

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/107577 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/04 (2006.01) **E04B 1/61** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/053259

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. März 2011 (04.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10155603.3 5. März 2010 (05.03.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEINKE, Tobias, Heinz** [DE/DE]; Viehtriftstr. 35b, 67346 Speyer (DE).
OTT, Anna, Katharina [DE/DE]; Emil-Heckel-Str. 20a, 68163 Mannheim (DE). **GÖRTZ, Hans-Helmut** [DE/DE]; Am Wurmberg 11, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: **FÉAUX DE LACROIX, Stefan**; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: MODIFIED ZINC SALTS OF C₄₋₈-ALKANE DICARBOXYLIC ACIDS AND USE THEREOF AS POLYMERIZATION CATALYSTS

(54) Bezeichnung : MODIFIZIERTE ZINKSALZE VON C₄₋₈-ALKANDICARBONSÄUREN UND IHRE VERWENDUNG ALS POLYMERISATIONSKATALYSATOR

(57) Abstract: The invention relates to zinc salts of C₄₋₈-alkane dicarboxylic acids, which can be obtained by reacting C₄₋₈-alkane dicarboxylic acids with surface-modified zinc oxide particles, wherein the surface-modified zinc oxide particles can be obtained by treating zinc oxide particles with organosilanes, silazanes and/or polysiloxanes and subsequently heat treating and/or UV irradiating the treated zinc oxide particles, and to the use thereof as polymerization catalysts for producing polyalkylene carbonates.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben sind Zinksalze von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren, erhältlich durch Umsetzung von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren mit oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikeln, wobei die oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel erhältlich sind durch Behandlung von Zinkoxidpartikeln mit Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen und nachfolgende Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten Zinkoxidpartikel und deren Verwendung als Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten.



WO 2011/107577 A2

Modifizierte Zinksalze von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren und ihre Verwendung als Polymerisationskatalysator

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft modifizierte Zinksalze von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysatoren, insbesondere als Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten, Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten und nach dem Verfahren erhältliche Polyalkylencarbonate.

10

Polyalkylencarbonate wie Polypropylencarbonat werden durch alternierende Copolymerisation von Kohlendioxid und Alkylenoxid wie Propylenoxid erhalten. Hierfür werden verschiedenste homogene wie auch heterogene Katalysatoren eingesetzt. Als heterogene Katalysatoren werden vor allem Zinkglutarate verwendet.

15

Die WO 03/029325 beschreibt Verfahren zur Herstellung aliphatischer Polycarbonate. Dabei können neben Multimetallcyanid-Verbindungen auch Zinkcarboxylate, insbesondere Zinkglutarat oder Zinkadipat eingesetzt werden. Die Herstellung des Zinkglutarat-Katalysators erfolgt durch Umsetzung von zerriebenem Zinkoxid mit Glutarsäure in Toluol. Nach der Umsetzung wird das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert. Sodann wird das Lösungsmittel Toluol abdestilliert, und der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet.

20

Für den Zinkglutarat-Katalysator hängt die Katalysatoraktivität vom Feuchtigkeitsgehalt des Katalysators ab. Zinkglutarat zeigt im vollständig getrockneten Zustand keine oder nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität. Erst durch Zusatz von Wasser bzw. Aufnahme von Luftfeuchtigkeit wird das Aktivitätsmaximum erreicht. Zudem neigt das Zinkglutarat-Katalysatorpulver zum Verklumpen und lässt sich damit insbesondere nach längerer Lagerzeit nur noch schwer dosieren.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung verbesserter Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten, die die vorstehend genannten Nachteile der normalen Zinkglutarat-Katalysatoren vermeiden und vorzugsweise zusätzlich eine verbesserte Aktivität zeigen. Zudem soll der Katalysator vorzugsweise zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur im erhaltenen Polyalkylencarbonat führen.

35

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch Zinksalze von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren, erhältlich durch Umsetzung von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren mit

40

2

oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikeln, wobei die oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel erhältlich sind durch Behandlung von Zinkoxidpartikeln mit Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen und nachfolgende Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten Zinkoxidpartikel.

5

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Oberflächenmodifizierung der Zinkoxidpartikel, die zur Herstellung der Zinksalze der C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren eingesetzt werden, zu aktiveren Katalysatoren führt, die eine verbesserte Lagerstabilität und Dosierbarkeit aufweisen, stabilere Polymerisationsergebnisse unabhängig vom Feuchtigkeitsbereich liefern und keine zusätzliche Aktivierung nach Trocknung benötigen. Zudem steigt durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators die Glasübergangstemperatur für die erhaltenen Polyalkylencarbonate. Der Katalysator ist wesentlich feinteiliger als der nicht modifizierte Zinkglutarat-Katalysator und neigt nicht zum Verbacken oder Verklumpen. Die Schüttdichte des erfindungsgemäßen Silanmodifizierten Katalysators ist deutlich geringer als die Schüttdichte des nicht modifizierten Katalysators.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt analog aus dem Stand der Technik bekannter Verfahren. Beispielsweise kann auf die Verfahrensweise gemäß WO 03/029325 hingewiesen werden, dort insbesondere Beispiel 1 auf Seite 22. Dabei wird anstelle von nicht modifiziertem Zinkoxid oberflächenmodifiziertes Zinkoxid in Partikelform eingesetzt. Die Oberflächenmodifikation des Zinkoxids erfolgt durch Behandlung oder Beschichtung mit Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen und nachfolgende Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten oder beschichteten Zinkoxidpartikel.

