



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 237 513 A1

4(51) C 08 F 4/48
C 08 F 36/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 232 095 8	(22)	27.07.81	(44)	16.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

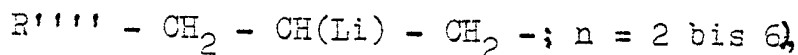
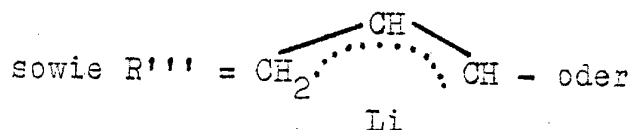
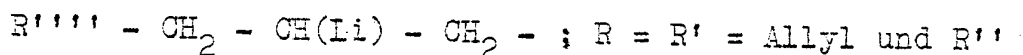
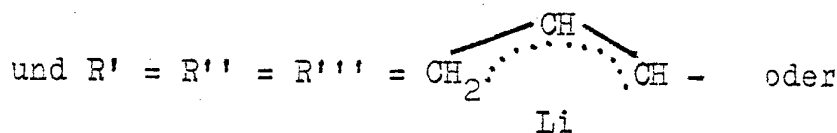
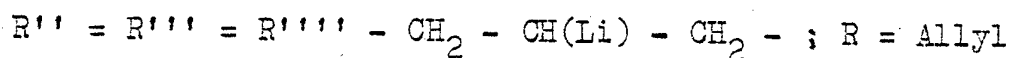
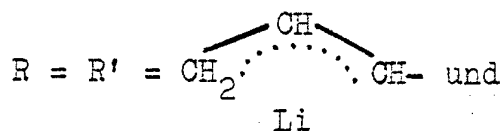
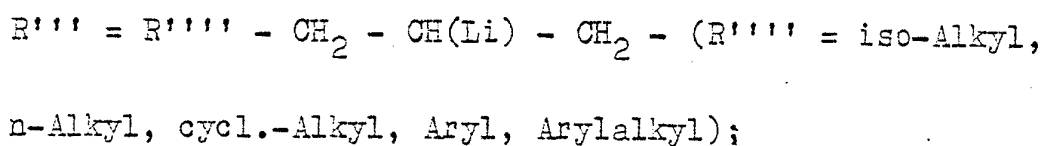
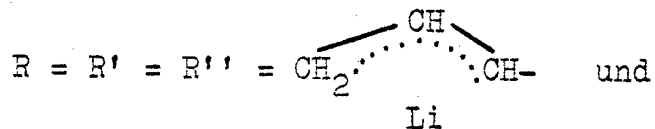
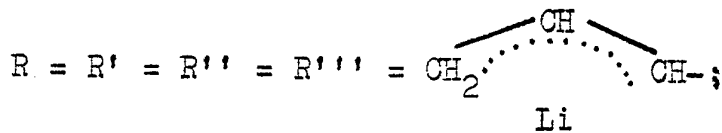
(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD
(72)	Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Schreer, Heike, Dr. Dipl.-Chem.; Bräuning, Ingrid, Dipl.-Chem.; Scholz, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Klein, Wilfried, Dipl.-Chem.; Fröhlich, Hans-Otto, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung multifunktionaler 1,3-Dienhomo- und Copolymerisate
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von 1,3-Dienhomopolymeren aus z. B. Butadien-(1,3), Isopren und ähnlichen Substanzen bzw. Copolymeren aus 1,3-Dienen und Vinylmonomeren, z. B. Styren, alpha-Methylstyren und ähnlichen Verbindungen, die niedrige bis mittlere Molmassen aufweisen können (und daher ölartig bis fest sind) und die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe (z. B. eine $-OH-$, $-NH_2-$, $-COOH-$ ohne ähnliche Gruppen) tragen. Die Darstellung erfolgt, indem die oben genannten Monomeren gleichzeitig oder nacheinander unter Einsatz von Multilithiumditertiärdiaminen in homogener Phase in stöchiometrischer Reduktion in unpolaren Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen), gegebenenfalls unter Zusatz polarer Solventien, in lebende Homo- bzw. Copolymere umgewandelt und durch Zufügung von Funktionalisierungsagenzien in multifunktionelle Polymere überführt werden. Die 1,3-Dienpolymeren können, in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels, hohe 1,4- bis 1,2-Strukturanteile aufweisen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung multifunktioneller 1,3-Dienhomo- und Copolymerisate, z. B. von Butadien und Isopren, sowie zur Copolymerisation von 1,3-Diolefinen mit Vinylmonomeren, besonders mit Styren und alpha-Methylstyren, zu lebenden Polymeren niederen bis mittleren Molekulargewichts, die nach Zufügung entsprechender Agenzien zum Polymerisationsansatz wie Ethylenoxid, Kohlendioxid, Ethylenimin, Ethylensulfid an den Kettenenden funktionelle Gruppen wie -OH-, -COOH-, -NH₂-, -SH- und ähnliche Gruppen tragen, mit Mikrostrukturen der 1,3-Dienpolymeren, die in den Grenzen 75% 1,4- bis 90% 1,2-Strukturgehalt variiert werden können, in homogener Phase in unpolaren paraffinischen, olefinischen und/oder aromatischen Lösungsmitteln in Gegenwart multifunktioneller Alkalimetallinitiatoren, ggf. mit polaren Zusätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß in Anwesenheit von Multilithiumditertiärdiaminen des Typs RR'N(CH₂)_nNR''R''' (die Reste R symbolisieren folgende Gruppen:



