



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1601 90

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 4/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2235 82

(22) 29.08.80

(44) 11.05.83

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;

(72) ANTON, ELISABETH,DR. DIPL.-CHEM.;DD;GRIEHL, VOLKER,DIPL.-CHEM.;DD;STUBENRAUCH, DIETER;DD;
SEYCEK, OTAKAR,DR. DIPL.-ING.;CS;
SUFCAK, MILOSLAV,DR. DIPL.-ING.;CS;PLESKA, ALEXANDER,DIPL.-ING.;CS;
CERMAK, JIRI,DIPL.-ING.;CS;

(73) siehe (72)

(74) DR. HARRY SCHLIEF, KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BIFUNKTIONELLEN POLYMEREN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polymeren durch anionische Polymerisation mit Dilithiuminitiatoren in unpolaren Lösungsmitteln. Als Initiatoren werden Dilithiumaddukte von konjugierten Dienen verwendet, die in einem Methyl-tert.butyl-ether/Tetrahydrofuran-Gemisch hergestellt und gelöst sind. Mit diesen Initiatorlösungen ist eine homogene Polymerisation in Kohlenwasserstoffen ohne Kettenabbruch durch Etherspaltungen möglich, so daß Polymere mit einer funktionellen Gruppe an jedem Kettenende bzw. Blockcopolymeren des Typs A-B-A vorteilhaft dargestellt werden können.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polymeren durch anionische Polymerisation von anionisch polymerisierbaren Monomeren, insbesondere von konjugierten Dienen und vinylsubstituierten aromatischen Verbindungen, mit Dilithiumverbindungen als Initiatoren.

Derartige Polymere werden für die Synthese von endständig funktionellen Polymeren und von definierten Blockcopolymeren des Typs A-B-A eingesetzt, wobei die Polymeren eine vorbestimmte Molmasse und eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Dem Fachmann ist bekannt, daß solche Polymere in der Regel durch anionische Polymerisation mit Dilithiumorganoverbindungen in stöchiometrisch kontrollierbarer Reaktion darstellbar sind (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974) 5, S. 191; US-PS 3 135 716; DE-OS 2 425 924; SU-PS 296 775). Jedoch ist es zur Herstellung monodisperser bifunktionaler "lebender" Polymerer erforderlich, daß die anionische Polymerisation ohne Kettenabbruch unter Verwendung löslicher Dilithiuminitiatoren durchgeführt wird. Das ideale Verfahren zur Herstellung von bifunktionalen Polymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung besteht in der homogenen anionischen Polymerisation mit Organolithiuminitiatoren in unpolaren Lösungsmitteln.

Bifunktionelle Lithiuminitiatoren weisen jedoch in der Regel eine sehr begrenzte Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen auf. In verschiedenen Patentschriften werden die Dilithiumaddukte von konjugierten Dienen, insbesondere von 1,3-Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien, die 1-7 Dieneinheiten enthalten, als besonders geeignete Initiatoren hervorgehoben (DE-PS 1 169 674; DE-AS 1 170 645, DD-WP 99 170). Zur Bildung dieser Alkalimetalladdukte ist unbedingt ein Ether als Reaktionsmedium erforderlich, da sie nicht in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante hergestellt werden können, wobei in allen bekannten Verfahren die eingesetzten Ether in mindestens stöchiometri-

schen Mengen in Bezug auf das Lithiummetall verwendet werden, um vernünftige Ausbeuten an Organodilithiumverbindung zu erzielen und die Löslichkeit des Initiators zu gewährleisten.

Führt man mit solchen etherhaltigen Initiatorlösungen Polymerisationen durch, tritt sehr leicht eine Minderung der Initiator- und Polymeraktivität infolge von Etherspaltungen ein, da Dilithiumverbindungen in polaren Lösungsmitteln nur sehr kurze Zeit stabil sind (DE-OS 2 003 384, US-PS 3 388 178, Liebigs Ann. Chem. 747 (1971), S. 70-83).

Bekanntere Verfahren sehen deshalb vor der Polymerisationsreaktion den vollständigen oder teilweisen Ersatz des Ethers durch ein unpolares Lösungsmittel vor (US-PS 3 377 404, US-PS 3 388 178, DE-AS 1 768 188, DE-OS 1 817 479). Die Bedingungen, die zur Entfernung des Ethers erforderlich sind, führen jedoch oft schon selbst zu einer teilweisen Desaktivierung des Initiators durch Reaktion mit dem Ether, so daß die resultierenden Lösungen Mono- und Dilithium- sowie inaktive Initiator-moleküle enthalten. Mit solchen Initiatorlösungen ist es nicht möglich, endständig bifunktionelle Polymere bzw. Blockcopolymere des Typs A-B-A herzustellen.

