähigen Komponenten aus dem Gemisch heraus in Polymere übergeführt. Nach jeweils einem Polymerisationsschritt steht das verbliebene Restgas, das noch polymerisierbare Komponenten enthält, als Einsatzgemisch für weitere Reaktionen zur Verfügung.

Weiterhin ermöglicht die Erfindung die Herstellung von Homooligomerisation und -polymerisaten des Buta-1,3-diens, des Isobutens und des But-1-ens mit unterschiedlichen, durch die Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen und Mikrostrukturen.

Darüber hinaus ermöglicht die Erfindung ebenso die Herstellung von Präpolymeren des Buta-1,3-diens, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe enthalten, durch Umsetzung der lebenden Polymeren mit verschiedenen Funktionalisierungsmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Buta-1,3-dien mit Hilfe von Alkalimetallen ohne und in Gegenwart von Reglern selektiv aus buta-1,3-dienhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen in Polymere mit unterschiedlichen Molmassen übergeführt werden kann. So wird z. B. nach der RO-PS 51.343 zur Polymerisation ein C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch mit Buta-1,3-dien eingesetzt, das bei der Dehydrierung von Butan zu Butan-1,3-dien entsteht. Dieses Gemisch wird mit paraffinischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen versetzt und daraus durch eine feine Dispersion von metallischem Natrium das Buta-1,3-dien in Polymere übergeführt. Die Viskosität der Produkte liegt nach den Polymerisationsbedingungen zwischen 100 und 15000 cP. Nach der DD-PS 61.102 werden flüssige Buta-1,3-dien-Polymerisate mit Hilfe von Alkalimetallen in Gegenwart von Vinylchlorid als Reglersubstanz und wasserlöslichen cyclischen Ethern im Gemisch mit Wasser erhalten, wenn man C_4 -Kohlenwasserstoffgemische, die etwa 50% Buta-1,3-dien enthalten, mit dem oben genannten Initiator zusammenbringt und ca. 12 Stunden bei 60°C reagieren läßt. Das Gemisch nicht polymerisierender Kohlenwasserstoffe wird abdestilliert, wobei das flüssige Polybuta-1,3-dien, aus dem durch Wasserwäsche der Initiator entfernt werden muß, zurückbleibt. Der Buta-1,3-diengehalt in den nicht polymerisierenden Kohlenwasserstoffen kann so bis auf ca. 0,5% gesenkt werden.

In den beiden Patentschriften werden keine Angaben zur Struktur der erhaltenen Polymere gemacht, doch ist anzunehmen, daß der Gehalt an 1,2-Struktureinheiten in ähnlicher Weise wie bei der Polymerisation des reinen Buta-1,3-diens größer als 50% ist (vgl. u. a. W. COOPER, G. VAUGHAN, Progr. Polym. Sci. 1, 91–160 [1967]; D. H. RICHARDS, Chem. Soc. Rev. 6, 235–60 [1977]).

Alkalimetalle in Gegenwart von Aktivatoren, z. B. von kondensierten Aromaten, konjugiert ungesättigten Heterocyclen mit Vinylseitenketten und Diarylketone sowie LEWIS-Basen, z. B. von aliphatischen Monoethern, cyclischen Ethern, Acetalen und tertiären Aminen, sind auch der US-PS 3488340 zur Buta-1,3-dienpolymerisation aus C_4 -Schnitten geeignet, wobei letztere aus Pyrolyseanlagen oder Paraffin-Dehydrierungsanlagen stammen können. Je nach dem Verhältnis von Monomer zu Initiator lassen sich Polymere mit sehr unterschiedlichen Molmassen erzeugen. In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur entstehen di- oder monovalente Anionen bzw. Gemische von beiden. Deshalb werden beim Abbruch der Polymerisation mit Funktionalisierungsmitteln di- oder monofunktionelle Polymere oder Gemische von beiden gebildet. Darüber hinaus ist es möglich, Block- und statistische Copolymere herzustellen, wenn anionisch polymerisierbare Comonomere dem Reaktionsgemisch vor der Polymerisation zugegeben werden.

Es ist weiterhin bekannt, daß Isobuten, But-1-en sowie Er- und Z-But-2-en auf kationischem Weg oligomerisiert und polymerisiert werden können. Dabei zeigt das Isobuten die größte Polymerisationsneigung, was sich in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und den erzielbaren hohen Molmassen der Polymere äußert.

