

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :

C08F 2/06

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/05401

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

23. Februar 1995 (23.02.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02620

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 1994 (08.08.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 27 495.1

16. August 1993 (16.08.93)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRANDSTETTER, Franz
[DE/DE]; Ritterbüschel 45, D-67435 Neustadt (DE).
GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74,
D-67112 Mutterstadt (DE). THIELE, Reiner [DE/DE];
Bremerstrasse 10, D-67663 Kaiserslautern (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Veröffentlicht

*Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ANIONICALLY POLYMERISABLE VINYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ANIONISCH POLYMERISIERBAREN VINYLVERBINDUNGEN

(57) Abstract

A continuous process is disclosed for polymerising anionically (co)polymerisable vinyl or diene compounds in solution in a reaction zone designed as a flow tube by using an organometallic initiator. The reaction runs substantially without heat exchange with the environment, retention lasts less than 5 minutes and the reaction zone contains no moving parts

(57) Zusammenfassung

Kontinuierliches Verfahren zur Polymerisation von anionisch (co)polymerisierbaren Vinyl- oder Dien-Verbindungen in Lösung und in einer als Strömungsrohr ausgebildeten Reaktionszone unter Verwendung eines metallorganischen Initiators, wobei die Reaktion im wesentlichen ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung abläuft, die Verweilzeit unter 5 Minuten liegt und die Reaktionszone keine bewegten Teile enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von anionisch polymerisierbaren
Vinylverbindungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation einer anionisch polymerisierbaren Verbindung, insbesondere zur Herstellung von glasklarem Polystyrol oder von Polybutadien.

10

Zum Stand der Technik werden genannt:

EP 0 522 641	US 3 954 894
EP 0 176 611	US 4 196 153
15 EP 0 471 550	US 4 200 713
US 3 035 033	US 4 205 016
US 3 030 346	US 4 883 846

In der US-Patentschrift 4 883 846 ist ein Verfahren zur anionischen Polymerisation von Styrol beschrieben. Danach wird Styrol
20 in Ethylbenzol mit n-Butyllithium in einem Reaktor adiabatisch, d.h. ohne Wärmeabfuhr polymerisiert.

Da bekanntlich die anionische Polymerisation stets bis zum vollständigen Umsatz, d.h. Verbrauch des Styrols läuft, besteht der
25 Nachteil dieses Verfahrens darin, daß man nur eine vergleichsweise geringe Styrolkonzentration anwenden kann, um die Endtemperatur nicht hoch ansteigen zu lassen. Eine zu hohe Endtemperatur führt zu einem thermischen Abbruch und damit zu unvollständiger Reaktion und unkontrollierter Molekulargewichtsverteilung. Niedrige Styrolkonzentrationen aber haben geringe Raumzeitausbeuten zur Folge.
30

Nach den Angaben der europäischen Patentschrift 522 641 kann man
35 Styrol anionisch in einem Extruder polymerisieren, wobei die Monomerkonzentration im Zulauf > 50 % sein soll. Auf diese Weise erzielt man zwar eine relativ hohe Raumzeitausbeute. Das Molekulargewicht der Polymeren und damit die Eigenschaften der Endprodukte werden jedoch bei diesem Verfahren nicht nur vom Verhältnis des Initiators zum Monomeren, sondern auch von Verfahrensparametern wie z.B. der Drehzahl der Schnecke oder der Zulaufgeschwindigkeit des Monomeren bestimmt. Damit führen kleinste Änderungen der Verfahrensparameter zur Änderung der Produkteigenschaften und letztlich zu einer großen Spezifikationsbreite
45 der Endprodukte.

2

In der europäischen Patentschrift 176 611 und der US-Patentschrift 3 035 033 sind sog. Schleifenreaktoren zur Herstellung von anionischem Polystyrol beschrieben. Dabei wird empfohlen, daß die Verweilzeit mindestens 1 - 3 Stunden beträgt bzw. daß das
5 zirkulierende Volumen mindestens 15 mal und vorzugsweise 25 ml so groß ist wie das Zulaufvolumen. Der Nachteil dieses Verfahrens ist ebenfalls die geringe Raumzeitausbeute.

