DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **268 249 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 08 F 222/06**
C 08 F 210/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmeldur eingereichten F :ssung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 312 162 0	(22)	04.11.76	(44)	24.05.89

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", Leuna 3, 4220, DD
(72) Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Friedrich, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Rühlmann, Oswald, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate

(55) Herstellung, Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat, alternierend, Molekulargewicht, Polymerisationsgeschwindigkeit, Initiierung, Druck, Temperatur, Lösungsmittel, molares Monomerverhältnis

(57) Ziel der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für alternierende Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate mit hohem Molekulargewicht, bei dem mit hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten polymerisiert wird, ohne daß Redoxsysteme zur Initiierung verwendet werden. Die Copolymerisation sollte so durchgeführt werden, daß die maximal erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht wird und gleichzeitig hohe Molekulargewichte erh ..en werden. Die Aufgabe wird gelöst, indem Ethen mit Maleinsäureanhydrid- unter Verwendung radikalbildender Initiatoren bei Drücken zwischen 10^5 und $2 \cdot 10^7$ Pa und Temperaturen von 323 K bis 423 K in den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorethan, Cyclohexan oder Benzen polymerisiert wird, wobei man erfindungsgemäß ein molares Monomerverhältnis von Ethan:Maleinsäureanhydrid = 80 bis 90:20 bis 10 einstellt.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate durch Copolymerisation von Ethen mit Maleinsäureanhydrid in den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorethan, Cyclohexan oder Benzen unter Verwendung radikalbildender Initiatoren, wie organische Peroxide oder Azoverbindungen, bei Drücken zwischen 10^5 Pa und $2 \cdot 10^7$ Pa und Temperaturen von 323 bis 423 K, dadurch gekennzeichnet, daß Ethen mit Maleinsäureanhydrid bei den molaren Monomerverhältnissen von Ethen : Maleinsäureanhydrid = 80 bis 90 : 20 bis 10 copolymerisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ethen mit Maleinsäureanhydrid bei einem molaren Monomerverhältnis von 85 : 15 copolymerisiert wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alternierend aufgebauten Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Darstellung von alternierend aufgebauten Copolymerisaten von Maleinsäureanhydrid mit zahlreichen Monomeren ist bekannt, wobei bei den überwiegend vorliegenden Molverhältnissen von 1 : 1 niedermolekulare Polymere entstehen und lange Reaktionszeiten zur Erzielung hoher Umsätze erforderlich sind.

Bekannt ist ein Fällungspolymerisationsverfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Ethen und Propen in Benzen, Xylen und Toluen, wobei zur Erhöhung der Umsätze der Polymerisation bei 323 K bis 353 K und erhöhtem Druck Redoxsysteme aus organischen Peroxiden und Sulfinsäuren, Chelatverbindungen mit Zentralatomen von variabler Wertigkeit, Merkaptanen, aromatischen tertiären Aminen oder Alkylnitrilen als Initiator eingesetzt werden.

Es wurden nach kurzen Reaktionszeiten 100 %ige Umsätze an Maleinsäureanhydrid erreicht. Dabei werden Propen-Maleinsäureanhydridkopolymerisate mit Molekulargewichten von 50 000 bis 150 000 polymerisiert (AT-PS 242 361). Nachteilig für die Herstellung reiner Produkte ist die aufwendige Entfernung der Komponenten des Redox-Systems aus dem Copolymerisat.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Herstellung von alternierend aufgebauten Copolymerisaten aus Ethen und Maleinsäureanhydrid so durchzuführen, daß ohne Verwendung von Redoxsystemen bei hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten Produkte mit hohem Molekulargewicht erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Copolymerisation von Ethen mit Maleinsäureanhydrid unter solchen Bedingungen durchzuführen, bei denen die maximal erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht wird und gleichzeitig hohe Molekulargewichte erhalten werden.
Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Copolymerisate durch Copolymerisation von Ethen mit Maleinsäureanhydrid in den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Dichlorethan, Cyclohexan oder Benzen unter Verwendung radikalbildender Initiatoren, wie organischen Peroxiden oder Azoverbindungen, bei Drücken zwischen 10^5 Pa und $2 \cdot 10^7$ Pa und Temperaturen von 323 bis 423 K so gelöst, daß erfindungsgemäß bei den molaren Monomerverhältnissen von Ethen : Maleinsäureanhydrid von 80 bis 90 : 20 bis 10, vorzugsweise 80 : 15 copolymerisiert wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß zur Erreichung maximaler Polymerisationsgeschwindigkeiten nicht äquimolare Monomermengen eingesetzt werden dürfen, sondern wesentlich davon abweichende Monomerverhältnisse zu einer maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit führen und daß bei diesen Ansatzverhältnissen auch die angestrebten hohen Molekulargewichte erzielt wurden. Eine zusätzliche Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Molekulargewichts bei der optimalen Monomerzusammensetzung kann durch Änderung der Gesamtmonomerkonzentration,

der Initiatorkonzentration und der Temperatur erreicht werden. Die jeweils einzustellenden Reaktionsdrücke richten sich nach dem geforderten Monomerverhältnis und der Löslichkeit des Ethens im verwendeten Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur und vom Druck.
Die genannten Lösungsmittel sind solche aliphatischen halogenierten Kohlenwasserstoffe, aromatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe, die keine oder nur eine geringe Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung mit den Monomeren eingehen und darüber hinaus auch nur eine geringe Kettenübertrügerwirkung aufweisen.

Die Copolymerisation verläuft in den eingesetzten Lösungsmitteln als Lösungs-Fällungs-Polymerisation, wodurch eine gute Wärmeabführung und Polymerisatabtrennung ermöglicht werden. Vorteilhafterweise werden als radikalbildende Initiatoren organische Peroxide oder Azoverbindungen eingesetzt.

Ausführungsbeispiel

Ein 1-Liter-Autoklav aus rostfreiem Stahl mit magnetischem Rührer wird mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Danach werden 0,6 Mol Maleinsäureanhydrid, gelöst in 500 ml Methylenchlorid, und $4 \cdot 10^{-2}$ Mol Benzoylperoxid, gelöst in 100 ml Methylenchlorid, in den auf 353 K vorgeheizten Autoklaven gegeben. Danach wird ein Ethendruck von $1{,}7 \cdot 10^{7}$ Pa, entsprechend einem Anteil von 85 Molanteilen in % Ethen, eingestellt.
Nach 1,5 h Reaktionszeit wird der Autoklav entspannt. Nach dem Waschen und Trocknen werden 63,4 g eines weißen Ethen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren erhalten.
Das Produkt schmilzt bei Temperaturen von 443 K bis 473 K und besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 60 000.
Führt man die Copolymerisation mit äquimolaren Mengen Ethen und Maleinsäureanhydrid unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen aus, so wird eine Ausbeute von 28,4 g erhalten und das mittlere Molekulargewicht dieser alternierend aufgebauten Copolymerisate beträgt 24 000.