Der Austausch des Lösungsmittels durch ein anderes vor der Polymerisation führt weiterhin zu erhöhten Betriebskosten. Die resultierenden Lösungen haben außerdem gemäß DE-OS den Nachteil, daß sie sehr viskos sind und etwas ungelöstes Produkt enthalten, was im Hinblick auf eine Verwendung als Initiator für die homogene anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und vinylsubstituierten aromatischen Monomeren nachteilig ist.

Zur Beibehaltung der Löslichkeit der Initiatoren in Kohlenwasserstofflösungsmitteln wird oft eine Kettenverlängerung der Dilithiumorganoverbindung durch Zusatz einer ausreichenden Menge eines konjugierten Diens durchgeführt. Diese Initiatoren weisen jedoch verhältnismäßig hohe Molmassen und geringe Initiatorkonzentrationen auf und sind damit nur begrenzt zur Synthese von niedermolekularen Polymeren einsetzbar.

Auch der Zusatz schwach solvatisierender Arylalkyl-, Diarylether und tertiärer Amine bei der Initiatorsynthese bzw. beim Lösungsmittelaustausch, wie er in der DE-OS 2 148 147 und der FR-PS 2 154 978 beschrieben wird, ist auf Grund der Kosten für die aromatischen Ether unökonomisch und ergibt Schwierigkeiten bei der Abtrennung der hochsiedenden Ether bzw. Amine aus dem Endprodukt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, konjugierte Diene und vinylaromatische Monomere mittels solcher Alkalimetallinitiatoren zu polymerisieren, die eine Bifunktionalität der resultierenden "lebenden" Polymeren gewährleisten und mit denen es möglich ist, Polymere und Blockcopolymere des Typs A-B-A darzustellen, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe und die eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Dabei sollen die Nachteile der bekannten Verfahren, wie Minderung der Initiator- und Polymeraktivität infolge Etherspaltung oder Ersatz des Ethers durch ein unpolares Lösungsmittel mit allen seinen nachteiligen Folgen bzw. Kettenverlängerung der Dilithiumorganoverbindung zur Beibehaltung der Löslichkeit der Initiatoren in Kohlenwasserstofflösungsmitteln, vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von endständig bifunktionellen Polymeren und von Butadienblockcopolymeren des Typs A-B-A mit beliebig hohem Molekulargewicht zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt. Nach Funktionalisierung der erhaltenen aktiven Polymeren sollen telechelische Polymere mit hoher Funktionalität darstellbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß konjugierte Diene, wie Butadien oder Isopren, oder vinylaromatische Monomere, wie Styren oder alpha-Methylstyren, mit Hilfe von löslichen Organodilithium-Polymerisationsinitiatoren von substituierten oder nichtsubstituierten konjugierten Dienen, die 1 bis 6 Monomereinheiten pro Initiator-molekül enthalten, in "lebende" Homo- oder Copolymere überführt werden.

Die verwendeten löslichen Organodilithium-Polymerisationsinitiatoren werden durch Umsetzung von Lithium mit einem konjugierten Dien, das 4 bis 12 Kohlenstoffatome pro Molekül enthält, wie beispielsweise 1,3-Butadien, Isopren oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, in Gegenwart katalytischer Mengen eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs, wie Naphthalen, Anthracen, Biphenyl oder Stilben, in einem Methyl-tert.butyl-ether/Tetrahydrofuran-Gemisch, das 5 bis 30 Vol.-% Tetrahydrofuran, bezogen auf das Gesamtvolumen an Lösungsmitteln, enthält, hergestellt. Die resultierenden Lösungen der Dilithiumaddukte von konjugierten Dienen sind hochkonzentriert und weisen eine Konzentration von 1,6 bis 2,6 g-Atomen Lithium pro Liter auf, wovon 90 bis 98 % in Form der polymerisationsaktiven C-Li-Bindung vorliegen.

Auf Grund der hohen Lithiumkonzentration und des geringen Anteils stark polarer Solventien in der Initiatorlösung werden mit dem Initiator auch nur minimale Mengen des stark polaren Lösungsmittels in das Polymerisationssystem eingebracht, so daß keine Minderung der Polymeraktivität durch Nebenreaktionen mit dem Ether eintritt.

Die Initiatorlösungen selbst können über einen Zeitraum von 2 bis 4 Wochen aufbewahrt werden, ohne daß sie einen Verlust an ihrer Initiatoraktivität erleiden, wenn die Lagerung bei Temperaturen unter + 5 °C in einer Inertgasatmosphäre erfolgt.