Derart oberflächenmodifizierte Zinkoxidpartikel sind aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in EP-A-1 508 599 und WO 2006/092442 beschrieben. Erfindungsgemäß können bevorzugt oberflächenmodifizierte Zinkoxidpartikel eingesetzt werden, die gemäß EP-A-1 508 599 bzw. WO 2006/092442 erhalten werden. Für die Herstellung der Zinkoxidpartikel und deren Eigenschaften kann auf diese beiden Schriften verwiesen werden.

Das in WO 2006/092442 beschriebene modifizierte Zinkoxid wird in der heterogenen Katalyse, insbesondere zur Zersetzung von Chlorkohlenwasserstoffen, sowie in der Photovoltaik und zur Beschichtung von Photoelektroden eingesetzt. Das gemäß EP-A-1 508 599 hergestellte modifizierte ZnO wird in Kosmetika eingesetzt.

In der EP-A-1 508 599 sind in Absatz [0061] auch erfindungsgemäß geeignete oberflächenmodifizierende Mittel beschrieben. Dabei handelt es sich um Organosilane, Halo-

3

gen-Organosilane, Silazane oder Polysiloxane, wobei auch zyklische Polysiloxane in Betracht kommen können.

5 Besonders bevorzugt erfolgt erfindungsgemäß die Behandlung oder Beschichtung der Zinkoxidpartikel mit Organosilanen, speziell mit Alkoxyalkylsilanen.

Bevorzugte Organosilane entsprechen dem Typ $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ mit der Bedeutung

R Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl und
 10 n Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10.

Weitere bevorzugte Organosilane entsprechen dem Typ $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ und $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ mit der Bedeutung

R und R' unabhängig voneinander Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl,
 15 wobei R' auch Cycloalkyl bedeuten kann,
 n Zahl von 1 bis 20,
 $x + y = 3$,
 x 1 oder 2,
 y 1 oder 2.

20

Derartige geeignete Organosilane sind in EP-A-1 508 599 in Absatz [0061] in Abschnitten a) und b) beschrieben. Die in WO 2006/092442 beschriebenen Alkoxyalkylsilane können ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden, siehe dort insbesondere Seite 3, letzter Absatz, Seite 4, erster Absatz. Bevorzugte Alkoxyalkylsilane sind
 25 Trimethoxyalkylsilane. Bevorzugt sind Methyltrimethoxysilan, Isooctyltrimethoxysilan, Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyoctylsilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Isooctyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Isobutylisopropyldimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, [3-(2,3-Epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan,
 30 (3-Methacryloxypropyl)methyldimethoxysilan, Dicyclopentylldimethoxysilan, Dimethoxymethyloctadecylsilan.

Die Organosilane, Silazane und/oder Polysiloxane können in beliebigen geeigneten Mengen zur Modifizierung der ZnO-Partikel eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie
 35 in einer Konzentration von 0,1 bis 15 mol-%, insbesondere von 2 bis 10 mol-% eingesetzt.

Die Behandlung oder Beschichtung der Zinkoxidpartikel mit den Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen kann in beliebiger geeigneter Weise erfolgen. Bei-
 40 spielsweise kann das oberflächenmodifizierende Mittel auf das Zinkoxid aufgesprüht