So ist aus der Dissertation von H. HARTUNG, Friedrich-Schiller-Universität Jena 1977, und aus der DD-PS 130.937 bekannt, daß Isobuten, das in einem C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch enthalten ist, mittels LEWIS-Säuren, LEWIS-Säuregemischen oder Metallsulfat-Schwefelsäurekomplexen selektiv in Oligomere und Polymere umgewandelt werden kann. In beiden Zitaten geht es jedoch ausschließlich um die Umwandlung des Isobutens, während Aussagen zu einer schrittweisen Aufarbeitung eines C_4 -Kohlenwasserstoffgemisches nicht gemacht werden.

Nach der DE-OS 2.708.303 können mit Hilfe einer LEWIS-Säure und eines Beschleunigers flüssige Butenpolymerisate hergestellt werden, wenn man C_4 -Raffineriegasgemische mit 10–70% Isobuten und 10–30% n-Butenen in genau einzuhaltenden Temperaturintervallen der Einwirkung mit HCl aktivierter trockener $AlCl_3$ -Teilchen aussetzt. Je nach Temperaturintervall und Initiatorkonzentration liegen die Molmassen der Polymerisate zwischen 335 und 1300. Je niedriger Polymerisationstemperatur und Initiatorkonzentration sind, desto höher ist der Anteil an Isobuten-Struktureinheiten im Polymerisat. Höhere Polymerisationstemperaturen und höhere Initiatorkonzentrationen führen zu Polymeren, deren Gehalt an IR- und NMR-spektroskopisch ermittelten Isobuten-Struktureinheiten nicht mit der Umwandlung des Isobutens übereinstimmt. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann jedoch nicht gegeben werden. Der erhöhte Poly-n-butengehalt soll zu stabileren Schmiermitteln und Schmiermittelzusätzen führen.

Aus Sb. Pr. Vyzk. Chem. Vyuziti Uhli, Dehtu Ropy 12, 43–59 (1972) ist bekannt, daß das Isobuten aus einer C_4 -Fraktion in flüssiger Phase an Kationenaustauschern oligomerisiert werden kann.

Die kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführbare Reaktion liefert ein Gemisch an Isobutendimeren und Codimeren mit But-1-en.

Der Anteil an Codimeren nimmt mit steigender Temperatur zu, was mit Hilfe von gaschromatographischen Untersuchungen festgestellt werden konnte. Der Initiator ist empfindlich gegen Acetylene und Diolefine, deren Gehalt im C_4 -Schnitt unter 0,01 bzw. 0,1% liegen soll.

Darüber hinaus ist bekannt, daß man But-1-en mittels heterogener und homogener ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren zu hoch isotaktischen Polymeren polymerisieren kann. Katalysatorkomponenten sind dabei in der Regel Halogenide des drei- und vierwertigen Titans in Kombination mit aluminiumorganischen Verbindungen, wobei häufig eine Vielzahl organischer Verbindungen, u. a. aus der Reihe der Ketone, der Carbonsäureester und der Amine, als dritte Komponente eingesetzt werden. Diese LEWIS-Basen haben die Aufgabe, die Stereospezifität der Katalysatoren zu erhöhen.

So wird nach der US-PS 4.058.653 aus einem C₄-Schnitt mit einem But-1-en-gehalt zwischen 75 und 90 %, der frei von Isobuten, Buta-1,3-dien und Alkinen ist, mit Hilfe von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren isotaktisches Polybut-1-en hergestellt. Der Katalysator besteht aus einer Organoaluminiumverbindung, einem Übergangsmetallhalogenid aus der IV. bis VI. Gruppe des Periodensystems sowie einer LEWIS-Base zur Erhöhung der Stereospezifität. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Isotaktizität des Produktes wird ein inerter Kohlenwasserstoff (Aromaten, Cycloaliphaten) als Lösungsmittel verwendet, in dem darüber hinaus eine homogene Polymerisationsreaktion abläuft. In keinem der angegebenen Beispiele wird jedoch ein C₄-Schnitt, wie er im Text der Patentschrift angeführt wird, verwendet.

Auch in der Dissertation von H. HARTUNG, Friedrich-Schiller-Universität Jena 1977, sowie in der DD-PS 126.998 wird die selektive But-1-enpolymerisation aus einem But-1-en enthaltenden C₄-Kohlenwasserstoffgemisch beschrieben.

