



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 894 A1**4(51) **C 08 F 4/62**
C 08 F 2/06
C 08 F 136/06**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 280 541 3	(22)	12.09.85	(44)	19.11.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Dunkel, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Hauschild, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Steffers, Frans, Dipl.-Chem.; Rothenhäuser, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Bochmann, Dieter, Dipl.-Chem.; Stock, Günter, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien mit niedrigem Mooneywert

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien durch Polymerisation von 1,3-Butadien in Gegenwart von metallorganischen Katalysatorsystemen ergibt eine einfache Methode zur Erniedrigung der Mooneywerte. Gemäß der Erfindung wird zu einem bekannten Katalysatorsystem auf Basis von Nickeloktoat, Bortrifluoridätherat und Aluminiumtriäthyl als Cokatalysator Zink-Alkyl-Dithiophosphat in einer Menge von 10 bis 50 %, berechnet auf Nickelmenge im Katalysatorsystem, zugegeben.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien mit niedrigem Mooneywert durch Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien in Toluol in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Aluminiumtriäthyl, Bortrifluoridätherat, Nickeloktoat und einen Cokatalysator, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Cokatalysator Zink-Alkyl-Dithiophosphat in einer Menge von 10 bis 50 %, berechnet auf Nickel im Katalysatorsystem, gleichzeitig mit den übrigen Katalysatorsubstanzen oder als letzte Komponente zur Lösung zugesetzt, verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Anwendung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien mit niedrigem Mooneywert durch Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien in Toluol mit einem Katalysatorsystem auf Basis einer aluminiumorganischen Verbindung, eines Nickelsalzes, Bortrifluoridätherat und eines Cokatalysators. Das Katalysatorsystem ist einfach zu handhaben und gewährleistet eine störungsarme Polymerisation sowie die bekannten positiven Gebrauchswerteigenschaften des Kautschuks.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Durch Polymerisation in Lösung wird cis-1,4-Polybutadien als sogenannter Stereokautschuk gewonnen. Kennzeichnend ist, daß man hierzu entweder lithiumorganische Verbindungen oder metallorganische Mischkatalysatoren verwendet. Da mit Mischkatalysatoren auf der Basis von Kobalt- und Nickelverbindungen die höchstens cis-1,4-Anteile erreicht werden können, haben sich diese Verbindungen durchgesetzt. Die Polymerisationen werden im Temperaturbereich zwischen 0°C und 60°C überwiegend in niedrigsiedenden aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reinheitsforderungen sind für alle Komponenten sehr hoch. Nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren hat sich in zahlreichen Untersuchungen gezeigt, daß nicht jede Kombination einer Übergangsmetallverbindung mit einer metallorganischen Verbindung für jedes Monomere geeignet ist. Vielmehr sind die meisten Systeme ausgesprochen substratspezifisch. Es hat sich herausgestellt, daß Kombinationen von Katalysatorsystemen, welche die Metalle der Gruppe VIII des PSE enthalten (insbesondere CO oder Ni) im allgemeinen für konjugierte Diolefine besonders günstig sind.

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Merkmal eines Ziegler-Natta-Katalysators die Notwendigkeit der Zusammenwirkung der Komponenten zur Entwicklung der aktiven Spezies ist. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die metallorganische Komponente in den meisten Fällen mehrere Reaktionsmöglichkeiten hat. In jedem Fall kann angenommen werden, daß sie ein Alkylierungsmittel ist.

Es kann dann als vorausgesetzt werden, daß die Alkylierung des Übergangsmetalls ein unerläßlicher Teilschritt in dem gesamten Prozeß der Bildung der aktiven Spezies ist. Da die meisten der in Frage kommenden metallorganischen Verbindungen ausgezeichnete Komplexbildner sind und bei Zusammenfügung der Katalysatorkomponenten eines Ziegler-Natta-Katalysators häufig Reduktion auftritt, wobei das Übergangsmetallion in eine niedrigere Wertigkeitsstufe übergeht, wird es deutlich, daß viele Varianten möglich sind.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Ziegler-Natta-Katalyse ist die Koordination des Monomeren an das Übergangsmetall. Diese Eigenschaft ist von grundlegender Bedeutung für den Polymerisationsmechanismus. Der ganze Mechanismus der Polymerisation ist jedoch bisher noch nicht mit Sicherheit geklärt; es werden immer wieder neue Theorien geäußert.

