



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 686

Int.Cl.³ 3(51) C 07 F 1/02
C 08 F 4/48

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2387 243

(22) 05.04.82

(44) 04.01.84

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BUTADIENDILITHIUMADDUKTEN AUS C TIEF 4 FRAKTIONEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadiendilithiumaddukten aus C₄-Kohlenwasserstoffgemischen, vorzugsweise aus bei der Erdölpyrolyse anfallenden C₄-Fraktionen, wobei die Adduktbildung des Butadiens aus der Mischung heraus erfolgt. Das Ziel besteht darin, Butadien, das in C₄-Fraktionen enthalten ist, selektiv mit Lithium in Gegenwart polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in bestimmten Lösungsmittelgemischen in vollständig lösliche Dilithiumorganoverbindungen zu überführen, die einen hohen Gehalt an kohlenstoffgebundenem Lithium und eine hohe Stabilität gegen Abbau aufweisen. Es wurde gefunden, daß Butadiendilithiumaddukte mit hohem Lithiumumsatz bei Raumtemperatur und nur kurzer Reaktionszeit selektiv aus C₄-Fraktionen darstellbar sind.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Butadiendilithiumaddukten aus C₄-Fraktionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Herstellung von löslichen, stabilen Butadiendilithiumaddukten unter Verwendung von C₄-Fraktionen, speziell von bei der Erdölpyrolyse anfallenden ungetrennten Olefingemischen, als Butadienquelle. Dabei wird die Isolierung des Butadiens eingespart und Butadien, das in der C₄-Fraktion enthalten ist, direkt als Ausgangsmaterial verwendet und selektiv zu Butadiendilithiumaddukten umgesetzt, die zur Homo- und Copolymerisation von anionisch polymerisierbaren Monomeren, insbesondere von konjugierten Dienen und vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen zur Herstellung von telechelischen Polymeren, geeignet sind und die eine hohe Stabilität besitzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß oligomere Dienyldilithiumverbindungen, die 2-10 Monomereinheiten enthalten, als Initiatoren für die anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und/oder vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen verwendet werden. Diese Initiatoren erfordern im allgemeinen ein polares Verdünnungsmittel bei ihrer Herstellung, da sie

nicht in Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante hergestellt werden können. Sie werden im allgemeinen durch Umsetzung zwischen Lithiummetall und einem konjugierten Dien in Gegenwart eines polycyclischen Kohlenwasserstoffs in bestimmten Ethern, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylether, die die Solvataion der Kationen ermöglichen, erhalten.

In allen bekannten Verfahren werden die eingesetzten Ether in mindestens stöchiometrischen Mengen in Bezug auf das Lithiummetall verwendet, um akzeptable Ausbeuten an Organodilithiumverbindungen zu erzielen und den Initiator in Lösung zu halten. Dilithium-Polymerisationsinitiatoren sind jedoch in polaren Lösungsmitteln so instabil, daß sie nach der Herstellung nicht längere Zeit gelagert werden können, ohne daß sie einen beträchtlichen Verlust an ihrer Initiatoraktivität erleiden (DE-OS 2 003 384, US-PS 3 388 178). Die Haltbarkeit von lithiumorganischen Verbindungen beträgt z.B. in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur nur zwei Stunden. Auch in Gemischen aus Tetrahydrofuran und inerten Lösungsmitteln reagieren sie mit THF unter Zersetzung (Liebig's Ann. Chemie 747 (1971), S.70-83).

Es wurde bereits in der DE-OS 1 817 479 und der US-PS 3 377 404 vorgeschlagen, oligomere Dienyldilithiumverbindungen in polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Diethylether, herzustellen und anschließend das polare Lösungsmittel durch ein unpolares Lösungsmittel, wie z.B. n-Hexan, Cyclohexan, Benzen oder Toluol, zu ersetzen.

Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen darin, daß zwei Stufen zur Herstellung des Initiators erforderlich sind und der Austausch des Lösungsmittels durch ein anderes zu erhöhten Betriebskosten führt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Bedingungen, die zur Entfernung des Ethers erforderlich sind, oft zu Nebenreaktionen zwischen dem Dilithium-Initiator und dem Ether führen können, die eine teilweise Desaktivierung des Initiators zur Folge haben, so daß die resultierenden Lösungen Mono- und Dilithium- sowie inaktive

Initiatormoleküle enthalten. Das ist vor allem dann von Bedeutung, wenn der Initiator zur Herstellung von Blockcopolymeren vom Typ A-B-A oder telechelischen Polymeren verwendet werden soll.