4

- werden. Gegebenenfalls kann das Zinkoxid zuvor mit Wasser besprüht werden. Das Aufsprühen kann bei beliebiger geeigneter Temperatur, beispielsweise Raumtemperatur (22 °C) erfolgen. Es ist auch möglich, die ZnO-Partikel in einem polar-protischen Lösungsmittel zu suspendieren oder zu dispergieren und sodann mit den oberflächenmodifizierenden Mitteln, speziell mit Alkoxyalkylsilanen, zu behandeln. Dabei sind die polar-protischen Lösungsmittel bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen, aromatischen oder zyklischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Thioalkoholen und Aldehyden. Bevorzugt handelt es sich bei dem polar-protischen Lösungsmittel um Methanol.
- Beim Arbeiten in Lösungsmittel erfolgt die Behandlung der suspendierten und/oder dispergierten ZnO-Partikel mit den oberflächenmodifizierenden Mitteln, insbesondere Alkoxyalkylsilanen, bevorzugt bei einer Temperatur von 40 bis 70 °C, insbesondere bei etwa 60 °C.
- An die Behandlung bzw. Beschichtung der Zinkoxidpartikel mit den oberflächenmodifizierenden Mitteln schließt sich eine Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten Zinkoxidpartikel an. Die UV-Bestrahlung kann wie in WO 2006/092442 beschrieben durchgeführt werden. Dabei werden die behandelten Zinkoxidpartikel vorzugsweise in wässrigem Medium UV-Bestrahlung ausgesetzt. Die Zeitdauer für die UV-Bestrahlung kann frei gewählt werden. Bevorzugt werden die behandelten Zinkoxidpartikel für 45 bis 90 Minuten, insbesondere etwa 60 Minuten der UV-Bestrahlung ausgesetzt.
- Schließt sich an die Behandlung oder Beschichtung der Zinkoxidpartikel mit den oberflächenmodifizierenden Mitteln eine Wärmebehandlung an, so wird diese vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 400 °C für einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden durchgeführt. Für entsprechende Verfahrensweisen kann auf EP-A-1 508 599 verwiesen werden.
- Alternativ kann das oberflächenmodifizierende Mittel auch in Dampfform auf das Zinkoxid aufgebracht werden, woran sich eine Temperaturbehandlung im Bereich von 50 bis 800 °C für 0,5 bis 6 Stunden anschließt.
- Die erfindungsgemäß zur Modifizierung eingesetzten Zinkoxide können aus beliebigen geeigneten Quellen stammen. Beispielsweise kann Zinkoxid eingesetzt werden, wie es in WO 92/13517 oder DE-A-102 12 680 beschrieben ist. Nanoskaliges ZnO mit einem Partikeldurchmesser von weniger als 100 nm kann über Fällungsreaktionen im Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, vergleiche die in WO 2006/092442 auf Seite 1 und 2 genannten Literaturstellen.

Die Silanmoleküle, insbesondere Alkoxyalkylsilanmoleküle, sind dabei bevorzugt kovalent an die ZnO-Partikel gebunden, wodurch im wässrigen Medium unter UV-Bestrahlung ein anorganisches Netzwerk aus –O-Si-O-Si-O-Einheiten gebildet wird, die
5 sich teilweise zu polyzyklischen Silsesquioxan-Einheiten zusammenfügen.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, ist es möglich, dass durch die nachfolgende Wärme- oder UV-Bestrahlung die organischen Reste der Silane oxidiert werden. Zwischen den einzelnen ZnO-Partikeln kann so ein anorganisches oxidisches Netzwerk
10 aus –O-Si-O-Si-O-Einheiten gebildet werden, das die Partikel überbrückt und in definierten Abständen hält. Ein so erhaltenes Material weist eine hohe Oberfläche von bis zu 130 m²/g auf.

Bei der UV-Behandlung, die auch unter Zugabe von H₂O₂ und/oder unter Luftzufuhr während der UV-Bestrahlung erfolgen kann, wird bevorzugt UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 390 nm eingesetzt.
15

Die mittlere Teilchengröße liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 nm. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die ZnO-Partikel nanoskalig. Dies bedeutet, dass
20 sie einen mittleren Durchmesser von maximal 100 nm aufweisen.

Allgemein kann das Zinkoxid eine BET-Oberfläche von 10 bis 200 m²/g aufweisen. Bevorzugt weisen die oberflächenmodifizierten ZnO-Partikel eine Oberfläche von mindestens 100 m²/g auf, bestimmt nach dem BET-Verfahren, wie es beispielsweise in
25 WO 2006/092442 auf Seite 5 beschrieben ist.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß oberflächenmodifizierten ZnO-Partikel einen Zinkgehalt von mindestens 60 Gew.-%, insbesondere von 65 bis 75 Gew.-% auf, bestimmt nach DIN 55908.
30

Die so oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel führen durch Umsetzung mit C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren zu bevorzugten Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten. Dabei werden die oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel vorzugsweise mit endständigen C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren umgesetzt. Bevorzugt
35 erfolgt die Umsetzung mit Glutarsäure, Adipinsäure oder Gemischen davon. Damit handelt es sich bei den Zinksalzen vorzugsweise um Zinkglutarate oder Zinkadipate.

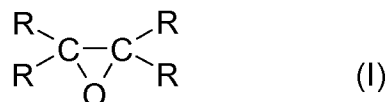
Die Herstellung der Zinksalze erfolgt durch Ausführung der angegebenen Verfahrensschritte.
40

6

Die Zinksalze können allgemein als Katalysatoren eingesetzt werden und sind speziell als Polymerisationskatalysatoren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten, insbesondere von Polypropylencarbonat, geeignet.

