



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-8461

(11)

205 911

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 6/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F/ 2416 321
(31) PV5598-81

(22) 14.07.82
(32) 22.07.81

(44) 11.01.84
(33) CS

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
(72) PLASCHIL, EDGAR;DIPL.-CHEM.;DD;PLESKA, ALEXANDER;CS;SUFGAK, MILOSLAV;CS;
SEYCEK, OTAKAR;CS;
CERMAK, JIRI;CS;CHUPIK, LUBOMIR;CS;
(73) siehe (72)
(74) DR. HARRY SCHLIEF KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR ISOLIERUNG VON FLUESSIGEN DIENPOLYMEREN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von Polymeren mit funktionellen Gruppen, die durch anionische Polymerisation in Gegenwart metallorganischer Verbindungen oder eines Alkalimetalls durch Zersetzung des nach Funktionalisierung der lebenden Polymerlösung erhaltenen Polymergels hergestellt werden. Die Zersetzung des Polymergels wird durch Zugabe des Reaktionsmittels unter gleichzeitigem Kneten der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 263 bis 353 K für mindestens 5 Sekunden durchgeführt. Man arbeitet vorteilhaft unter einem Druck von 0,1 bis 4,0 MPa und auf die Mischung wirkt eine minimale Energie von 15 W/kg Mischung ein. Durch Anwendung des Verfahrens ist eine vollständige Durchmischung des Polymergels mit dem Zersetzungsmittel gewährleistet und somit ein vollständiger und schnellerer Verlauf der chemischen Reaktion zwischen beiden Komponenten.

241632 1

1

Titel der Erfindung

Verfahren zur Isolierung von flüssigen Dienpolymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von flüssigen Dienpolymeren mit funktionellen Gruppen in der Kohlenstoffkette, die durch anionische Polymerisation in Gegenwart metallorganischer Verbindungen oder eines Alkalimetalls als Polymerisationsinitiator hergestellt wurden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch anionische Polymerisation von ungesättigten Verbindungen in aliphatischen oder aromatischen Lösungsmitteln und Äthern in Gegenwart von Initiatoren auf Basis metallorganischer Verbindungen oder Alkalimetalle kann man aus ungesättigten Verbindungen, z. B. Butadien, Isopren, α -Methylstyrol, Styrol und weiteren sogenannte "lebende Polymere" herstellen, die an den Kettenenden reaktive Metallorgano-Gruppen haben (D. M. French, Rubber Chemistry and Technology 42 (1969) S. 84-89).

Diese lebenden Polymere reagieren mit verschiedenen Stoffen, wobei es zu einer Umwandlung der metallorganischen Gruppe in eine funktionelle Gruppe, z. B. Karboxyl-, Hydroxyl-, Merkapto-Gruppe oder andere Gruppe kommt. Geeignete Funktionalisierungsmittel sind insbesondere Kohlendioxid, Alkylenoxide, Aldehyde, Ketone, Sauerstoff, Schwefel u. a..

Das Verfahren zur Funktionalisierung wurde schon mehrfach beschrieben, z. B. in GB-PS 1 029 451 und GB-PS 921 803.

Im Verlaufe der Funktionalisierung entstehen zuerst die karbonsauren Salze, Metallalkoholate, Merkapptide u.a., die in einem wenig polaren Medium assoziieren. Die Lösung geht plötzlich in ein Gel über. Das bringt Probleme mit sich, sowohl bei der technischen Realisierung des Funktionalisierungsprozesses als auch bei der nachfolgenden Zersetzung des Polymergels. Nach bekannten Verfahren wird das gebildete Gel durch Hydrolyse zersetzt. Das entstehende Gel sammelt sich am Boden des Reaktionsgefäßes und wird darin direkt mit Wasser oder Säure zersetzt, oder es wird diskontinuierlich weiter zur Hydrolyse, zum Waschen und zur Isolierung aus der Lösung transportiert.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist die hohe Viskosität des Polymergels, die bewirkt, daß jede Manipulation damit sehr schwierig ist. In der Anfangsphase kann man es praktisch nicht rühren und die Reaktion mit dem Zersetzungsreagens wird daher nur durch Diffusion bestimmt. Die Reaktionszeit bei Raumtemperatur beträgt dabei 24 Stunden und mehr.

Das Reaktionsmittel muß in beträchtlichem Überschuß gegenüber dem molaren Verhältnis von Reagens zu im Gel enthaltenem Alkalimetall angewendet werden. Bei Reaktionsführung in größeren Volumina verlängert sich die Reaktionszeit weiter, denn mit sich vergrößerndem Volumen verringert sich das Verhältnis Volumen zu Kontaktfläche des Gels mit dem Reaktionsmittel.