In der US-PS 3 388 178 und der DE-AS 1 768 188 werden Lösungen von Dilithium-Isoprendimeren in Benzen, die eine Stabilität von 1-2 Monaten besitzen, wenn sie bei niedrigen Temperaturen aufbewahrt werden, beschrieben. Diese Lösungen werden hergestellt, indem man ein Gemisch aus einer Lithiumdispersion in Mineralöl, Dimethylether und Benzen bei niedriger Temperatur (243 - 253 K) mit dem konjugierten Dien versetzt, den Dimethylether entfernt, weiteres Benzen zugibt, das Reaktionsgemisch auf 303 bis 308 K erwärmt und vom nichtumgesetzten Lithium abfiltriert. Als Katalysator wird ein in Benzen gelöstes Addukt von Lithium und einem konjugierten Dien verwendet.

Die resultierenden Lösungen enthalten 20 - 30 Vol.-% Dimethylether, bezogen auf das Gesamtvolumen an organischem Lösungsmittel. Es können Lösungen mit einer Konzentration des Adduktes von 1,5 Mol/l Benzen hergestellt werden, jedoch sollen Lösungen mit einer Konzentration von 1 Mol/l und weniger eine größere Stabilität über längere Zeiträume hinweg aufweisen. Neben den bereits oben angeführten Mängeln des Lösungsmittel-austausches haben Lösungen gemäß DE-OS 2 148 147 weiterhin den Nachteil, daß sie sehr viskos sind und etwas ungelöstes Produkt enthalten, was im Hinblick auf eine Verwendung als Katalysator für die homogene anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und vinylsubstituierten aromatischen Monomeren nachteilig ist. Zur Solubilisierung ist es erforderlich, in einer 3. Verfahrensstufe eine Kettenverlängerung der Dilithiumorganoverbindung durch den Zusatz einer geringen Menge eines konjugierten Diens zu bewirken.

In der DE-OS 2 148 147 und der FR-PS 2 154 978 wird eine modifizierte Arbeitsweise beschrieben, wobei Dilithium-Dienyloligomere analog der US-PS 3 388 178 in Dimethylether hergestellt werden. Beim Ersatz des Dimethylethers durch ein un-

polares Lösungsmittel wird der Initiatorlösung ein schwach solvatisierender Arylalkyl- oder Diarylether oder ein tertiäres Amin, wie beispielsweise Anisol, Dimethylanilin oder Triethylamin, zugesetzt, wodurch der Dimethylether bei tiefen Temperaturen entfernt werden kann, so daß die bekannten Wärmezersetzungsreaktionen verhindert werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der Kosten für die aromatischen oder halb-aromatischen Ether unökonomisch und ergibt Schwierigkeiten bei der Abtrennung der hochsiedenden Ether aus dem Endprodukt.

Alle bekannten Verfahren erfordern außerdem lange Reaktionszeiten zur Herstellung der Dilithium-Dienyloligomeren bzw. zur Entfernung des als Reaktionsmedium eingesetzten Ethers. Nachteilig für eine ökonomische Gestaltung des Prozesses sind weiterhin die tiefen Reaktionstemperaturen sowie der erforderliche Einsatz einer Lithiumdispersion mit bestimmter Teilchengröße zur Erzielung befriedigender Lithiumumsätze.

Nach dem Stand der Technik werden die als Aktivatoren verwendeten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Naphthalin, in stöchiometrischen Mengen, die dem eingesetzten Lithium äquivalent sind, benötigt, was die Verwendbarkeit der Lithium-Dien-Adduktlösungen beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil bekannter Verfahren ist der Einsatz von isolierten und gereinigten konjugierten Dienen, wie 1,3-Butadien, Isopren oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, für die Herstellung von Dilithiumaddukten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, hochkonzentrierte, lösliche Dilithium-Oligobutadiene, die 2-6 Monomereinheiten enthalten, unter Verwendung von C₄-Fraktionen als Butadienquelle, herzustellen, die als Initiatoren für die anionische Polymerisation Verwendung finden und eine hohe Stabilität besitzen. Die Reaktion soll in einem einstufigen Verfahren bei kurzen Reaktionszeiten und relativ hohen Reaktionstemperaturen ablaufen, wobei hohe Ausbeuten des gewünschten Produktes ohne prozeßtechnische Schwierigkeiten erreicht werden sollen.

23 JUL 1982 * 024823

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Butadiendilithiumaddukten aus C_4 -Fraktionen zu entwickeln, das obigen Anforderungen gerecht wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Butadien durch selektive Oligomerisation aus C_4 -Fraktionen in Gegenwart von Lithium und eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs in einem Toluol/Tetrahydrofuran-, Benzen/Tetrahydrofuran- oder Methyl-tert-Butylether/Tetrahydrofuran-Gemisch als Reaktionsmedium umsetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten C_4 -Fraktionen sind Olefingemische, die speziell bei der Erdölpyrolyse anfallen. Es handelt sich dabei um Gemische aus Butadien, Butanen, Butenen und Butylen, die einen kleinen Anteil an anderen Bestandteilen, wie C_3 - und C_5 -Kohlenwasserstoffen haben können.