Teilkristallines Polybut-1-en, das sich besonders zur Herstellung von Folien eignet, kann nach der DE-OS 2.318.901 durch Polymerisation von reinem But-1-en oder eines But-1-en neben But-2-en und Butan enthaltenden C₄-Schnittes erhalten werden, wenn man als Katalysator einen Mischkontakt aus TiCl₃ · n AlCl₃ und Diethylaluminiummonochlorid einsetzt. Zur Erzielung eines etherlöslichen Anteils von 10–30 % im Polymer sind Zusätze von bis zu 15 Mol-% Aluminiumtrialkyl zum Katalysator sowie Polymerisationstemperaturen zwischen 70 und 100 °C notwendig.

Nach diesem Verfahren ist es auch möglich, α-Olefine, speziell Propen, als Comonomere in Anteilen bis zu 10 Gew.-% bezogen auf das But-1-en einzusetzen, ohne daß sich die gewünschten Produktionseigenschaften in nachteiliger Weise ändern.

Allen hier angeführten Verfahren ist gemeinsam, daß zwar aus einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch durch bestimmte Initiatoren vorrangig eine Komponente in ein Polymer übergeführt wird, aber nicht in jedem Falle von unmittelbar bei der Pyrolyse und anderen Prozessen anfallenden Gemischen ausgegangen wird, sondern von an bestimmten Bestandteilen abgereicherten Gemischen, ohne daß die Restgase einer Weiterverarbeitung zugeführt bzw. Aussagen über Weiterverwertungsmöglichkeiten gemacht werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten des Buta-1,3-diens, des Isobutens und des But-1-ens mit unterschiedlichen, durch die Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen und Mikrostrukturen, aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente zu entwickeln, wobei die Nachteile der bekannten Verfahren beseitigt werden sollen. Aufgabe der Erfindung ist es, die in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen aus Benzinpyrolyseanlagen, aus Raffinerieanlagen und aus Butandehydrationsanlagen enthaltenen polymerisierbaren Komponenten durch reaktive Trennung in Form aufeinanderfolgender Polymerisationen in Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften überzuführen. Die Polymerisation der einzelnen ungesättigten Komponenten soll dabei stets aus dem Gemisch heraus erfolgen, d. h. ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente und damit unter Einsparung von Trennprozessen verlaufen. Nach jeweils einem Polymerisationsschritt soll das verbleibende Restgas, das noch polymerisierbare Komponenten enthält, als Einsatzgemisch für weitere Polymerisationsschritte zur Verfügung stehen.

Ferner soll durch die einzelnen Polymerisationsschritte die Synthese von Homooligomerisaten und -polymerisaten des Buta-1,3-diens, des Isobutens und des But-1-ens mit unterschiedlichen, durch die Art der eingesetzten Initiatoren und der angewendeten Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen und Mikrostrukturen möglich sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

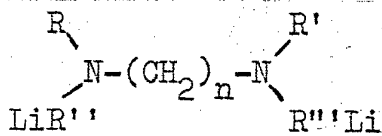
Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von Homooligomerisaten und -polymerisaten des Buta-1,3-diens, des Isobutens und des But-1-ens mit unterschiedlichen, durch die Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen und Mikrostrukturen, aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente zu entwickeln, wobei die Nachteile der bekannten Verfahren beseitigt werden sollen. Aufgabe der Erfindung ist es, die in C₄-Kohlenwasserstoffgemischen aus Benzinpyrolyseanlagen, aus Raffinerieanlagen und aus Butandehydrationsanlagen enthaltenen polymerisierbaren Komponenten durch reaktive Trennung in Form aufeinanderfolgender Polymerisationen in Produkte mit unterschiedlichen Eigenschaften überzuführen. Die Polymerisation der einzelnen ungesättigten Komponenten soll dabei stets aus dem Gemisch heraus erfolgen, d. h. ohne vorherige Abtrennung der zu polymerisierenden Komponente und damit unter Einsparung von Trennprozessen verlaufen. Nach jeweils einem Polymerisationsschritt soll das verbleibende Restgas, das noch polymerisierbare Komponenten enthält, als Einsatzgemisch für weitere Polymerisationsschritte zur Verfügung stehen.