5 Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren die nachfolgenden Vorteile:

- Erhöhung der Oberfläche und damit eine Verbesserung der katalytischen Aktivität
 - 10 - Hydrophobierung der Katalysatoroberfläche und damit Verminderung der Wasseraufnahme
 - Polymerisation bei niedrigeren CO₂-Drücken ist möglich und liefert mehr Polymer mit besseren Eigenschaften
 - 15 - Verringerung der Bildung von Nebenprodukten wie cyclischen Polycarbonaten (cPC)
 - besseres Handling des Katalysators aufgrund der verbesserten Rieselfähigkeit und der möglichen Handhabung an Luftsauerstoff
 - 20 - kein Verklumpen durch verbesserte Rieselfähigkeit und damit verbesserte Lagerfähigkeit.
- 25 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden bevorzugt eingesetzt in einem Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid der allgemeinen Formel (I)



30

mit der Bedeutung

- R unabhängig voneinander H, Halogen, NO₂, CN, COOR' oder C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, wobei einer der Reste R auch OH bedeuten kann, und wobei zwei Reste R gemeinsam einen C₃₋₅-Alkylrest bilden können,
- 35
- R' H oder C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann,

wobei die Polymerisation an einem erfindungsgemäßen Katalysator durchgeführt wird. Ein R in Formel (I) kann z. B. ein Rest $-\text{CH}_2\text{-OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{-O-C(=C)R'}$ sein. Der C_{3-5} -Alkylrest ist vorzugsweise ein linearer, endständiger Alkylrest.

5

Dabei setzt man den Katalysator vorzugsweise in wasserfreier Form ein. Wasserfrei im Sinne der Erfindung bedeutet, dass der Wassergehalt im Katalysator vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 10 ppm, bezogen auf den gesamten Katalysator beträgt. Wasserfrei bedeutet besonders bevorzugt, dass der Katalysator – abgesehen von chemisch gebundenem Wasser (beispielsweise Kristallwasser) – kein Wasser bzw. nur unbedeutende Spuren Wasser enthält, insbesondere kein oberflächlich anhaftendes oder physikalisch in Hohlräume eingeschlossenes Wasser.

10

Als Epoxid verwendet man bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, i-Butenoxid, Acryloxide oder Mischungen davon. Besonders bevorzugt wird Propylenoxid, Cyclohexenoxid, Ethylenoxid oder ein Gemisch davon eingesetzt. Insbesondere wird Propylenoxid eingesetzt.

15

Für weitere mögliche Epoxide kann auf WO 03/029325, Seiten 6 und 7 verwiesen werden. Bei Verwendung von CO_2 und zwei oder mehr Epoxiden entstehen Polycarbonat-Terpolymere. Als Mischungen zweier Epoxide kommen beispielsweise in Betracht Ethylenoxid und Propylenoxid, Ethylenoxid und Cyclohexenoxid, Propylenoxid und Cyclohexenoxid, i-Butenoxid und Ethylenoxid oder Propylenoxid, Butylenoxid und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

20

25

Das Mengenverhältnis von Kohlendioxid zu Epoxid kann in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise verwendet man Kohlendioxid im Überschuss, d. h. mehr als 1 mol Kohlendioxid pro 1 mol Epoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst bevorzugt im Wesentlichen die folgenden Verfahrensschritte:

30

1. Trocknen bzw. Wasserfrei-machen des Katalysators,
2. Vorlegen des wasserfreien Katalysators in einem Polymerisationsreaktor,
- 35 3. optional Zufügen eines inerten Reaktionsmediums,
4. Zufügen von Kohlendioxid,
5. Zufügen des Epoxids,
6. Erwärmen des Reaktors auf die Reaktionstemperatur,
7. optional Zufügen von weiterem Kohlendioxid und

8. nach Abklingen der Polymerisationsreaktion Aufarbeiten des Reaktorinhalts auf das Polycarbonat, wobei die Schritte 5 und 6 vertauscht sein können.

5 Die Umsetzung kann in einem inerten Reaktionsmedium durchgeführt werden, in dem der Katalysator gelöst oder dispergiert werden kann.

10 Als inertes Reaktionsmedium sind alle Stoffe geeignet, die die Katalysatoraktivität nicht negativ beeinflussen, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylole, Benzol, ausserdem aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Isobutylchlorid. Ebenso sind Ether wie Diethylether geeignet, weiterhin Tetrahydrofuran, Diethylenglykoldimethylether (Diglyme), Dioxan, und Nitroverbindungen wie Nitromethan. Bevorzugt verwendet man Toluol.

15 Das inerte Medium kann man beispielsweise als solches oder bevorzugt mit einem Gasstrom in den Polymerisationsreaktor hineindrücken, wobei man als Gas ein Inertgas wie Stickstoff oder auch den Reaktionspartner CO₂ verwenden kann.

20 Bevorzugt legt man den Katalysator zunächst in den Reaktor vor, macht ihn durch Erwärmen im Inertgasstrom wasserfrei, lässt ggf. abkühlen und drückt unter Rühren das inerte Reaktionsmedium mit Gas in den Reaktor.

