



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz(19) **DD** (11) **128 164 B1**5(51) C 08 F 222/06
C 08 F 210/06

PATENTAMT der DDR

(21) WP C 08 f / 195 600 1

(22) 04.11.76

(45) 13.06.90

(44) 02.11.77

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, 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 Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymerisate**

(57) Ziel der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren für alternierende Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymerisate mit hohem Molekulargewicht, bei dem mit hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten polymerisiert wird, ohne daß Redoxsysteme zur Initiierung verwendet werden. Es bestand die Aufgabe, die Kopolymerisation von Propen mit Maleinsäureanhydrid bei solchen Bedingungen durchzuführen, bei denen die maximal erreichbare Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht wird und gleichzeitig hohe Molekulargewichte erhalten werden. Nach dem Verfahren werden Propen 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, die eine geringe Kettenüberträgerwirkung aufweisen und die darüber hinaus keine oder nur geringe Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung mit den Monomeren eingehen, polymerisiert. Bei molaren Monomerverhältnissen von Propylen:Maleinsäureanhydrid = 70:30 werden die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten und Molekulargewichte der Kopolymerisate erreicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung alternierend aufgebauter Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymerisate durch Kopolymerisation von Propen mit Maleinsäureanhydrid in den Lösungsmitteln Methylenchlorid, Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorethan, 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, **dadurch gekennzeichnet**, daß Propen mit Maleinsäureanhydrid bei den molaren Monomerverhältnissen von Propen:Maleinsäureanhydrid = 65 bis 75:35 bis 25 copolymerisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Propen mit Maleinsäureanhydrid bei molaren Monomerverhältnissen von 70:30 copolymerisiert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alternierend aufgebauter Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymerisaten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Darstellung von alternierend aufgebauten Kopolymerisaten 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 Kopolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit Ethen und Propen in Benzen, Xylen und Toluol, wobei zur Erhöhung der Umsätze der Polymerisation bei 323 K bis 353 K und erhöhtem Druck Redoxsysteme aus organischen Peroxiden und Sulfinsäuren, Chelatverbindungen mit Zetralatomen 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 (OE-PS 242 361). Nachteilig für die Herstellung reiner Produkte ist die aufwendige Entfernung der Komponenten des Redox-Systems aus dem Kopolymerisat.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Herstellung von alternierend aufgebauten Kopolymerisaten aus Propen 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 Kopolymerisation von Propen 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 Kopolymerisate durch Kopolymerisation von Propen 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, da erfindungsgemäß bei den molaren Monomerverhältnissen von Propen:Maleinsäureanhydrid von 65 bis 75:35 bis 25, vorzugsweise 70:30, 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 Propens 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 Kettenüberträgerwirkung aufweisen.

Die Kopolymerisation 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.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein 1-Liter-Autoklav aus rostfreiem Stahl mit magnetischem Rührer wird mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Danach werden 0,7 Mol Maleinsäureanhydrid, gelöst in 400 ml Dichlorethan, und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol Azobisisobutyronitril, gelöst in 200 ml Dichlorethan, in den auf 343 K vorgeheizten Autoklaven gegeben. Danach wird ein Propendruck von $1,4 \cdot 10^5$ Pa, entsprechend einem Propenanteil von 70 Mol-% im Reaktionsgefäß eingestellt. Nach 2 h Reaktionszeit wird der Autoklav abgekühlt und entspannt. Nach dem Waschen und Trocknen werden 91,4 g eines weißen Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren erhalten. Das Produkt schmilzt bei Temperaturen zwischen 563 K und 593 K und besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 160 000.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird der auf 343 K vorgeheizte Autoklav mit 0,7 Mol Maleinsäureanhydrid, gelöst in 500 ml Dichlorethan, und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol Azobisisobutyronitril, gelöst in 100 ml Dichlorethan, beschickt. Es wird ein Propendruck von $9 \cdot 10^5$ Pa eingestellt, der einem Propenanteil von 50 Mol-% entspricht.

Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird der Autoklav entspannt. Nach dem Waschen und Trocknen werden 52,8 g eines weißen Propen-Maleinsäureanhydrid-Kopolymeren erhalten.

Das Produkt schmilzt bei Temperaturen zwischen 533 K und 553 K und besitzt ein mittleres Molekulargewicht von 73 000.
