



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 262 028 A1

4(51) C 08 F 232/06
C 08 F 212/08
C 08 F 244/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 304 865 1	(22)	13.07.87	(44)	16.11.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD
(72)	Heublein, Günther, Prof. Dr.; Knöppel, Gerhard, Dipl.-Chem.; Stadermann, Dietmar, Dr., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten Kohlenwasserstoffharzen auf der Basis von Cyclopentadien
------	---

(55) Co- und Terpolymerisaten, Cyclopentadien, ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff, Styren, Alkylderivate, Isobuten, Butenoligomerisate, Polymerisation, Monomere, Farb- und Lackindustrie, Klebstoff- und Beschichtungssektor

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Co- und Terpolymerisaten aus Cyclopentadien, einem ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Styren, Inden oder deren Alkylderivaten und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten durch kationische Polymerisation. Derartige Polymerisate zeichnen sich gegenüber Polycyclopentadien durch eine hinreichend gute Oxidationsstabilität aus, wenn der CPD-Gehalt im Polymer den der aromatischen Komponente nicht übersteigt. Durch die Wahl der Monomere, des Monomerkonzentrationsverhältnisses und der Reaktionsbedingungen lassen sich der Doppelbindungsgehalt, die Molmasse und der Erweichungspunkt variieren, so daß diese Produkte in einer Vielzahl von typischen Einsatzgebieten reaktiver Kohlenwasserstoffharze, wie in der Farb- und Lackindustrie, im Klebstoff- und Beschichtungssektor, sowie bei der Herstellung polymerer Massen verwendbar sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilen reaktiven Kohlenwasserstoffharzen auf der Basis von Cyclopentadien, ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen Styren und Inden, sowie deren Alkylderivaten und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten, **gekennzeichnet dadurch**, daß die genannten Monomere durch eine kationische Polymerisation mit Metallhalogenid-LEWIS-Säuren in Kombination mit Wasser, Alkoholen bzw. Alkylhalogeniden in Co- und Terpolymere mit einstellbaren Molmassen, Erweichungspunkten und Doppelbindungsgehalten überführt werden können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Initiatoren Metallhalogenid-LEWIS-Säuren, wie z. B. AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und andere BF_3 -Addukte in Kombination mit Wasser, vorrangig jedoch die Aluminiumalkylhalogenide AlR_2Cl , $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Cl}_3$ und AlRCl_3 mit $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1$ bis 4, vorzugsweise $n = 2$) in Verbindung mit Wasser, Alkoholen und Alkylhalogeniden, insbesondere tert-Butylchlorid, in Konzentrationen von ca. 10 bis 100 mmol $\cdot \text{l}^{-1}$ bzw. bezogen auf die Monomeren 0,5 bis 5 Mol-% eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in inerten Lösungsmitteln, wie z. B. aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise jedoch in chlorierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation bei Temperatur zwischen 200 und 330 K, vorzugsweise jedoch zwischen 250 bis 310 K durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Cyclopentadien zum ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoff bzw. zur Summe der Comonomeren (ungesättigter aromatischer Kohlenwasserstoff plus Isobuten- bzw. Butenoligomerisat) im Konzentrationsverhältnis 40:60 bis 5:95 und daß der ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoff zum Isobuten- bzw. Butenoligomerisat im Konzentrationsverhältnis 50:50 bis 100:0 eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von oxidationsstabilisierten reaktiven Kohlenwasserstoffharzen auf der Basis von Cyclopentadien, ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten. Durch die hinreichend gute Oxidationsstabilität, die Einstellbarkeit des Doppelbindungsgehaltes und des Erweichungspunktes sind diese reaktiven Kohlenwasserstoffharze mit und ohne Modifizierung in einer Vielzahl von typischen Einsatzgebieten, wie in der Farb- und Lackindustrie, im Klebstoff- oder Beschichtungssektor, sowie bei der Herstellung polymerer Massen verwendbar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffharzen auf der Basis von ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen (bevorzugt Styren und α -Methylstyren) und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten sind bereits bekannt. So wird in der DE-OS 236 1055 und DE-OS 236 1054 ein Verfahren zur Herstellung von „wasserhellen“ Styren-Copolymerisaten beschrieben, bei dem als Cokomponenten Trimethylpent-1-en bzw. Diisobutengemische oder C_8 -Olefine fungieren. Durch die Comonomerzusammensetzung und die Initiatormenge (BF_3 , BF_3 -Addukte, AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , TiCl_4) sind die Molmasse in den Grenzen von 250 bis 3000 g $\cdot \text{mol}^{-1}$ und damit die Erweichungspunkte und die Härte der Harze variierbar. Die Vorteile derartiger Harze liegen in ihrer geringen Farbigkeit, im thermoplastischen Verhalten und in der günstigen Verfügbarkeit der Rohstoffe, der Nachteil in der eingeschränkten Möglichkeit einer das Anwendungsspektrum der Polymerisate erweiternden chemischen Modifizierung.