Nach dem Auflösen des Gels entsteht ein heterogenes Gemisch. Am Boden des Reaktionsgefäßes sammeln sich die Reaktionsprodukte, die aus anorganischen Alkalimetallverbindungen vom Initiator und dem Reaktionsmittelüberschuß bestehen. Dabei ist nicht gesichert, daß das Reaktionsmittel vollständig mit dem Polymergel im gesamten Volumen durchreagierte. Rührt man in diesem Stadium das Reaktionsgemisch, so entstehen sehr leicht stabile Emulsionen, die durch die Alkalimetallverbindungen stabilisiert werden. Es ist sehr schwer, solche Emulsionen wieder zu zerstören. Sie verhindern eine Weiterverarbeitung, die Abtrennung der Reaktionsprodukte von der Polymerlösung, und zwar besonders im Falle von Polymeren mit funktionellen Hydroxylendgruppen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, das Polymergel mit dem Zersetzungsreagens intensiv zu durchmischen, damit die chemische Reaktion zwischen den Reaktionspartnern schnell und vollständig verlaufen kann, und die Neigung zur Emulsionsbildung verhindert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Isolierung flüssiger Dienpolymerer zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Isolierung flüssiger Dienpolymerer mit funktionellen Gruppen in der Kette, die durch anionische Polymerisation in Gegenwart von Metall-Alkyl-Verbindungen oder eines Alkalimetalls

als Initiator und nachfolgender Funktionalisierung hergestellt wurden, das Polymergel in Gegenwart des Reaktionsmittels bei einer Temperatur von 263 bis 353 K für mindestens 5 Sekunden geknetet wird.

Die Zersetzung des Gels wird unter Abführung der entstehenden Wärme bei einem Druck von 0,1 bis 4,0 MPa durchgeführt. Auf die Mischung soll eine Energie von mindestens 15 W pro 1 kg Mischung einwirken.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein bedeutend besserer Kontakt zwischen Polymergel und Zersetzungsreagens. Die Reaktion verläuft beträchtlich schneller und mit wesentlich geringerer Menge an Zersetzungsmittel.

Unter diesen Bedingungen besteht eine wesentlich geringere Neigung zur Emulsionsbildung. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann man ihre Entstehung praktisch verhindern.

Die Zersetzung des Gels läßt sich leicht als kontinuierliches Verfahren auf verschiedenen Knetvorrichtungen realisieren, z. B. auf Schneckenextrudern oder Schneckenmischern oder evtl. anderen Mischern und Mahlmaschinen, die gelegentlich umgerüstet werden müssen.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Stand der Technik)

Zunächst wurde nach bekanntem Verfahren eine Lösung eines lebenden Polybutadiens mit der Molmasse 2100 dadurch hergestellt, daß in einem Reaktor, der 84 Masseteile einer Lösung von 1,4-Di-Li-butan in Methyltert.-butyläther der Konzentration 0,68 Mol/kg und 290 Masseteile Toluol enthält, nach und nach unter Rühren im Verlaufe von 90 Minuten bei 323 K 100 Masseteile 1,3-Butadien eingeleitet wurden. Die Lösung des lebenden Polybutadiens in Toluol und Methyltert.-butyläther hatte eine Konzentration von 22 Masse-% Polybutadien und eine Viskosität von 105 mPa.s .

Die Lösung des lebenden Polymers wurde in einen Schneckenreaktor gefördert, in dem eine Temperatur von 323 K gehalten wurde. Gleichzeitig wurde eine Lösung von Äthylenoxid in Toluol der Konzentration 60 Masse-% Äthylenoxid in einer solchen Menge zugegeben, daß ein 1-molarer Überschuß an Äthylenoxid, bezogen auf das aktive Li im lebenden Polymer, aufrechterhalten wurde. Die Verweilzeit der Mischung betrug 45 Sekunden. Aus dem Schneckenreaktor trat ein festes Gel in Form eines Stranges aus. Das gebildete Gel wurde danach durch Zugabe von Wasser in 5-fachem molaren Überschuß, bezogen auf die C-Li-Bindung zersetzt, in dem das Polymergel nur mit Wasser überschichtet und dann über Nacht ruhig stehen gelassen wurde. Nach 20 Stunden hatte sich das Polymergel zersetzt: Es war eine niedrigviskose Lösung entstanden, die deutlich inhomogen aussah. Am Gefäßboden bildete sich eine wässrige Schicht mit unscharfer Grenze zwischen Polymer- und Wasserphase. Weil das System nicht mit Wasser vermischt wurde, gibt es weder eine Garantie für eine homogene Polymerlösung, noch ist gesichert, daß eine vollständige Reaktion mit dem Wasser erfolgt ist. Deshalb wurde die erhaltene Lösung von Hand mit einem Glasstab gerührt. Dabei wurde das im unteren Gefäßteil abgelagerte Sediment aufgewirbelt, und es bildete sich eine Emulsion, die dann durch Zentrifugieren bei 3000 U/min und 288 K aufgetrennt wurde. Unter diesen Bedingungen entstand eine getrübbte Polymerphase, die stark alkalische Reaktion zeigte, und am Boden der Küvette eine geringe Menge Sediment, in dem ein beträchtlicher Teil der aus dem Initiator stammenden Alkaliverbindungen konzentriert war. Die so gewonnene Polymerlösung hatte noch eine Alkalität von 146 mMol/l. Nach Extraktion mit Wasser erniedrigte sich die Alkalität auf 27 mMol/l (titriert gegen Säure-Base-Indikator Neutralrot).