Aufgabe der Erfindung war es, die beschriebenen Nachteile zu
10 vermeiden und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von z.B. glasklarem Polystyrol durch anionische Polymerisation anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die
15 anionische Polymerisation von Styrol in einer als Strömungsrohr ausgebildeten Reaktionszone durchführt (so daß also das gesamte Monomere und Lösungsmittel sowie mindestens ein Teil der vorgesehenen Initiatormenge am Beginn (Eingang) des Strömungsrohrs eingespritzt werden) wobei erfindungsgemäß kein wesentlicher
20 Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, eine Verweilzeit von 5 Minuten oder weniger eingehalten wird und die Reaktionszone keine bewegten Teile enthält.

Als Monomere kommen anstelle von Styrol auch andere anionisch
25 polymerisierbare, vinylaromatische Verbindungen in Betracht, wie α -Methylstyrol, Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol oder deren Mischungen.

Es können die für die anionische Polymerisation üblichen Lösungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die unter Reaktionsbedingungen flüssig sind und vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele hierfür sind Pentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol.
35

Als Verbindungen, die die anionische Polymerisation auslösen (sog. Initiatoren) werden zum Beispiel Lithiumkohlenwasserstoffe wie Methyllithium, Ethyllithium, n- oder sec.-Butyllithium, Isopropyllithium, Cyclohexyllithium oder Phenyllithium verwendet.
40 Besonders bevorzugt sind n-Butyl- oder sec.-Butyllithium.

Die Polymerisation läuft unter den für die anionische Polymerisation typischen Bedingungen ab, d.h. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei einer Temperatur zwischen 20 und 200°C, bevorzugt zwischen 30 und 180°C. Das Molekulargewicht wird über das Molverhältnis von Initiator und Monomeren eingestellt.
45

3

Durch die erfindungsgemäße Art der Polymerisation werden Produkte mit enger Molekulargewichtsverteilung erhalten, d.h. der Quotient aus Gewichts- und Zahlenmittel des Molekulargewichts liegt zwischen 1 und 1,5.

5

Produkte mit breiterer und auch multimodaler Verteilung erhält man durch Zwischeneinspeisung des Initiators.

Die Polymerisation wird i.a. bis zu einem Umsatz von über 99,9 %
10 geführt.

Das wesentliche Kennzeichen der Umsetzung besteht darin, daß sie sowohl adiabatisch wie kontinuierlich verläuft. Die Reaktionszone besteht aus einem Strömungsrohr, in dem sich eine Propfenströmung
15 ausbildet. Das Strömungsrohr kann statische Mischer enthalten, um die axiale Durchmischung zu fördern. Geeignet sind sog. Kenics-Mischer oder SMX-Mischer der Fa. Sulzer. Am Eingang (Kopf) des Pfropfenstromreaktors wird eine Mischung aus gereinigtem und z.B. über Aluminiumoxid getrocknetem Lösungsmittel und destillierter
20 Monomer-Verbindung eingespeist. Getrennt wird die Initiatorlösung zudosiert, um eine vorzeitige Reaktion zu vermeiden.

Die Endtemperatur der Polymerlösung ist durch die Konzentration der Monomeren in der Ausgangslösung festgelegt und wird so
25 gesteuert, daß der thermische Abbruch der lebenden Kettenenden minimal ist. Um diesen Abbruch zu verringern, kann man den letzten Teil des Rohres mit einem Kühlmantel versehen.

Die Reaktion wird i.a. unter Drucken von mehr als 5 bar, vorzugs-
30 weise mehr als 20 bar durchgeführt, um ein vorzeitiges Sieden des Gemisches zu vermeiden und um eine ausreichende Durchsatzgeschwindigkeit zu erzielen.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit sehr hoher Raumzeit-
35 ausbeute und liefert Produkte mit enger Molekulargewichtsverteilung. Die Molekulargewichtsverteilung der entstehenden Polymeren kann bei Bedarf durch Teilung der Initiatormenge und Zugabe der einzelnen Anteile an zwei oder mehr verschiedenen Stellen des Strömungsrohrs gesteuert, d.h. breiter eingestellt werden. So
40 kann man sowohl Produkte mit breiter als auch solche mit bi- bzw. multimodaler Verteilung erhalten.