25 Bezogen auf die Katalysatorlösung bzw. -dispersion (Summe aus Katalysator und Reaktionsmedium) beträgt die Katalysatorkonzentration bevorzugt 0,01 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%.

Bezogen auf die Summe aus Epoxid und inertem Reaktionsmedium beträgt die Katalysatorkonzentration bevorzugt 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%.

30 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, arbeitet man ohne inertes Reaktionsmedium.

Erfindungsgemäß bringt man den Katalysator zunächst mit zumindest einer Teilmenge des CO₂ in Kontakt, bevor man das Epoxid zufügt.

35 Dabei bedeutet "mit zumindest einer Teilmenge", dass man, bevor man das Epoxid zufügt, entweder eine Teilmenge der insgesamt verwendeten CO₂-Menge zugibt, oder bereits die CO₂-Gesamtmenge.

Bevorzugt fügt man nur eine Teilmenge des CO₂ zu und besonders bevorzugt beträgt diese Teilmenge 20 bis 80, insbesondere 55 bis 65 Gew.-% der CO₂-Gesamtmenge.

5 Üblicherweise fügt man das CO₂ als Gas hinzu und die CO₂-Menge wird - in Abhängigkeit von der Temperatur - über den CO₂-Gasdruck eingestellt. Bei Raumtemperatur (23 °C) im Reaktor beträgt der CO₂-Druck vor der Zugabe des Epoxids (nachfolgend CO₂-Vordruck genannt), welcher der bevorzugten CO₂-Teilmenge entspricht, bei Verwendung der Zinkcarboxylat-Katalysatoren 5 bis 70, insbesondere 10 bis 30 bar, und bei Verwendung der Multimetallcyanid-Katalysatoren 5 bis 70, insbesondere 10 bis 10 50 bar. Typische Werte für den CO₂-Vordruck sind 15 bar für Zinkcarboxylat Katalysatoren und 50 bar für Multimetallcyanid-Katalysatoren, jeweils bei 23 °C.

Alle Druckangaben sind Absolutdrucke. Der CO₂-Vordruck kann diskontinuierlich auf einmal oder aufgeteilt in mehrere Schritte, eingestellt werden, oder auch kontinuierlich 15 über einen bestimmten Zeitraum linear oder einem linearen exponentiellen oder stufenweisen Gradienten folgend, eingestellt werden.

Bei der Wahl des CO₂-Vordrucks ist der Druckanstieg im Reaktor aufgrund der nachfolgenden Erwärmung des Reaktors auf die Reaktortemperatur zu beachten. Der CO₂- 20 Vordruck (z. B. bei 23 °C) ist so zu wählen, dass der gewünschte CO₂-Enddruck bei Reaktionstemperatur (z. B. 80 °C) nicht überschritten wird.

Das Inkontaktbringen des Katalysators mit CO₂ findet in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 80 °C, bevorzugt 20 bis 40 °C statt. Besonders bevorzugt arbeitet man bei 25 Raumtemperatur (23 °C). Die Dauer des Inkontaktbringens von Katalysator und CO₂ ist abhängig vom Reaktorvolumen und beträgt üblicherweise 30 sec bis 120 min.

In der Regel wird der Katalysator bzw. die Lösung bzw. Dispersion des Katalysators im 30 inerten Reaktionsmedium, während des Inkontaktbringens mit dem CO₂ gerührt.

Erst nachdem der Katalysator mit CO₂ in Kontakt gebracht wurde, wird das Epoxid in den Reaktor gegeben. Das Epoxid wird üblicherweise als solches oder bevorzugt mit einer geringen Menge Inertgas oder CO₂ in den Reaktor gedrückt.

35 Die Zugabe des Epoxids erfolgt üblicherweise unter Rühren und kann auf einmal (insbesondere bei kleinem Reaktorvolumen) oder kontinuierlich über einen Zeitraum von in der Regel 1 bis 100 min, bevorzugt 10 bis 40 min erfolgen, wobei die Zugabe zeitlich konstant sein kann, oder einen Gradienten folgen kann, der z. B. auf- oder absteigend, linear, exponentiell oder stufenweise sein kann.

40

10

Die Temperatur bei der Zugabe des Epoxids liegt in der Regel bei 20 bis 100, bevorzugt 20 bis 70 °C. Insbesondere kann man a) entweder das Epoxid bei niedriger Temperatur (z. B. Raumtemperatur 23 °C) zugeben und dann den Reaktor auf die Reaktionstemperatur T_R (z. B. 80 °C) einstellen oder b) umgekehrt erst den Reaktor auf die
5 Reaktionstemperatur T_R einstellen und dann das Epoxid zufügen. Variante a) ist bevorzugt.

Der Reaktor wird demnach vor oder – bevorzugt - nach der Zugabe des Epoxids auf die Reaktionstemperatur T_R gebracht. Die Reaktionstemperatur stellt man üblicherweise auf 30 bis 180, insbesondere 50 bis 130 °C ein. Dies geschieht üblicherweise durch
10 Erwärmen des Reaktors unter Rühren. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 40 bis 120, bevorzugt 60 bis 90 °C.

Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur gibt man, bevorzugt unter Rühren, die verbliebene Restmenge des CO_2 in den Reaktor, sofern nicht beim Inkontaktbringen
15 des Katalysators mit CO_2 bereits die CO_2 -Gesamtmenge zugeführt wurde (siehe oben). Üblicherweise stellt man die CO_2 -Menge wiederum über den CO_2 -Gasdruck ein.

Bevorzugt wird solange CO_2 zugegeben, bis der CO_2 -Druck (nachfolgend CO_2 -Enddruck genannt) bei Verwendung von Zinkcarboxylat Katalysatoren 1 bis 200, bevorzugt 10 bis 100 bar und bei Verwendung von Multimetallcyanid-Katalysatoren 20 bis
20 200, bevorzugt 80 bis 100 bar, beträgt. Typische Werte für den CO_2 -Enddruck sind 20 bis 100 bar für Zinkcarboxylat- und 100 bar für Multimetallcyanid-Katalysatoren.

Alle Druckangaben sind Absolutdrucke. Die in diesem Verfahrensschritt zugegebene
25 CO_2 -Menge (CO_2 -Enddruck) hängt naturgemäß auch von der CO_2 -Teilmenge ab, die zuvor bereits zugefügt worden war.

Aus den genannten CO_2 -Drucken und Reaktionstemperaturen ergibt sich, dass das CO_2 im Reaktor im überkritischen Zustand (d. h. flüssig) vorliegen kann. Insbesondere
30 bei CO_2 -Enddrucken über 74 bar und Reaktionstemperaturen T_R über 31 °C liegt das CO_2 im superkritischen Zustand vor. Im Gegensatz zu üblichen chemischen Reaktionen in kritischem CO_2 ist das CO_2 im vorliegenden Verfahren jedoch nicht nur Reaktionsmedium, sondern zugleich Einsatzstoff (Reaktionspartner) und Reaktionsmedium.

Der CO_2 -Enddruck kann diskontinuierlich auf einmal oder kontinuierlich eingestellt werden wie für den CO_2 -Vordruck beschrieben.

Nach Erreichen des CO_2 -Enddrucks kann man diesen durch Nachdosieren des verbrauchten CO_2 aufrechterhalten, falls erforderlich. Wird kein CO_2 nachdosiert, so fällt in

der Regel der CO_2 -Druck während der Reaktion durch Verbrauch von CO_2 ab. Dieses Vorgehen ist ebenso möglich.

5 Üblicherweise beträgt die Zeit zur Vervollständigung der Polymerisationsreaktion 60 bis 500 min, bevorzugt 120 bis 300 min. Ein typischer Wert für diese Nachreaktionszeit sind 3 bis 4 Stunden.

10 Üblicherweise hält man dabei die Reaktionstemperatur konstant; man kann sie jedoch auch anheben oder absenken je nach Fortgang der Reaktion.

Die bei dem Verfahren verwendeten Mengenverhältnisse CO_2 : Epoxid richten sich in bekannter Weise nach den gewünschten Eigenschaften des Polymeren. Üblicherweise beträgt das Mengenverhältnis (Gewichtsverhältnis) Gesamtmenge CO_2 : Gesamtmenge Epoxid 1 : 1 bis 2 : 1.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man alle vorgenannten Verfahrensschritte unter Ausschluss von Wasser vor: nicht nur der Katalysator, sondern auch das inerte Reaktionsmedium, das CO_2 sowie das Epoxid sind wasserfrei bzw. werden in üblicher Weise wasserfrei gemacht.

20 Nach Abklingen der Polymerisationsreaktion arbeitet man den Reaktorinhalt auf das Polycarbonat auf. Dies geschieht in bekannter Weise. In der Regel lässt man den Reaktor unter Rühren abkühlen, stellt den Druckausgleich mit der Umgebung her (Belüften des Reaktors) und fällt das Polycarbonat-Polymer aus, indem man den Reaktorinhalt in ein geeignetes Fällmedium gibt.

30 Üblicherweise verwendet man als Fällmedium Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, oder Ketone wie Aceton. Methanol ist bevorzugt. Es ist vorteilhaft, das Fällmedium mit Salzsäure oder einer anderen geeigneten Säure auf pH 0 bis 5,5 anzusäuern.

Das ausgefällte Polymer kann wie üblich abgetrennt werden, z. B. durch Filtration, und im Vakuum getrocknet werden.

35 In manchen Fällen befindet sich ein Teil des Reaktionsproduktes Polycarbonat auch im Fällmedium gelöst bzw. dispergiert, beispielsweise im angesäuerten Methanol. Dieses Polycarbonat kann in üblicher Weise durch Entfernen des Fällmittels isoliert werden. Beispielsweise kann man das Methanol bei vermindertem Druck abdestillieren, etwa am Rotationsverdampfer.