Beispiel 2

Das nach Beispiel 1 gewonnene Polymergel wurde mit dem 5-fachen molaren Überschuß Wasser, bezogen auf die C-Li-Bindung, in einem gußeisernen Schneckenextruder mit Handantrieb zersetzt. Die Schnecke (Länge 140 mm, Durchmesser 50 mm).

besitzt 5 Windungen, der Abstand zwischen den Windungen beträgt 23 mm. Der Zylinder hat eine Länge von 150 mm und einen inneren Durchmesser von 55 mm. Am Austritt ist das Gerät mit einem kreuzförmigen rotierenden Messer versehen, das das Durchmischen und Herausdrücken des gekneteten Materials und das Passieren durch eine Reihe Öffnungen vom Durchmesser ca. 3 mm gewährleistet.

Das feste Polymergel wurde von Hand in den Schneckenextruder gegeben und gleichzeitig die zur Hydrolyse notwendige Wassermenge mit Hilfe einer Dosierpumpe (Unipan 335 A) zudosiert. Aus der Schneckenmischvorrichtung kam eine Polymerlösung mit einer geringen Menge stark zerteilten Gels, das erneut in die Maschine gegeben wurde. Danach entstand eine praktische klare Polymerlösung und am Boden des Gefäßes setzte sich die wässrige Phase ab, die ca. 2 Vol.-% der Polymerphase ausmachte.

Beispiel 3

Die Lösung des lebenden Polybutadiens wurde nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß als Lösungsmittel bei der Polymerisation Methyltert.-butyläther verwendet wurde. Der Polymerisationsansatz setzte sich aus 76 Masseteilen Methyltert.-butyläther und 4,3 Masseteilen 1,4-Dilithiumbutan zusammen. Zum Ansatz wurden im Verlaufe von 75 min nach und nach 100 Masseteile 1,3-Butadien zudosiert. Die Temperatur wurde auf 303 K gehalten.

Es entstand eine Lösung des lebenden Polybutadiens mit einer Konzentration von 51 % Polybutadien, die bei 303 K eine Viskosität von 130 mPa.s hatte. Beim Funktionalisieren mit Äthylenoxid, wie im Beispiel 1, entstand ein Gel, das in der Schneckenmischvorrichtung durch Zugabe von 4-molarem Wasserüberschuß, bezogen auf die vorhandenen C-Li-Bindungen, zersetzt wurde.

Aus der Schneckenmischvorrichtung trat eine Polymerlösung mit einer geringen Menge fein zerteiltem Gel aus, die über ein Polyamidsieb gegeben und in einem Gefäß aufgefangen wurde.

241632 1

7

Die Gelteilchen lösten sich beim Durchgang der Lösung durch das Sieb zum größten Teil auf. Der gelige Rückstand wurde erneut in den Schneckenmischer gegeben, aus dem im zweiten Durchgang eine niedrigviskose, homogene, klare Lösung ohne Gelteile ausgetragen wurde.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Isolierung flüssiger Dienpolymerer mit funktionellen Gruppen, die durch anionische Polymerisation in Gegenwart metallorganischer Verbindungen oder eines Alkalimetalls als Initiator mit nachfolgender Funktionalisierung hergestellt wurde, gekennzeichnet dadurch, daß das Polymergel in Gegenwart eines Reaktionsmittels bei einer Temperatur von 263 bis 353 K für eine Dauer von mindestens 5 Sekunden geknetet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß durch das Kneten eine Energie von mindestens 15 W/kg auf die Mischung einwirkt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Kneten unter einem Druck von 0,1 bis 4,0 MPa durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Kneten unter Ableitung der entstehenden Wärme erfolgt.