Ferner soll durch die einzelnen Polymerisationsschritte die Synthese von Homooligomerisaten und -polymerisaten des Buta-1,3-diens, des Isobutens und des But-1-ens mit unterschiedlichen, durch die Art der eingesetzten Initiatoren und der angewendeten Reaktionsbedingungen variierbaren Molmassen und Mikrostrukturen möglich sein.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in einer ersten Polymerisationsstufe nach Entfernung acetilenischer und allenischer Verunreinigungen Buta-1,3-dien aus einem C₄-Schnitt mit Hilfe von Initiatoren, die eine anionische und koordinative Polymerisation hervorrufen, in Buta-1,3-dienoligomere und -polymere übergeführt wird. Die Polymerisation kann dabei u. a. durch Alkalimetall-Aromaten-Komplexe, durch Alkalimetalle und ihre Legierungen und durch Organolithium-Verbindungen ausgelöst werden. Je nach dem verwendeten Initiatorsystem entstehen lebende Mono- und Dianionen als Kettenträger der Polymerisation, die entweder durch protonenabgebende Agentien wie Wasser und Alkohole in Oligomere oder Polymere oder durch Funktionalisierungsmittel in mono- oder bifunktionalisierte Oligomere (Telechelics) und Polymere übergeführt werden können.

Die zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Alkalimetall-Aromaten-Komplexe werden durch Umsetzung von Alkalimetallen mit Aromaten, vorzugsweise Naphthalin, in etherischer Lösung, z. B. in THF, erhalten und als 0,1–0,5 molare Lösungen eingesetzt.

Die Alkalimetalle können in Form ihrer Legierungen, z. B. in Form von Natrium-Kalium-Legierung eingesetzt werden, wobei sich die Inkubationszeit der Polymerisationsreaktion gegenüber der Verwendung der reinen Metalle erheblich verkürzt. Die zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Organolithium-Verbindungen vom Typ



in denen R und R' Alkylreste mit 1–30 C-Atomen, vorzugsweise 3–15 C-Atomen sind, n die Werte 1–12, vorzugsweise 2–3, annimmt und R''-Li bzw. R'''-Li jeweils ein Lithiumatom enthaltende, z. T. mit Alkylgruppen substituierte aromatische Reste, vorzugsweise Phenylgruppen, bei denen sich das Lithiumatom in ortho-Stellung befindet, sind, werden entweder in Substanz oder als 0,1–0,5 molare Lösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Benzen, eingesetzt.

Die Polymerisation kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

Es ist möglich, in der verflüssigten, bei der jeweiligen Polymerisationstemperatur unter ihrem Eigendruck stehende C₄-Fraktion zu arbeiten, wobei die nicht polymerisierenden Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel wirken, oder auch Hilfslösungsmittel wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie aliphatische und cyclische Ether einzusetzen. Die Polymerisation kann bei Temperaturen von –75 bis +150°C, vorzugsweise bei –10 bis +100°C bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch die gewünschte Molmasse der Oligomeren oder Polymeren bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Erfindungsgemäß können Polymere mit niedrigen Molmassen, z. B. 500 bis 10000, aber auch mit hohen Molmassen, z. B. 100000 bis 500000 hergestellt werden.

Während der Polymerisation, die bis zum vollständigen Umsatz des But-1,3-diens führt, treten keine Abbruchreaktionen auf, so daß die lebenden Kettenenden mit elektrophilen Funktionalisierungsmitteln umgesetzt und so mono- oder bifunktionalisierte Produkte erhalten werden können.

Als Funktionalisierungsmittel können u. a. Epoxide, Aziridine, Lactone und CO₂ verwendet werden.

Die hergestellten Produkte weisen die gleichen Eigenschaften wie bei Verwendung von reinem Buta-1,3-dien erhaltene Polymere auf, so daß bereits der erste Schritt des Verfahrens eine rationelle und billige Methode darstellt, um zu Buta-1,3-dienoligomeren und -polymeren mit und ohne funktionelle Endgruppen zu gelangen, ohne daß eine Buta-1,3-dienextraktion aus dem C₄-Schnitt erforderlich ist.