40

12

Die Erfindung betrifft auch Polyalkylencarbonate, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

- Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyalkylencarbonate können in vielfacher Weise zu
- 5 Formkörpern, Folien, Filmen, Beschichtungen und Flächengebilden weiterverarbeitet werden, siehe hierzu beispielsweise WO 03/029325, Seiten 21 und 22.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

1. Katalysatorherstellung

- 5 Silan-modifiziertes ZnO (modifiziert) wurde gemäß WO 2006/092442, insbesondere Beispiel 2 und 3 auf Seiten 6 und 7, hergestellt.

10 In einem 1 l-Vierhalskolben, der mit Rührknochen, Heizbad und einer Wasserauskreis-einrichtung versehen war, wurden 35 g zerriebenes Zinkoxid in 250 ml absoluten Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 53 g Glutarsäure wurde unter Rühren 2 Stunden auf 55 °C erwärmt. Danach wurde bis zum Sieden erhitzt, wobei unter Rückfluss das Reaktionswasser azeotrop abdestilliert wurde, bis kein Wasser mehr übergang. Das Toluol wurde abdestilliert, und der Rückstand wurde bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet.

15 Zum Vergleich wurde ein nicht modifiziertes Zinkglutarat (Standard) gemäß WO 03/029325, Beispiel 1 auf Seite 22, hergestellt.

2. Polymerisation

20 Das Polypropylencarbonat wurde analog WO 2003/029325, insbesondere Beispiel 2b auf Seite 23, hergestellt.

25 12 g Zinkglutarat aus Beispiel 1 wurden in dem Reaktor vorgelegt. Es wurde ein 3,5 l-Autoklav mit mechanischem Rührer verwendet. Nach Verschließen des Reaktors wurde mehrmals mit N₂-Gas gespült. Dann wurden 620 g Toluol zugegeben und bei Raumtemperatur (23 °C) 6 bar CO₂ in den Reaktor gedrückt. Anschließend wurden 310 g Propylenoxid in den Reaktor gedrückt und auf 80 °C aufgeheizt. Danach wurde bei 80 °C solange CO₂ in den Reaktor gedrückt, bis ein CO₂-Druck von 40 bar erreicht wurde. Der Reaktor wurde für 4 h bei 80 °C gehalten, wobei kein CO₂ nachdosiert wurde. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

3. Aufarbeitung

35 Die Aufarbeitung erfolgte gemäß WO 03/029325 A1, insbesondere Beispiel 2c auf Seite 24. Der Reaktor wurde belüftet und der Reaktorinhalt wurde in 1 l Methanol, das mit 5 ml konz. Salzsäure (37 Gew.-%) angesäuert war, eingegossen. Es fiel ein Polymer aus, das abfiltriert und über Nacht bei 60 °C Vakuum getrocknet wurde.

4. Analytik

Die Ergebnisse der katalytischen Copolymerisation und des erhaltenen Polypropylencarbonats sind in nachfolgender Tabelle 1 dargestellt.

5

Druck Kat.	PO:Kat	PO-Umsatz	g Polymer/ g Zn	M _n [g/mol], PDI	% Poly- propylen- carbonat, % zyklisches Carbonat
40 bar					
Standard	88	33.2	45.3	35.000, 14.6	94.4, 1.8
modifiziert	88	58.6	79.6	49.000, 11.4	96.1, 1.0
7 bar					
Standard	88	13.4	38		74.7, 28.6
modifiziert	88	28.1	18		92.0, 6.0

Der PO-Umsatz wird über den Druckabfall bestimmt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und der Polydispersitätsindex (PDI) werden aus Gelpermeationschromatographiemessungen (GPC) bestimmt. Die Gehalte an Polypropylencarbonat und cyclischem Carbonat werden aus NMR-Messungen abgeleitet.

Die Zinkglutaratkatalysatoren sind nicht empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Die Luftfeuchtigkeit hat jedoch Einfluss sowohl auf die Handhabung als auch die Aktivität des Katalysators. Der nicht modifizierte Standardkatalysator bildet bei Lagerung unter normalen atmosphärischen Bedingungen Agglomerat (Klumpen) von einigen Zentimetern Durchmesser. Unter gleichen Lagerbedingungen ist dies bei dem silanmodifizierten Analogon nicht der Fall. Der erfindungsgemäße Katalysator zeichnet sich so durch eine verbesserte Lagerstabilität und Dosierbarkeit über einen Zeitraum von mindestens 6 bis 12 Monaten aus.

Die Aktivität des nicht modifizierten Standard-Zinkglutaratkatalysators hängt empfindlich vom Trocknungsgrad ab bzw. mit dem Wassergehalt des Katalysators zusammen. Das silanmodifizierte Zinkglutaratsystem liefert weitaus stabilere Polymerisationsergebnisse über den untersuchten Feuchtigkeitsbereich.