- als Initiator in stöchiometrischer Reaktion die 1,3-Diolefine und Vinylmonomeren polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Darstellung von funktionalisierten 1,3-Dienpolymeren mit überwiegend 1,2-Strukturgehalt die Polymerisation in Gegenwart polarer Zusätze durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Darstellung von funktionalisierten 1,3-Dienpolymeren mit hohem 1,4-Gehalt die Polymerisation ohne polare Zusätze durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 263 bis 373 K durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Herstellung von funktionalisierten Blockcopolymeren des Typs A-B-A, wobei B = Polydienblock, oder aber von funktionalisierten statistischen Copolymeren, alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, z. B. Styren, Acrylnitril, Alkylenoxid oder Methylmethacrylat und ähnliche Verbindungen als Comonomere verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dienhomo- und -Copolymerisaten, z. B. des Butadiens, Isoprens und ähnlicher Substanzen sowie zur Copolymerisation dieser konjugierten Diene mit Vinylmonomeren wie Styren, alpha-Methylstyren und ähnlichen Verbindungen, wobei lebende Polymere niederer bis mittlerer Molmasse entstehen, mittels in Kohlenwasserstoffen löslicher multifunktionaler Alkalimetallinitiatoren. Die lebenden Polymeren werden sofort nach der Polymerisation durch Zugabe von Funktionalisierungsmitteln wie gamma-Butyrolacton, Ethylenoxid, Ethylenimin, Kohlendioxid etc. in multifunktionelle Polymere überführt. Die Mikrostruktur der Polymeren ist mit hohem Anteil von 1,4- oder 1,2-Struktureinheiten einstellbar. Ebenso gut einstellbar ist die mittlere Molmasse der Homo- und Copolymeren, da die Initiatoren sowohl in reinen Kohlenwasserstoffen als auch in polaren, aprotischen Lösungsmitteln löslich sind und eine hohe Initiatoreffektivität aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß 1,3-Diene mit lithiumorganischen Verbindungen, z. B. der allgemeinen Formel $R-Li$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) polymerisiert werden können. Lithiumalkyle, insbesondere wenn R ein längerer Alkylrest ist, zeichnen sich als Polymerisationsinitiatoren in unpolaren Lösungsmitteln dadurch aus, daß sie Diene in Polymerprodukte mit hohem 1,4-Strukturgehalt überführen (US-PS 3 505 304; J. Polymer. Sci. XLI [1959], S. 381). Die erzeugten Polymeren sind jedoch nur an einem Kettenende funktionalisierbar.

Weiterhin ist bekannt, daß durch anionische Polymerisationen mit bifunktionellen, meist Dilithiumorganoverbindungen, in stöchiometrisch kontrollierbaren Reaktionen, im Gegensatz zu den Polymerisationen mit beispielsweise Lithiumbutyl bei Verwendung von z. B. reinem Butadien als Monomerem Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung darstellbar sind (Faserforschung und Textiltechnik 25 [1974] 5, S. 191; DT-OS 2 425 924; SU-PS 2 967 775). Die meisten dieser bifunktionellen und multifunktionellen Dialkalimetallinitiatoren sind in Kohlenwasserstoffen, besonders aber in Benzinfraktionen, nicht bzw. zu wenig löslich, um Dienpolymerisate mit relativ niedrigen Molmassen (z. B. zwischen 1 000 und 6 000 g/mol), enger Molekulargewichtsverteilung und zugleich hohem 1,4-Strukturgehalt darstellen zu können. Auch die Zugaben von anfangs geringer Mengen an Monomerem, die über die Bildung „lebender“ Oligomerspezies eine „Löslichmachung“ des Initiators unter apolaren Bedingungen bewirken soll, ist unseres Erachtens recht problematisch und führt meist zu einer breiten Molekulargewichtsverteilung, oft verbunden mit einer geringeren Initiatoreffektivität.