Zur Lösungspolymerisation von Butadien zu cis-1,4-Polybutadien mit über 90% cis-Struktur werden im allgemeinen Kombinationen von Aluminiumalkylhalogeniden mit organisch löslichen Metallkomplexverbindungen verwendet (Chem. Technol., 1973, S. 1055). Insbesondere werden Nickel- und Kobaltkomplexe eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind gesättigte Alkane, wie Butan, Hexan, Heptan, einzeln oder im Gemisch, oder Benzenkohlenwasserstoffe, wie Benzen, Toluol oder Cycloalkane, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan. Es ist weiter bekannt, und u. a. wird in DE-AS 201 7316 darauf hingewiesen, daß die Abwesenheit von solchen Verunreinigungen wie Sauerstoff, Wasser, Peroxide, zweiwertige Schwefelverbindungen und verschiedene weitere Verunreinigungen wie Butadiendimere und -trimere, unbedingt zu gewährleisten ist. Die Verzögerung der 1,3-Butadienpolymerisation durch Dimere und andere hochsiedende Kohlenwasserstoffe ist bekannt. Unter bestimmten komplexen Bedingungen kann die Polymerisation nicht starten oder zum Stillstand kommen.

Zur Zeit wird als eines der effektivsten Katalysatorsysteme für die stereospezifische Butadienpolymerisation ein Dreikomponentenkatalysatorsystem aus Aluminiumtriäthyl, Nickelcarboxylsalz und Bortrifluoridätherat in aromatischen Lösungsmitteln angesehen. Die Verwendung von Toluol und eines 3-Komponentenkatalysatorsystems zur Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien mit hohem cis-Gehalt wird in Rubber Chem. Technol. 50, S. 601-638, 1977, beschrieben. Die Abhängigkeit des Katalysatorsystems von der Art des Lösungsmittels wird u. a. in der DE-AS 201 7316 angedeutet.

In Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 603 wird darauf hingewiesen, daß Vinylcyclohexen ein wirksamer Molekularmassenregler ist.

Zur Regelung des Molekulargewichtes bei der Herstellung von Polybutadien wird in DE-AS 1 193 249 die Anwendung von Cyclooctadien-(1,5) beschrieben.

Die Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien geschieht vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Kaskadenverfahren, wobei etwa 65 bis 75% der Katalysatorlösung in Anwesenheit des Butadiens in den ersten Kessel eingespeist wird und die restliche Menge in einen der folgenden Kessel. Bei der im Temperaturbereich zwischen 10°C und 60°C durchgeführten Lösungspolymerisation werden meist niedrigsiedende aliphatische und aromatische Lösungsmittel verwendet, für die die höchsten Reinheitsforderungen gelten.

Nach dem Durchlaufen des letzten Kessels einer Kaskade wird ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Die Polymerlösung wird anschließend mit deaktivierenden Substanzen, Stabilisatoren u. a. Zusätzen und Wasser gemischt. Danach wird diese Mischung dem Aufarbeitungsteil zugeführt, wo in einem Fallkessel und mittels Wasserdampf-Stripper das restliche Butadien und das Lösungsmittel abgetrieben werden. Die erhaltene wäßrige Dispersion wird auf einem Rüttelsieb oder mittels anderer bekannter Scheider getrennt; das Polymerisat wird gewaschen. Danach wird der Kautschuk getrocknet und zu Ballen gepreßt. Problematisch wird bzw. ist bei den bekannten Polymerisationsverfahren die Regelung des Molekulargewichts und die Kontrolle des molekularen Aufbaus. Eine bekannte Molekulargewichtsregelung besteht u. a. im Zusatz von Ethylen, höheren Olefinen und linearen, nichtkonjugierten Dienen, z. B. Allen und seinen Derivaten oder höheren Homologen. Diese Substanzen lassen sich sehr schwierig dosieren, da sie unter Normalbedingungen und unter den im allgemeinen angewendeten Polymerisationsbedingungen gasförmig sind. Außerdem ergeben sich beim Endprodukt oft Probleme, die nicht immer durch eine besondere Polymerisationsstörung erkannt werden, jedoch erst durch eine Änderung der Gebrauchswerteigenschaften deutlich werden. Solche Störungen werden durch geringe Mengen von Verunreinigungen verursacht. Obwohl manchmal die Anwesenheit solcher Verunreinigungen durch eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit festgestellt wird, sind noch keine definierten Substanzen bekannt, welche einen Einfluß auf die Polymerisation ausüben. Auch im Endprodukt kann eine solche Substanz die Mischungseigenschaften und die Bandbildung auf den Walzen beeinflussen. Ferner ist bei der Verarbeitung die hohe Kaltflußneigung von cis-Polybutadien mit hohem cis-Gehalt vielfach problematisch.