Beide Katalysatoren sind im Bereich von 0 % Wasser bis 2 µL H₂O auf 1 g Katalysator aktiv. Die Aktivität des modifizierten Zinkglutaratkatalysators ist bis zu einem Zusatz

15

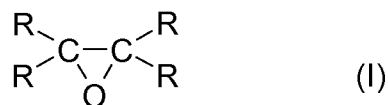
von 1 μL Wasser auf 1 g Katalysator konstant und reproduzierbar. Dieser Katalysator benötigt keine zusätzliche Aktivierung nach Trocknung wie es bei dem nicht modifizierten Zinkglutarat der Fall ist. Dieser zeigt im vollständig getrockneten Zustand keine bis nur sehr geringe Aktivität. Erst durch Zusatz von Wasser bzw. Aufnahme von Luft-
5 feuchtigkeit wird hier das Aktivitätsmaximum erreicht.

Der modifizierte Katalysator liefert bei 20 bar CO_2 Druck im vollständig getrockneten Zustand doppelt so viel Polymer wie das nicht modifizierte Zinkglutarat. Mit Absenkung des Polymerisationsdruckes wird die Leistung des modifizierten Systems verglichen
10 mit dem nicht modifizierten Standard immer besser. Bei 10 bar, 6 bar und 5 bar liefert er dreimal soviel Polymer in gleicher Zeit. Bei niedrigeren Drücken tritt bei der Verwendung des nicht modifizierten Standard-Katalysators neben der niedrigen Aktivität zum einen eine zunehmende Erweichung des Polymers durch einen erhöhten Polyetheranteil im Produkt auf. Zum anderen ist ein Einfluss auf die Glas-temperatur T_g
15 sichtbar. Diese sinkt für bei niederen Drücken hergestellte Polymere auf unter 10°C ab, während sie bei der Verwendung des modifizierten Katalysators nicht unter 20°C sinkt.

Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich zudem in der Schüttdichte. Diese wurde
20 nach der DIN ISO 697 bestimmt. Bei dem nicht modifizierten Zinkglutarat nehmen 0.485 g Katalysator ein Volumen von 1 mL ein. Der silanmodifizierte Katalysator zeichnet sich durch eine viel geringere Schüttdichte von 0,299 g/mL aus.

Patentansprüche

1. Zinksalze von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren, erhältlich durch Umsetzung von C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren mit oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikeln, wobei die oberflächenmodifizierten Zinkoxidpartikel erhältlich sind durch Behandlung von Zinkoxidpartikeln mit Organosilanen, Silazanen und/oder Polysiloxanen und nachfolgende Wärmebehandlung und/oder UV-Bestrahlung der behandelten Zinkoxidpartikel.
2. Zinksalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die C₄₋₈-Alkandicarbonsäuren ausgewählt sind aus Glutarsäure und Adipinsäure.
3. Zinksalze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Zinkoxidpartikel mit Alkoxyalkylsilanen erfolgt.
4. Zinksalze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkoxidpartikel erhältlich sind durch Suspendieren und/oder Dispergieren von ZnO-Partikeln in polar-protischen Lösungsmitteln, nachfolgende Behandlung mit Alkoxyalkylsilanen und Behandlung der so hergestellten mit Alkoxyalkylsilanen behandelten ZnO-Partikel in wässrigem Medium mit UV-Bestrahlung.
5. Verfahren zur Herstellung von Zinksalzen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die angegebenen Verfahrensschritte durchgeführt werden.
6. Verwendung der Zinksalze nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysatoren.
7. Verwendung nach Anspruch 5 als Polymerisationskatalysator zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten.
8. Verfahren zur Herstellung von Polyalkylencarbonaten durch Polymerisation von Kohlendioxid mit mindestens einem Epoxid der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

17

R unabhängig voneinander H, Halogen, NO₂, CN, COOR' oder C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, wobei einer der Reste R auch OH bedeuten kann, und wobei zwei Reste R gemeinsam einen C₃₋₅-Alkylenrest bilden können,

5

R' H oder C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann,

dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation an einem Katalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 durchgeführt wird.

10

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in wasserfreier Form einsetzt.

15

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid ausgewählt ist aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, i-Butenoxid, Acryloxiden oder Mischungen davon.

20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

1. Trocknen bzw. Wasserfrei-machen des Katalysators,
- 2. Vorlegen des wasserfreien Katalysators in einem Polymerisationsreaktor,
3. optional Zufügen eines inerten Reaktionsmediums,
4. Zufügen von Kohlendioxid,
- 25 5. Zufügen des Epoxids,
6. Erwärmen des Reaktors auf die Reaktionstemperatur,
7. optional Zufügen von weiterem Kohlendioxid und
8. nach Abklingen der Polymerisationsreaktion Aufarbeiten des Reaktorinhalts auf das Polycarbonat, wobei die Schritte 5 und 6 vertauscht sein können.

30

12. Polyalkylencarbonate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11.