Durch das Einfügen von Doppelbindungen in das Polymer durch die Zugabe von Dienen, Trienen und Cyclodienen zur Monomermischung kann dieser Nachteil behoben werden. Dabei werden bevorzugt 1,3-Butadien (GB 1476551, DE-OS 2519084) und β -Pinen (DE-OS 2558016, CH 619242) im Tersystem Vinylaromat/aliphatisches Olefin/Dien (vorrangig Styren/Isobuten/Dien) eingesetzt.

Cyclopentadien (CPD) findet demgegenüber als Comonomer für die Produktion von stark ungesättigten Polymeren auf Grund der bekannt hohen Oxidationsanfälligkeit des auf kationischen Wege erzeugten Polycyclopentadiens bislang kaum Verwendung. Es wird in der Regel durch thermische Behandlung in sein Dimeres übergeführt und als Reinkomponente bzw. als Hauptbestandteil technischer Fraktionen mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren polymerisiert. Im DD-WP 218 106 werden Copolymerisate des Dicyclopentadiens (DCPD) mit Styren und α -Methylstyren und in der DE-OS 2522080 mit C_8 -Olefinen beschrieben, wobei sich die nach der letztgenannten Patentschrift erzeugten Harze nach der Hydrierung durch ihre gute Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen und hervorragende Klebeigenschaften auszeichnen.

Daneben werden Cyclopentadien sowie Di-, Tri- und Tetracyclopentadien, bevorzugt jedoch Dicyclopentadien, allein oder in Kombination mit Codimeren aus CPD und Dienen der C_5 -Fraktion, mit Styren (DE-OS 2163525, DE-OS 2345014) oder z. B. Vinyl- oder Isopropenylphenol-Derivaten (DE-OS 3006001) thermisch z. T. in Anwesenheit radikalischer Initiatoren bei Temperaturen von 470 bis 620 K polymerisiert. Die thermischen Copolymerisate mit Styren werden als weitestgehend oxidationsstabil beschrieben (DE-OS 2163525).

Eine Verminderung der Oxidationsanfälligkeit eingebauter CPD-Einheiten wird auch durch kationische Copolymerisation mit α -Methylstyren erreicht (DD-WP 206 155).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Synthese von ungesättigten modifizierbaren Co- und Terpolymerisaten mit einstellbaren Molmassen, Erweichungspunkten und Doppelbindungsgehalten aus dem verfügbaren und nicht im ausreichenden Maße stoffwirtschaftlich genutzten Cyclopentadien, ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Styren und Inden und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten, die sich für CPD-Polymere durch eine außerordentlich hohe Oxidationsstabilität auszeichnen und in der Farb- und Lackindustrie, sowie im Klebstoff- oder Beschichtungssektor Verwendung finden können und durch ein rationelles, energisch und apparativ wenig aufwendiges Verfahren darstellbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Cyclopentadien ist durch thermische Behandlung durch eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion aus DCPD bzw. DCPD-Konzentraten in ausreichender Menge und Reinheit isolierbar. Ungesättigte aromatische Olefine stehen entweder als Reinkomponenten, wie das technisch bedeutsame Styren, das durch katalytische Dehydrierung aus Ethylbenzen gewonnen wird, oder als Hauptbestandteile von Fraktionen, wie z. B. Inden, das gemeinsam mit Cumaron, einem gleichfalls kationisch polymerisierbaren Monomeren, in der ca. 433 bis 458 K siedenden Teerfraktion vorliegt, zur Verfügung. Butenoligomerisate können nach bekannten Verfahren aus Butenfraktionen gewonnen werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung oxidationsstabilisierter Co- und Terpolymerisate aus Cyclopentadien, Styren und/oder Inden bzw. deren Alkylderivaten und Isobuten- bzw. Butenoligomerisaten mit einstellbaren Molmassen, Erweichungspunkten und Doppelbindungsgehalten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die angeführten Monomerkombinationen mittels Metallhalogenid-LEWIS-Säuren einer kationischen Polymerisation unterworfen werden.