Nach Beendigung der Polymerisation werden die lebenden Kettenenden mit einer protonenaktiven Substanz, beispielsweise einem
45 Alkohol, einer Säure oder einem Gemisch aus Kohlendioxid und Wasser abgebrochen. Anschließend wird die Polymerlösung nach

4

bekanntem Verfahren von niedermolekularen Bestandteilen befreit und bei Bedarf mit Gleitmitteln, Antioxidantien etc. versehen.

- Bevorzugt wird eine sog. Flashentgasung, wobei man die unter
5 Druck stehende, hoch temperierte Polymerlösung in einen Entgaser entspannt und anschließend die vorentgaste Schmelze auf einem Extruder vom restlichen Lösungsmittel befreit.

Beispiel 1

10

Als Reaktor wurde ein Strömungsrohr mit 40 m Länge und einem Durchmesser von 0,2 m verwendet. die ersten 2 m und die letzten 20 m waren mit Mischelementen ausgerüstet.

- 15 Am Eingang des Reaktors wurde eine Lösung von Styrol in Ethylbenzol mit einer Geschwindigkeit von 750 l/min eingespeist. Die Konzentration an Styrol betrug 32,5 %. Getrennt wurde an der gleichen Stelle eine $1,4 \cdot 10^{-3}$ molare sec.-Butyllithiumlösung in Ethylbenzol zugeführt. Die Temperatur stieg im Verlauf von
20 100 sec von 40 auf 171°C. Der Umsatz betrug 100 %.

Die Raumzeitausbeute betrug 9360 kg/m³h.

Beispiel 2

25

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Maßgabe, daß die Initiatoren im Verhältnis 1:1 aufgeteilt und die erste Hälfte am Eingang des Reaktors und die zweite Hälfte in der Mitte (d.h. nach 20 m Rohrlänge) eingespeist wurde.

30

Die Raumzeitausbeute betrug 8430 kg/m³h.

Beispiel 3

- 35 Eine Mischung aus 16 Teilen Butadien und 84 Teilen Cyclohexan wurde über Aluminiumoxid getrocknet, auf 40°C vorgewärmt und anschließend mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 1000 l/min in den Rohrreaktor eingespeist. Getrennt wurde ein Strom von sec.-Butyllithium mit einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l und einer
40 Geschwindigkeit von 0,5 l/min zugeführt.

Endtemperatur: 146°C

Molekulargewicht: 136 000

RZA: 7643 kg/m³h

45

5

Beispiel 4

Wasserfreies, destilliertes Styrol (8 Teile), vorgereinigtes Butadien (16 Teile), getrocknetes Cyclohexan (64 Teile) und 5 frisch destilliertes, getrocknetes Tetrahydrofuran (2 Teile) wurden gemischt, auf 35°C vorgewärmt und mit 500 l/min in den Rohrreaktor dosiert. Getrennt wurde sec.-Butyllithium mit einer Konzentration von $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l und einer Geschwindigkeit von 0,5 l/min zugeführt.

10

Endtemperatur: 144°C

Molekulargewicht: 162 000

RZA: 5732 kg/m³h

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Polymerisation von anionisch
5 (co)polymerisierbaren Vinyl- oder Dien-Verbindungen in Lösung
und in einer als Strömungsrohr ausgebildeten Reaktionszone
unter Verwendung eines metallorganischen Initiators, dadurch
gekennzeichnet, daß die Reaktion im wesentlichen ohne Wärme-
10 austausch mit der Umgebung abläuft, die Verweilzeit unter
5 Minuten liegt und die Reaktionszone keine bewegten Teile
enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
15 Vinylverbindung Styrol eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
Initiator n- oder sec.-Butyllithium eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
20 Lösungsmittel Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Ethylbenzol
eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
25 Strömungsrohr wenigstens teilweise statische Mischer enthält.

30

35

40

45