Die Mehrzahl der bifunktionellen und multifunktionellen Lithiuminitiatoren sind nur in Anwesenheit stärker polarer Solventien darstellbar. Führt man mit solchen, z. B. Ether enthaltenden Initiatorlösungen Polymerisationen bei Raumtemperatur und höher durch, so treten sehr leicht Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, Kettenübertragung, Etherspaltung und ähnliches ein. Damit ist ein mehr oder weniger großes Absinken des Gehaltes an aktiven Li-C-Bindungen in der Polymermischung verbunden, was zu Funktionalitätsverlusten führt, sowie ein starkes Ansteigen des 1,2-Strukturgehaltes der Dienpolymeren bedingt.

Es wurde bereits vorgeschlagen, 1,3-Diolefine in reiner Form mittels spezieller bi- und multifunktionaler Alkalimetallinitiatoren, die thermisch stabil, etherfrei sowie in unpolaren Lösungsmitteln ausreichend löslich sind, zu homo- und zu copolymerisieren (z. B. DD-PS 1 378 04, US-PS 3 193 596).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen, d. h. die Homopolymerisation von konjugierten Diolefinen bzw. die Copolymerisation mit Vinylmonomeren zu lebenden Polymeren niederer bis mittlerer Molmasse und hohem 1,4-Strukturgehalt der Dienkomponente zu ermöglichen, die mit speziellen Reagenzien wie Ethylenoxid, gamma-Butyrolacton, Kohlendioxid, Ethylenimin und ähnlichen Substanzen zu an den Kettenenden funktionelle Gruppen tragenden Polymeren (mit einem Funktionalisierungsgrad von 2 bis 4 und größer) umgesetzt werden können. Wahlweise soll es aber auch möglich sein, durch Zugabe polarer Lösungsmittel und anderer hierfür geeigneter Verbindungen zum Polymerisationsgemisch multifunktionelle Polymere mit überwiegend 1,2-Strukturgehalt darzustellen.

Ferner soll ein vorbestimmtes Molekulargewicht der funktionalisierten Homo- und Copolymeren durch Variation der Initiatorkonzentrationen leicht einstellbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Homopolymerisation oder Copolymerisation konjugierter Diene mit Vinylmonomeren zu lebenden Polymeren niederer bis mittlerer Molmasse zu entwickeln, die anschließend durch Umsetzung mit speziellen Agenzien wie gamma-Butyrolacton, Ethylenoxid, Ethylenimin, CO_2 und ähnlichen Substanzen in multifunktionelle „Präpolymere“ überführt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Homo- bzw. Copolymerisation von konjugierten Dienen bzw. von konjugierten Dienen mit Vinylmonomeren mit Hilfe von Multilithiumdi- oder triärdiaminen hoher Initiatoreffektivität des Typs $RR'N(CH_2)_nNR''R'''$ in an sich bekannter Weise in Benzinfraktionen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzen, ohne und mit Zusatz eines polaren Solvationsmittels durchgeführt wird, wobei nach Funktionalisierung der lebenden Polymeren mit oben genannten und ähnlichen Funktionalisierungsmitteln multifunktionelle Präpolymere mit hohem Gehalt an 1,4-Struktur oder überwiegend 1,2-Struktur (bei Zusatz eines polaren Solvationsmittels) entstehen.

Die Reste bedeuten: $R = R' = R'' = R''' = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Li} \end{array} \text{CH}_2 -$

$R = R' = R'' = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Li} \end{array} \text{CH}_2 -$ und

$R''' = R'''' - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Li}) - \text{CH}_2 -$

($R'''' = \text{iso-Alkyl, n-Alkyl, cycl.-Alkyl, Aryl, Arylalkyl}$);

$R = R' = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Li} \end{array} \text{CH}_2 -$ und

$R'' = R''' = R'''' - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Li}) - \text{CH}_2 -$;

$R = \text{Allyl}$ und R', R'' und $R''' = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Li} \end{array} \text{CH}_2 -$ oder

$R'''' - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Li}) - \text{CH}_2 -$; $R = R' = \text{Allyl}$ und R''

sowie $R''' = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{Li} \end{array} \text{CH}_2 -$ oder

$R'''' - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Li}) - \text{CH}_2 -$; $n = 2$ bis 6 .