Die Monomeren, die in Gegenwart dieser Initiatorlösungen polymerisiert werden können, sind konjugierte Diene, wie z. B. 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien, sowie vinylsubstituierte aromatische Verbindungen, wie Styren, alpha-Methylstyren, 1-Vinylnaphthalen und 2-Vinylnaphthalen.

Die Polymerisation wird dabei unter solchen Bedingungen durchgeführt, wie sie für die anionische Lösungspolymerisation mit alkalimetallorganischen Initiatoren bekannt sind. Als Lösungsmittel eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzen, Toluol, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan oder Benzinfractionen.

Die Polymerisation kann bei 198 bis 423 K, vorzugsweise bei 263 bis 323 K, bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Durch Verwendung der Dilithiumaddukte von konjugierten Dienen als Initiatoren ist die Initiierungsdauer so gering, daß die Polymerisationsreaktion praktisch momentan beginnt und die Prozeßdauer kurz ist. Die Polymerisationszeiten betragen in der Regel 1 bis 3 Stunden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch das gewünschte Molekulargewicht der Polymerisate bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Es können Homo- und Copolymere mit hohem Molekulargewicht, z. B. 200 000, sowie auch mit sehr niedrigem Molekulargewicht, z. B. 1 000 bis 10 000, hergestellt werden.

Die aktiven Kettenenden der resultierenden lebenden Polymeren können in bekannter Weise mit elektrophilen, endgruppenbildenden Agentien, wie CO_2 , Alkylenoxide, Epichlorhydrin oder gamma-Butyrolacton, funktionalisiert werden, so daß sehr vorteilhaft telechelische Polymere, die an jedem Kettenende eine funktionelle Gruppe aufweisen, hergestellt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß eine homogene anionische Polymerisation in Kohlenwasserstoffen durchführbar ist, ohne daß vor der Polymerisation ein Lösungsmittelaustausch an der Initiatorlösung erfolgen muß, und daß während der Polymerisation kein Kettenabbruch durch Reaktion der aktiven Zentren mit den Ethern auftritt, so daß nach der Funktionalisierung der aktiven Polymeren telechelische Polymere mit hoher Funktionalität erhalten werden.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Beispiel 1

0,5 l einer Initiatorlösung, die 440 mmol eines Dilithiumadduktes von Butadien-1,3 in einem Gemisch aus 75 Vol.-% Methyl-tert.butyl-ether und 25 Vol.-% Tetrahydrofuran enthält, wird in einem Reaktionsgefäß vorgelegt, 3,4 l Toluol hinzugefügt und 880 g Butadien innerhalb von 2 Std. bei 283 K zudosiert. Anschließend wird mit Ethylenoxid bei 268 K funktionalisiert. Die Hydrolyse des sich bildenden Gels erfolgt mit wäßriger NH_4Cl -Lösung.

Nach der Stabilisierung mit 1 % Jonol wird die Polymerlösung zentrifugiert und die organische Phase im Rotationsvakuumverdampfer vom Lösungsmittel befreit.

Das Polymere weist eine Molmasse von 210 (theoretisch: 2 000), einen Hydroxylgehalt von 1,59 % und eine Funktionalität von 1,97 auf.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 470 mmol Dilithiumaddukt von Isopren in 0,5 l Methyl-tert.butyl-ether/Tetrahydrofuran-Gemisch (Volumenverhältnis 90 : 10) werden 3,6 l Toluol hinzugefügt und zu dieser Lösung innerhalb von 2 Stunden bei 293 K 940 g Butadien zudosiert. Nach beendeter Polymerisation wird mit Ethylenoxid funktionalisiert. Die Aufarbeitung des Polymeren erfolgt wie im Beispiel 1.

Das isolierte Polymere weist eine durch Dampfdruckosmose ermittelte Molmasse von 2 050 und einen Hydroxylgehalt von 1,625 % auf, woraus sich eine Funktionalität von 1,96 ergibt.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von bifunktionellen Polymeren durch anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und/oder vinylaromatischen Monomeren in unpolaren Lösungsmitteln mit Dilithiumverbindungen als Initiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß als Initiator Dilithiumaddukte von substituierten oder nichtsubstituierten konjugierten Dienen, die 1 bis 6 Monomereinheiten pro Molekül enthalten und die in einem Methyl-tert.butyl-ether/Tetrahydrofuran-Gemisch hergestellt werden, wobei der Tetrahydrofurananteil 5 bis 30 Vol.-% beträgt, verwendet werden.