Weiterhin wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer zweiten Polymerisationsstufe Isobuten aus dem Restgas der ersten Polymerisationsstufe oder aus einer nach der Buta-1,3-dienextraktion verbleibende Butenfraktion mit Hilfe von Initiatoren, die eine kationische Polymerisation hervorrufen, in Isobutenoligomere bzw. -polymere übergeführt wird: Die Polymerisation kann dabei u. a. durch Metallsulfat-Schwefelsäure-Komplexe, durch LEWIS-Säuren oder durch LEWIS-Säuregemische ausgelöst werden.

Die zur Initiierung der Isobuten-Oligomerisierung verwendeten Metallsulfat-Schwefelsäure-Komplexe werden in fester Form zur Oligomerisation eingesetzt und können deshalb auf einfache Weise, z. B. durch Filtration, vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden.

Die LEWIS-Säuregemische, die zur Initiierung der Isobuten-Polymerisation dienen, werden kurz vor dem Beginn der Polymerisation aus den Komponenten, z. B. aus AlBr₃ und TiCl₄, hergestellt. Dabei kann ein Hilfslösungsmittel, z. B. ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan, Verwendung finden.

Die Oligomerisation und die Polymerisation können wiederum in bekannter Weise durchgeführt werden. Die Oligomerisationen sind sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase möglich; im letztgenannten Fall wird entweder in dem verflüssigten und bei der jeweiligen Oligomerisationstemperatur unter seinem Eigendruck stehenden C₄-Schnitt selbst oder in einem Lösungsmittel gearbeitet. Als Lösungsmittel dienen aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und Cyclohexan. Die Polymerisationen sind ebenfalls sowohl in Substanz, d. h. in dem verflüssigten C₄-Schnitt, als auch in einem Lösungsmittel wie aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen möglich.

Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen –100 und +100°C, vorzugsweise zwischen –75 und +50°C Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Die Oligomerisationen erfolgen zwischen –30°C und +100°C, vorzugsweise zwischen +20 und +50°C.

Die Isobutenoligomeren und -polymeren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, besitzen die gleichen Eigenschaften wie die aus reinem Isobuten erhaltenen Produkte, so daß auch dieser Schritt des Verfahrens eine rationelle und billige Methode darstellt, zu den genannten Produkten zu kommen.

Darüber hinaus wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in einer dritten Polymerisationsstufe But-1-en aus dem Restgas der zweiten Polymerisationsstufe mit Hilfe von Katalysatoren, die eine komplex-koordinative Polymerisation bewirken, in Polybut-1-en übergeführt werden kann.

Die Polymerisation kann dabei u. a. durch ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren, die sich aus einem Übergangsmetallhalogenid der IV. bis VI. Gruppe und einer metallorganischen Verbindung der I. bis III. Hauptgruppe bestehen, ausgelöst werden. Als Übergangsmetallhalogenide können u. a. Halogenide des Titans verwendet, als Metallorganverbindungen

Aluminiumverbindungen des Typs AlR_nX_{3-n} eingesetzt werden, wobei R einen Alkylrest mit 1–10, vorzugsweise 1–4 C-Atomen, darstellt und X ein Halogen, vorzugsweise Chlor, ist.

Zur Modifizierung des ZIEGLER-NATTA-Katalysators können Elektronendonatoren u. a. aus den Verbindungsklassen der Amine, Ether und Carbonylverbindungen verwendet werden.

Die Polymerisationen können in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Sie sind sowohl in dem verflüssigten C₄-Schnitt als auch unter Verwendung eines Hilfslösungsmittels aus der Reihe der aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe möglich.

Die Polymerisationstemperaturen liegen zwischen +20 und +150°C, vorzugsweise zwischen +60 und +100°C.

Die But-1-enpolymeren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dargestellt wurden, besitzen die gleichen Eigenschaften wie die aus reinem But-1-en erhaltenen Produkte, so daß dieser Verfahrensschritt gleichfalls eine rationelle und billige Methode darstellt, zu den genannten Produkten zu gelangen. Des weiteren wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polymerisationsschritte 2 und 3 in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden können, d. h. daß die Polymerisation des But-1-ens mit Hilfe von ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren vor der kationischen Isobutenoligomerisation und -polymerisation erfolgt, ohne daß sich in der Art der Durchführung und im Ergebnis der Polymerisation Nachteile bemerkbar machen. Die nach der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zurückbleibenden Restgase, die vorwiegend aus E- und Z-But-2-en sowie aus n- und iso-Butan bestehen, können einer weiteren Verwendung zugeführt werden. Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