Die Polymerisation kann bei 263 bis 373 K, vorzugsweise bei 273 bis 343 K, bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Als konjugierte Diolefine werden vorzugsweise Butadien-(1,3) und Isopren eingesetzt. Als Comonomere für eine statistische Copolymerisation eignen sich besonders vinylaromatische Verbindungen wie Styrol. Erfindungsgemäß können aber zur Herstellung von Blockcopolymeren des Typs A-B-A, wobei B einen Polydienblock darstellt, im Zweistufenverfahren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylnitril, Äthylenoxid oder Methylmethacrylat als Comonomere verwendet werden.

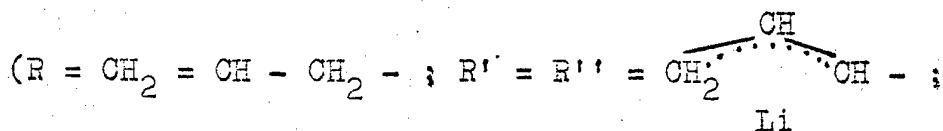
Da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt, wird die Initiatorkonzentration durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt. Erfindungsgemäß können funktionalisierte Homo- und Copolymere mit sehr niedrigen Molmassen, z.B. 1000, sowie auch mit mittleren Molmassen, z.B. 20000 bis 50000, hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es die Nachteile bekannter Verfahren, wie Initiatorunlöslichkeit und geringe Initiatoreffektivität, in unpolaren Lösungsmitteln, Nichtzugänglichkeit der Initiatoren in etherfreien Medien, begrenzte Molekulargewichtseinstellung, niedrige Funktionalität der „lebenden“ Polymeren etc. beseitigt. Es zeichnet sich ferner dadurch aus, daß durch Zugabe von zusätzlichen Solvatationsmitteln unterschiedlicher Natur und Menge als Modifikatoren die Mikrostruktur der Polybutadiene von 75% 1,4-Struktur bis 90% 1,2-Struktur einstellbar ist und somit gezielt funktionalisierte Polymere für spezielle Anwendungsgebiete hergestellt werden können. Durch die Möglichkeit der etherfreien Polymerisation werden Abbruchreaktionen unterdrückt, so daß Funktionalitäten von 2 bis 4 und größer erreicht werden können.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgend einer Weise einzuschränken. In den folgenden Beispielen wurde mit hochgereinigten wasserfreien Lösungsmitteln unter Reinstargonatmosphäre gearbeitet.

in den folgenden Beispielen wurde mit hochgereinigten wasserfreien Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Beispiel 1:

35 mmol des Initiators $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$ (I)

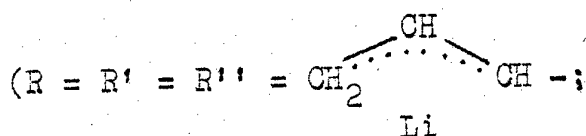


$R''' = R''' - CH_2 - CH(Li) - CH_2 - (R''' = \text{iso} - C_4H_9),$

gelöst in 200 ml Benzen, werden bei 313 K mit 980 mmol Butadien umgesetzt. Die Polymerisation ist nach 150 min beendet und die Lösung wird auf 268 K abgekühlt. Nun gibt man unter Rühren 220 mmol Ethylenoxid zu, wobei die Lösung sofort zu einem festen weißen Gel erstarrt. Dieses wird durch Hydrolyse mit 30 ml H_2O zerstört. Die benzolische Phase wird von Wasser und den Lithiumverbindungen durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach Einengen und Trocknen am Vakuumrotationsverdampfer resultiert ein dünnflüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 2700$ (ber.¹) = 1510 und der Funktionalität $F = 3,4$. Die IR-spektroskopisch bestimmte Mikrostruktur ergab sich zu 47% 1,4-trans-, 26% 1,4-cis- und 27% 1,2-PB. Die Ausbeute beträgt 95%.