Ein typisches Beispiel für die Zusammensetzung der C_4 -Fraktion ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1:

Bestandteil

Butadien-1,3	30 - 50 %
i-Buten	20 - 40 %
n-Buten	10 - 20 %
n-Butan	1 - 10 %
i-Butan	1 - 10 %
trans-Buten-2	1 - 10 %
cis-Buten-2	1 - 10 %
Propan	0 - 1 %
Propen	0 - 5 %
Propin	0 - 1 %
Butadien-1,2	0,02 - 0,3 %
Acetylen	0 - 0,3 %

Als störend auf die Selektivoligomerisierung bzw. die Selektivpolymerisation machen sich neben Luftsauerstoff und

Feuchtigkeit, die dem C_4 -Schnitt anhaftenden CH-aciden Verbindungen, wie Acetylen, Vinylacetylen und Butin-(1) bemerkbar. Diese Stoffe stellen Initiatorgifte für die anionische Initiator- und Polymerisationsreaktion dar und müssen durch geeignete chemische (katalytische, vorzugsweise selektive Hydrierung) und physikalische (fraktionierte Destillation, Extraktion, extraktive Destillation) Methoden entfernt werden.

Das Lithium kann in irgendeiner Form eingesetzt werden, wie zum Beispiel als Draht, Späne, Stücke oder in feinverteiltem Zustand, wobei mit stückigem Lithium gleich gute Ergebnisse erzielt werden. Die anzuwendende Lithiummenge beträgt 0,5 bis 1,5 g-Atome pro Mol Dien.

Die als Aktivatoren verwendeten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Naphthalin, Anthracen oder Diphenyl. Der Aktivator fördert die Adduktbildung und verzögert die Polymerisation des Diens. Seine Menge soll jedoch so gering wie möglich gehalten werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren genügen 0,005 - 0,125 Mol pro g-Atom Lithium.

Bei der Herstellung der Dilithiumorganoverbindungen wird ein Toluol/Tetrahydrofuran-, ein Benzen/Tetrahydrofuran- oder Methyl-tert-butylether/Tetrahydrofurangemisch als Lösungsmittel verwendet. Die Lösungsmittelmenge ist nicht kritisch, jedoch werden zur Erzielung hoher Konzentrationen an Dilithiumverbindungen bei gleichzeitiger Gewährleistung der Löslichkeit 2 - 10 Mole Lösungsmittel pro Mol Dien angewendet. Das Tetrahydrofuran wird in Mengen von 5 - 30 Vol-%, bezogen auf das Gesamtvolumen an Lösungsmittel eingesetzt.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 243 und 323 K und beträgt vorzugsweise 283 bis 303 K.

Die Reaktionszeit beträgt 0,1 bis 3 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Druck oder drucklos durchgeführt werden. Eine bevorzugte Form des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

In einer Inertgasatmosphäre werden in einem Glasautoklaven der Aktivator, Lithium und gereinigtes und getrocknetes Lösungsmittel vorgelegt. Innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde wird zur Reaktionsmischung die gereinigte und getrocknete C₄-Fraktion unter intensiver Durchmischung bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck kontinuierlich zudosiert. Das homogene Reaktionsgemisch wird bei 293 bis 298 K anschließend noch bis zu 1 Stunde gerührt, bis selektiv das gesamte Butadien umgesetzt ist. Nach der Reaktion wird das nichtumgesetzte Lithium, das für weitere Umsetzungen wiederverwendet werden kann, abfiltriert.

Die resultierenden Dilithiumbutadienyloligomeren enthalten 2 bis 6 Monomereinheiten pro Molekül und sind im Lösungsmittelgemisch, nach Entfernung der Rest-C₄-Fraktion, vollständig löslich. Der Lithiumumsatz beträgt 90 - 95 %, bezogen auf das eingesetzte metallische Lithium, wovon 95 bis 98 % in Form der polymerisationsaktiven C-Li-Bindung vorliegen. Die Lösungen weisen eine Konzentration von 1,6 - 2,6 g-Atomen Lithium/l auf und können über einen Zeitraum von 2 - 4 Wochen bei Temperaturen unter 268 K in einer Inertgasatmosphäre gelagert werden, ohne daß sie einen Verlust an ihrer Initiatoraktivität erleiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Addukten aus Lithium und Butadien zeichnet sich dadurch aus, daß in einem einstufigen Prozeß konzentrierte, stabile Lösungen von Dilithiumorganoverbindungen mit hoher Initiatoraktivität erhalten werden.