In einem mit Rührer, Thermometer und Temperiermantel ausgerüsteten Glasautoklaven von 2 Liter Fassungsvermögen werden 200 ml eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches mit der Zusammensetzung

- 1,4% C₃-Kohlenwasserstoffe
- 5,7% n- und iso-Butan
- 46,2% But-1-en und Isobuten
- 9,9% E- und Z-But-2-en
- 35,9% But-1.3-dien
- 0,9% C₅-Kohlenwasserstoffe

vorgelegt und 1200 ml trockenes Heptan zugegeben. Nach Hinzufügen von 28,2 mmol des Initiators N,N'-Di(o-lithiumphenyl)-N,N'-di-n-butyl-ethylendiamin, gelöst in 90 ml Benzen, wird das homogene Reaktionsgemisch 12 Stunden bei 85°C gerührt. Nach beendeter Buta-1.3-dienumsetzung, die gaschromatographisch festgestellt werden kann, wird die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen und die Polymerisationslösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhält 43 g eines Polybuta-1.3-diens, das 34% 1.4-cis, 56% 1.4-trans- und 10% 1.2-Struktureinheiten aufweist.

Beispiel 2

Die Polymerisation wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 angegeben durchgeführt, jedoch nach vollständigem Buta-1.3-dienumsatz 60 ml Ethylenoxid hinzugefügt und nochmals 2 Stunden auf 60°C erwärmt. Die Ausbeute an Polymeren, dessen Funktionalität bei 1,88 liegt, beträgt 100%. Die strukturelle Zusammensetzung ist der des Polymeren aus Beispiel 1 sehr ähnlich.

Beispiel 3

In einem mit Rührer, Thermometer, Manometer und Kühl- bzw. Heizschlange ausgerüsteten Polymerisationsreaktor mit 5 Liter Fassungsvermögen werden 2 l eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches mit der Zusammensetzung

- 0,9% C₃-Kohlenwasserstoffe
- 8,0% n- und iso-Butan
- 43,5% But-1-en und Isobuten
- 8,2% E- und Z-But-2-en
- 39,2% But-1.3-dien
- 0,2% C₅-Kohlenwasserstoffe,

dessen Gehalt an acetylenischen und allenischen Verunreinigungen nicht größer als 75 ppm ist, vorgelegt und die Temperatur auf +10°C eingestellt. Nach Zugabe von 12 mmol Natrium-Kalium-Naphthalid, das durch Umsetzung von Naphthalin mit Natrium-Kalium-Legierung in THF hergestellt wurde, beginnt sofort die Polymerisation, was durch Temperaturanstieg und Rotfärbung der Polymerisationslösung angezeigt wird. Die Temperatur wird auf 30°C eingestellt und nach vollständigem Buta-1.3-dienumsatz, der durch gaschromatographische Analyse festgestellt wurde, durch Zugabe von Methanol abgestoppt. Das Restgas wird bei etwas erhöhter Temperatur ausgetrieben und wieder verflüssigt, so daß es für weitere Umsetzungen zur Verfügung steht.

Das Polymere, das in einer Ausbeute von über 90% erhalten wird, besitzt eine Molmasse von 93 000 und einen IR-spektroskopisch ermittelten Anteil von 62% 1.2-Struktureinheiten.

Beispiel 4

In den Beispiel 3 verwendeten Polymerisationsreaktor werden 2 l eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches, das als Restgas nach Polymerisationen nach Beispiel 1 entsteht, mit der Zusammensetzung

- 0,2% C₃-Kohlenwasserstoffe
- 13,4% n- und iso-Butan
- 24,5% But-1-en
- 47,5% Isobuten
- 13,6% E- und Z-But-2-en
- 0,4% But-1.3-dien

eingefüllt und die Temperatur auf etwa 40°C eingestellt. 6 mmol AlBr₃, gelöst in Cyclohexan, werden mit 0,36 mol TiCl₄ gemischt und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten zum C₄-Gemisch zugegeben.

Dabei steigt die Temperatur an und wird bis zum Ende der Reaktion bei +50°C konstant gehalten. Der Polymerisationsverlauf wird gaschromatographisch verfolgt und die Polymerisation nach beendeter Isobutenumsetzung (etwa 2,5 Stunden) durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das nicht umgesetzte Restgas wird wie im Beispiel 3 beschrieben gesammelt.