Beispiel 2:

Zu 12,5 mmol des Initiators $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$ (II)



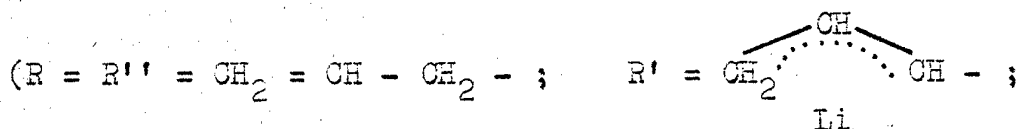
$R''' = \text{iso} - C_4H_9 - CH_2 - CH(Li) - CH_2 - ,$

enthalten in 200 ml Benzen, werden bei 313 K 1,96 mol Butadien-(1,3) gegeben. Nach 2,5 h wird die Polymerisation beendet. Anschließend kühlt man die Lösung auf 268 K ab und gibt unter Rühren 110 mmol Ethylenoxid zu. Dabei erstarrt die Lösung zu einem festen weißen Gel. Nach Aufarbeitung resultiert ein viskoses Produkt der mittleren Molmasse $M_n = 9620$ (ber.¹) = 8467 und der Funktionalität $F = 3,9$. Die Mikrostruktur des Polymeren ergibt sich zu 48% 1,4-trans-, 26% 1,4-cis- und 26% 1,2-PB. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

¹ Die Berechnung der Molmasse des Polymeren erfolgte ohne Berücksichtigung des Einbaus des Diamins in das Polymere sowie ohne Berücksichtigung der Erhöhung der Molmasse durch den Einbau des Funktionalisierungsmittels.

Beispiel 3:

Zu 50 mmol des Initiators $RR'N(CH_2)_2NR''R'''$ (III)



$R''' = \text{iso} - C_4H_9 - CH_2 - CH(Li) - CH_2 -)$

In 250 ml Benzen werden bei 313 K 980 mmol Butadien-(1,3) zugefügt. Nach 2,5 h Polymerisationsdauer wird auf 268 K abgekühlt und 220 mmol Ethylenoxid zugegeben. Nach Gelhydrolyse und Aufarbeitung resultiert ein flüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 3200$ (ber.¹) = 1058 und der Funktionalität $F = 2,9$. Das Polymere besitzt die gleiche Mikrostruktur wie in Beispiel 1 und 2. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Beispiel 4:

Zu 50 mmol des Initiators III, gelöst in 250 ml Benzen, werden bei 313 K 980 mmol Butadien-(1,3) gefügt. Nach 2,5 h Polymerisationszeit wird auf 268 K abgekühlt und 220 mmol gamma-Butyrolacton zugegeben. Es resultiert ein rotoranges viskoses Gel, aus dem nach der Aufarbeitung ein flüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 3400$ (ber.¹) = 1058 und der Funktionalität $F = 3,2$ erhalten wird. Die Mikrostruktur ist analog Beispiel 1 bis 3, und die Ausbeute beträgt 96% der Theorie.

Beispiel 5:

Zu 35 mmol des Initiators I in 150 ml Benzen werden unter Kühlung 200 ml THF gegeben. Bei 253 K werden 980 mmol Butadien-(1,3) zugefügt. Anschließend wird 3 h bei 263 K polymerisiert. Danach gibt man unter Rühren 220 mmol Ethylenoxid zu und es resultiert ein weißes Gel. Nach Aufarbeitung erhält man ein dünnflüssiges Polymeres der mittleren Molmasse $M_n = 2950$ (ber.¹) = 1058 und der Funktionalität $F = 3,1$. Die Mikrostruktur des Produktes setzt sich aus 87% 1,2- und 13% 1,4-trans-Anteilen zusammen. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Beispiel 6:

Zu 2,5 mmol des Initiators II in 200 ml Benzen werden bei 323 K 35 g Butadien-(1,3) und 15 g Styren gegeben. Die homogene Lösung wird 5 h polymerisiert und anschließend auf 268 K abgekühlt. Nun werden 25 mmol Ethylenoxid unter Rühren zugegeben. Es resultiert ein festes weißes Gel. Nach Aufarbeitung erhält man ein statistisches Copolymeres der mittleren Molmasse $M_n = 23900$ (ber. 1) = 22671) und der Funktionalität $F = 3,8$. Die Ausbeute beträgt 98% der Theorie.

Beispiel 7:

Zu 5 mmol des Initiators II in 300 ml Benzen werden bei 323 K 35 g Butadien-1,3 zugegeben und 2,5 h polymerisiert. Danach werden 15 g Styren nachdosiert und nochmals 150 min polymerisiert. Die Lösung wird auf 268 K abgekühlt und man gibt unter Rühren 45 mmol Ethylenoxid zu. Es resultiert ein weißes festes Gel. Nach Aufarbeitung erhält man ein sternförmiges Blockcopolymeres mit einem Styrangehalt von 33%. Die mittlere Molmasse ist $M_n = 11900$ (ber. 1) = 11333) und die Funktionalität $F = 3,9$. Die Ausbeute beträgt 98% der Theorie.