Der Polymerisationsmechanismus der ionischen Polymerisation mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit metallorganischen Mischkatalysatoren als Initiatoren für die Auslösung der Reaktion ist noch nicht eindeutig geklärt. Es ist bekannt, daß insbesondere beim Ablauf mancher ionischen Polymerisationen sog. Cokatalysatoren sehr wichtig sind. So ist beispielsweise die Wirkung geringer Spuren von Wasser, Alkoholen, Ethern oder Aminen bekannt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in vielen Fällen solche Substanzen je nach Konzentration in verschiedener Weise wirksam sein können. Sie können z. B. einmal als Polymerisationsinhibitor auftreten, doch auch als Reaktionsbeschleuniger, also als Cokatalysator wirken.

Die Wirksamkeit solcher Verunreinigungen ist weiter abhängig vom eingesetzten Katalysatorsystem und vom angewendeten Lösungsmittel. Zwangsläufig sind also generelle Angaben zu einem Cokatalysator nicht möglich; sie können nur gemacht werden, wenn auch das Katalysatorsystem und das Lösungsmittel mit genannt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, cis-1,4-Polybutadien mit niedrigem Mooneywert herzustellen, ohne daß Schwankungen in der Polymerisation auftreten infolge Änderung der Katalysatorzusammensetzung. Die Reaktionsgeschwindigkeit soll möglichst gleich bleiben, das Molekulargewicht des Polymeren mit steigendem Umsatz gleichmäßig ansteigen. Die zu findende Katalysatorkombination soll gegenüber Wasser, Alkohol und Aminen weniger störanfällig sein als bekannte Katalysatorkombinationen. Sie soll einfach herstellbar und leicht zu handhaben sein. Die bekannten positiven Gebrauchswerteigenschaften des hergestellten Stereokautschuks sollen gewährleistet sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien mit niedrigem Mooneywert mit einer geeigneten Katalysatorkombination zu entwickeln.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in an sich bekannter Weise 1,3-Butadien in Toluol in Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus einer Trialkylaluminiumverbindung, einem Nickelsalz und Bortrifluoridetherat erfindungsgemäß mit Zink-Alkyl-Dithiophosphat als Cokatalysator in einer Menge von 10–50% des Ni-Gehaltes des Katalysatorsystems polymerisiert wird. Es ist nicht notwendig, das Zink-Alkyl-Dithiophosphat vor Beginn der Polymerisation vorzulegen, da die positiven Beeinflussungen auch noch stattfinden, wenn der Cokatalysator erst im 2. oder 3. Kessel einer Kaskade zugegeben wird. Die besten Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn der erfindungsgemäße Cokatalysator zugegeben wird, solange noch kein 12%iger Umsatz des 1,3-Butadiens stattgefunden hat.

Am wirksamsten ist die erfindungsgemäße Kombination von Zink-Alkyl-Dithiophosphat mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Trialkylaluminiumverbindung, Nickelsalz und Bortrifluoridetherat, wenn das Nickelsalz ein Carbonsäuresalz, bevorzugt Nickelotat, ist.