Der verbleibende Rückstand wird in wenig Benzin gelöst und in salzsaurer Methanol ausgefällt. Nach der Trocknung erhält man mit 85%iger Ausbeute ein wasserklares viskoses Öl mit der Molmasse 1300.

Beispiel 5

Zur Polymerisation wird eine Butenfraktion, die nach der Extraktion von But-1.3-dien zurückbleibt, mit der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

- 0,3% C₃-Kohlenwasserstoffe
- 4,9% n-Butan
- 19,2% iso-Butan
- 22,1% But-1-en
- 40,7% Isobuten
- 6,5% E-But-2-en
- 5,9% Z-But-2-en
- 0,3% But-1.3-dien

Bei einer analogen Verfahrensweise wie im Beispiel 4, jedoch bei Temperaturen zwischen –60 und –70°C, erhält man nach 10 Stunden Reaktionszeit in 65%iger Ausbeute ein farbloses plastisches Polyisobuten mit einer Molmasse von 80 000.

Beispiele 6–9

Bei einer analogen Verfahrensweise wie im Beispiel 4 und bei Verwendung einer Butenfraktion gleicher Zusammensetzung erhält man durch Variation der Reaktionstemperatur Polyisobutene mit folgenden Molmassen

Beispiel	Polymerisations- temperatur	Molmasse M _n
6	–40°C	60 000
7	–20°C	26 000
8	0°C	11 000
9	+20°C	4 000

Beispiel 10

In dem in Beispiel 3 beschriebenen Polymerisationsreaktor werden 2 l einer Butenfraktion mit 46,7% Isobuten vorgelegt und mit 5 g eines Initiators mit der Zusammensetzung 2VOSO₄ H₂SO₄ bei 50°C gerührt.

Nach etwa 6 Stunden ist die Isobutenumsetzung weitgehend abgeschlossen, worauf das nicht umgesetzte Restgas abdestilliert und wieder verflüssigt wird. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes, der zuvor über basisches Aluminiumoxid filtriert wird, liefert 70% Diisobuten und 20% Triisobuten, während der Rest aus Tetraisobuten und höheren Oligomeren besteht. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung des C₄-Schnittes vor und nach der Oligomerisierung des Isobutens angegeben.

Komponente	% vor der Umsetzung	% nach der Umsetzung
C ₃ -Kohlenwst.	0,3	0,1
n-Butan	5,3	9,4
iso-Butan	12,6	20,8
But-1-en	24,5	41,7
Isobuten	46,7	6,1
E-But-2-en	7,2	13,3
Z-But-2-en	3,0	7,9
But-1.3-dien	0,4	0,7

Beispiel 11

In dem Beispiel 1 beschriebenen Glasautoklaven werden 9 mmol r-TiCl₃ und 3 mmol Aluminiumtriethyl, gelöst in Cyclohexan, vorgelegt und 1 l einer C₄-Kohlenwasserstoffmischung mit der Zusammensetzung

- 30,5% n- und iso-Butan
- 45,4% But-1-en
- 0,8% Isobuten
- 14,5% E-But-2-en
- 7,7% Z-But-2-en
- 1,1% But-1.3-dien,

die bei einer Polymerisation nach Beispiel 4 entstanden ist, dazugegeben.

Bei einer Temperatur von 70°C ist die But-1-enpolymerisation nach 12 Stunden bis zu einem 90%igen Umsatz erfolgt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein festes weißes Polymer, daß zu etwa 60% aus isotaktischen Struktureinheiten besteht.

Beispiel 12

Bei einer analogen Verfahrensweise wie im Beispiel 11, jedoch mit einer Butenfraktion, aus der das Isobuten nicht abgetrennt wurde und die folgende Zusammensetzung hatte:

0,3% C₃-Kohlenwasserstoffe

4,9% n-Butan

19,2% iso-Butan

22,1% But-1-en

40,7% Isobuten

6,5% E-But-2-en

5,6% Z-But-2-en

0,3% But-1.3-dien

konnte ein festes weißes Polybut-1-en in 90%iger Ausbeute erhalten werden. Aufgrund des etherlöslichen Anteils kann mit ca. 75% isotaktischen Struktureinheiten gerechnet werden.