Die Erfindung zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß die Dilithium-butadienyloligomeren aus leicht zugänglich und relativ billigen Ausgangssubstanzen bei Einsatz molarer Lithiummengen in stückiger Form und geringer Aktivatormengen sowie bei kurzen Reaktionszeiten und relativ hoher Temperatur in guter Ausbeute hergestellt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet somit eine bequeme und billige Methode der Herstellung von Butadiendilithiumaddukten, 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

1,1 g Lithiumspäne, 1,34 g Naphthalin und 60 ml Toluol sowie 15 ml Tetrahydrofuran werden als ketylierte Lösungsmittel in einen mit Argon gespülten Glasautoklaven, der mit Rührer, Manometer, Thermometer und mit einer Thermostatier-einrichtung ausgerüstet ist, gefüllt. Aus einer Druckbürette werden 54 ml einer von Initiatorgiften (CH-acide Verbindungen, Wasser und Sauerstoff) befreiten C₄-Fraktion, die 37 % Butadien (entspricht 12,6 g Butadien) enthält, innerhalb von einer Stunde kontinuierlich zugetropft. Unter geringem Druck wird die Temperatur konstant bei 298 K gehalten. Die Reaktion setzt mit Zugabe der C₄-Fraktion sofort ein und oligomerisiert selektiv das Butadien.

Nach beendeter C₄-Fraktion-Zugabe wird 0,5 h gerührt, unumgesetztes Lithium abfiltriert und das C₄-Restgas gaschromatografisch auf Butadien untersucht und entfernt. Die resultierende homogene Lösung wird durch GILMAN-Titration untersucht, der Lithiumumsatz liegt bei 91 % und die Aktivität (Gehalt von an Kohlenstoff gebundenem Lithium) bei 95,5 %. Nach 14-tägiger Lagerung bei 268 K war kein Aktivitätsverlust zu verzeichnen.

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde analog durchgeführt, verändert wurde das Lösungsmittelgemisch (für Toluol/Tetrahydrofuran jetzt Benzen/Tetrahydrofuran), die Lithiumform (Stücke statt Späne), die C₄-Fraktion-Zutropfzeit (0,5 h statt 1 h), die Nachre-

aktionszeit (1 h statt 0,5 h) und die Reaktionstemperatur (von 298 K auf 293 K). Im Gaschromatogramm des entzogenen C_4 -Restgases konnte kein Butadien nachgewiesen werden, die verbliebene Initiatorlösung wurde analysiert. Der Lithiumumsatz betrug 90 % und die Aktivität 96,4 %.

Beispiel 3

Bei gleichen Ansatzmengen wurden gegenüber dem Beispiel 1 das Lösungsmittelgemisch (jetzt Methyl-tert-butylether), die C_4 -Zutropfzeit (jetzt 0,5 h) und die Reaktionstemperatur (jetzt 293 K) geändert. Schon nach 1 h Reaktionszeit (Zutropf- und Nachreaktionszeit) wurde durch Gaschromatografie des C_4 -Restgases die vollständige selektive Entfernung des Butadiens nachgewiesen. Die Analyse des homogen gelösten Butadienlithiumadduktes erbrachte einen Lithiumumsatz von 92,3 % und eine Aktivität von 97,5 %.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Butadiendilithiumaddukten aus C_4 -Fraktionen durch Umsetzung von Lithium mit konjugierten Dienen in Gegenwart polycyclischer aromatischer Verbindungen in homogener Phase, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Gemisch aus Lithium, den Lösungsmitteln Toluol, Benzen oder Methyl-tert-butylether und Tetrahydrofuran und aus einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff bei Temperaturen von 243 K bis 323 K und kurzen Reaktionszeiten von 0,1 bis 3 h mit Butadien aus den C_4 -Fraktionen durch selektive Oligomerisation umsetzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittelgemisch aus 95 bis 70 Vol.-% Toluol oder Benzen oder Methyl-tert-butylether und 5 bis 30 Vol.-% Tetrahydrofuran besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff in Mengen von 0,005 bis 0,125 Mol pro Äquivalent Lithium eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Adduktbildung bei solchen Temperaturen und Drücken durchgeführt wird, daß das C_4 -Gemisch in flüssiger Phase vorliegt.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Oligomerisation vorzugsweise bei 283 bis 303 K durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionszeit vorzugsweise 0,1 bis 1 h beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Lithiummenge 0,5 bis 1,5 g-Atome pro Mol Dien beträgt.