Es stellte sich weiter heraus, daß diese Katalysatorkombination in Toluol gegen Wasser, Alkohol und Amine weniger störanfällig als sonstige Katalysatorkombinationen bei der ionischen Polymerisation von 1,3-Butadien mit hohem Gehalt an 1,4-cis-Struktur ist. Es zeigte sich auch, daß das Molekulargewicht in Gegenwart dieses Katalysatorsystems nicht umgekehrt proportional der Menge des im Katalysator vorhandenen Metalls der Gruppe VIII des PSE (Nickel) ist. Dieser Fakt ist von wesentlicher Bedeutung, da demzufolge während der Polymerisation mit steigendem Umsatz ein gleichmäßiger Anstieg des Molekulargewichts erfolgt. Dieses Merkmal wurde bis jetzt benutzt, um das Molekulargewicht von cis-Polybutadien einzustellen und es innerhalb der gewünschten Grenzen zu halten. Hier stellt sich jedoch das Problem, daß bei Regelung des Molekulargewichts mit Hilfe der zugeführten Katalysatormengen nur dann zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden, wenn sehr reine Ausgangsprodukte bei der Polymerisation verwendet werden. Sehr geringe Mengen der unterschiedlichsten Verunreinigungen genügen, um den Katalysator zu zerstören oder teilweise zu deaktivieren. Da so nur ein Teil des Katalysators aktiv bleibt, weicht nicht nur das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats sehr stark vom erwarteten Wert ab, auch die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich wesentlich. Diese Nachteile werden bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination vermieden.

Die Wirkung von Zink-Alkyl-Dithiophosphat im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem ist überraschend, daß diese Verbindung bis jetzt als Oxidationsinhibitor in Grundölen oder Syntheseölen bekannt ist. In sogenannten „Lubricants“ ist die Wirkung gleichzeitig noch mit einer Korrosionsinhibitoreigenschaft verbunden und dient auch als Zusatz für Hydrauliköle.

Von Vorteil ist die leichte Herstellungsweise des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems.

Ein weiterer überraschender Effekt wurde darin gefunden, daß die zur Erzielung einer optimalen Aktivität erforderliche Alterungszeit der Katalysatorlösung durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung wesentlich verkürzt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind weder die Polymerisationstemperatur noch der Druck, dem die Katalysatorlösung mit dem Butadien ausgesetzt wird, entscheidend. Drücke von 0,1 MPa und darüber oder darunter liegende sowie Temperaturen zwischen -50°C bis 100°C können angewendet werden.

In einer bevorzugten Durchführungsform wird flüssiges Butadien in Toluol unter Inertgasatmosphäre, wie Stickstoff, gelöst und bis $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise 50 bis 90°C und unter autogenem Druck der vorliegenden Stoffe bei -20°C , polymerisiert. Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Nach bekanntem Verfahren wurde die Mooney-Viskosität ML (1 + 4) 100°C bestimmt und in ME (Mooney-Einheiten) angegeben. Dazu wurden nach den folgenden Beispielen jeweils 3 Parallelversuche gefahren und die 3 Polymerisate gemischt. Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes lagen innerhalb 5%. Ebenso wurde auch mit dem Vergleichsbeispiel 1 verfahren. Von den so erhaltenen Durchschnittsproben wurden die Mooneywerte bestimmt. Die Polymerisationen wurden in 500 ml-Flaschen durchgeführt.

Beispiel 1-5

Polymerisationsrezeptur:

Gesamttoluen	225 g
Gesamtbutadien	37,5 g

Festes Katalysatorsystem:

Nickelktoat	0,00825 g Millimol pro 100 g Butadien (berechnet als Nickel)
Bortrifluoridetherat	0,55 g Millimol pro 100 g Butadien (berechnet als BF_3)
Aluminiumtriäthyl	0,4175 g Millimol pro 100 g Butadien (berechnet als Triäthylaluminium)
Zink-Alkyl-Dithiophosphat als Cokatalysator lt. Tab. 1 (ZAD)	

Reihenfolge der Zugabe der Komponenten:

Toluen (42 g) — Nickellösung — BF_3 -Lösung — Triäthylaluminiumlösung — Rest Toluen — Butadien — Cokatalysator.

In die Nickellösung wird, berechnet auf Basis von Nickel, die doppelte Menge an Butadien gegeben.

Polymerisationstemperatur:	42°C
Gesamtpolymerisationszeit:	120 Min.

Die Ergebnisse sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1:

	Mengen ZAD (berechnet auf Nickelmenge)				
	0 %	10 %	25 %	50 %	100 %
Bsp. Nr.	1	2	3	4	5
Umsatz (120 Min.) %	96,2	96,5	96,1	95,7	93,2
1,4-cis-Anteil %	95,2	95,2	95,0	95,4	94,9
Mooney-Viskosität ME	52	38	35	33	64