Als Initiatorsysteme werden Alkylaluminiumhalogenide in Verbindung mit Coinitiatoren wie Wasser, Alkoholen oder Alkylhalogeniden, vorzugsweise tert-Butylchlorid, eingesetzt oder Metallhalogenid-LEWIS-Säuren, wie z. B. AlCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ oder andere BF_3 -Addukte, in Verbindung mit Wasser, das als Restwasser bereits im Polymerisationssystem vorliegt bzw. zudosiert wird, verwendet. Die Verwendung der Alkylaluminiumhalogenide R_2AlCl , $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ und RAlCl_2 mit $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 1-4$, vorzugsweise $n = 2$) ist dabei nicht nur wegen der guten Löslichkeit und hohen katalytischen Aktivität, sondern auch wegen der leichten Abtrennbarkeit der Aluminiumrückstände vorzuziehen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird mit Initiatorkonzentrationen von 0,5 bis 5 Mol-% (bezogen auf die Monomerkonzentration) gearbeitet, wobei für die zur Erzielung einer bestimmten Ausbeute benötigte Initiatorkonzentration von der Zusammensetzung und Reinheit des Comonomergemisches und den Polymerisationsbedingungen abhängt. Hohe Isobuten- bzw. Butenoligomerisatanteile erfordern hohe Initiatorkonzentrationen. Das Verhältnis von Initiator- zu Coinitiatorkonzentration ist insbesondere bei Einsatz von Alkylhalogeniden als nichtprotischen Coinitiatoren in einem weiten Bereich variierbar.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird Cyclopentadien eingesetzt, das aus DCPD bzw. aus einer preisgünstigen isoprenfreien DCPD-Fraktion mit einem DCPD-Gehalt ≥ 60 Ma.-% durch eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion gewonnen wird. Als ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe können Styren, Vinyltoluen, Inden und dessen alkylierte Derivate, die entweder als Reinsubstanzen zum Einsatz kommen oder Bestandteile von entsprechenden der Pyrolysebehandlung unterworfenen Erdölfraktionen sind, insbesondere aber Styren und Inden, eingesetzt werden. Als Termonomere finden Isobuten- bzw. Butenoligomerisate, vorzugsweise an Diisobuten (2,4,4-Trimethylpent-1-en, 2,4,4-Trimethylpent-2-en) reiche C_8 -Olefinmischungen, die nach bekannten Verfahren aus Isobuten bzw. der butadienfreien C_4 -Fraktion synthetisierbar sind, Anwendung. Da Isobuten- bzw. Butenoligomerisate in Anwesenheit von Metallhalogenid-LEWIS-Säuren vielfältigen Oligomerisierungs-, Spalt- und Isomerisierungsreaktionen unterliegen, können gleichfalls bei angepaßten Reaktionsbedingungen und einer entsprechenden Reaktionsführung höhere, d. h. C_{12} - oder C_{16} -Isoolefinmischungen, eingesetzt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden inerte Lösungsmittel eingesetzt, z. B. aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise jedoch chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen. Monomere und Lösungsmittel dürfen keine den Initiator desaktivierenden Verunreinigungen in zu hohen Konzentrationen enthalten, d. h. sie müssen bedarfsweise gereinigt bzw. getrocknet werden. Eine inerte Arbeitsweise ist empfehlenswert, jedoch nicht erforderlich.

Die Polymerisationstemperaturen liegen erfindungsgemäß zwischen 200 und 330 K, vorzugsweise jedoch zwischen 250 und 310 K und die Gesamtmonomerkonzentration zwischen 1,0 und 5,0 mol $\cdot \text{l}^{-1}$. Bei hohen Polymerisationstemperaturen, hohen Initiator- und Gesamtmonomerkonzentrationen, insbesondere hohem CPD-Anteil und einem niedrigen Gehalt an allein nicht polymerisationsfähigen Isoolefinen besteht die Gefahr der Verschlechterung der Produkteigenschaften, insbesondere kann es zu Färbungen der Polymerisate und zur Gelbildung kommen.

Das Monomerkonzentrationsverhältnis des Cyclopentadiens, als reaktives Monomer, zum Comonomer Styren oder Inden bzw. zu den Comonomeren soll 40:60 bis 5:95, vorzugsweise jedoch 35:65 bis 20:80 betragen, das Verhältnis Styren bzw. Inden zum Isobuten- bzw. Butenoligomerisat dagegen 50:50 bis 100:0 (CPD/Styren- bzw. CPD/Inden-Copolymere).

Die Polymerisation wird erfindungsgemäß so durchgeführt, daß man den Initiator mit einem Teil des Lösungsmittels vorlegt und die Monomermischung, den Rest des Lösungsmittels und den Coinitiator, soweit er in der Monomermischung löslich ist, nach Einfregulierung der Polymerisationstemperatur zutropft. Insbesondere bei Einsatz eines höheren Isobuten- bzw.

Butenoligomerisates ist es günstig, dieses ganz oder teilweise mit vorzulegen, da es einerseits allein nicht polymerisierbar ist und andererseits durch Reaktion mit der LEWIS-Säure niedere Oligomere gebildet werden können. Die Zugabegeschwindigkeit der Monomermischung muß so eingestellt werden, daß größere Temperaturdifferenzen vermieden werden und gewährleistet wird, daß sich im Verlauf der gesamten Polymerisation ein einheitliches Polymerisat bildet.

Nach der vorgesehenen Polymerisationszeit stoppt man die Reaktion mit einem Gemisch aus Methanol/wäßriger Ammoniaklösung (1:1) ab. Die als Hydroxide ausfallenden Initiatorrückstände werden abfiltriert und das Polymerisat ist 5 bis 8fachen Volumen Methanol gefällt. Lösungsmittel und Restmonomere können auch durch Vakuum- oder Wasserdampfdestillation entfernt werden. Das Polymerisat wird anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 290 bis 320 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die gefällten Polymerisate weisen Molmassen von 950 bis 5500 g · mol⁻¹ und Erweichungspunkte von 340 bis 470 K auf. Die nach WIJS bestimmte Idozahl, die Rückschlüsse auf den Doppelbindungsgehalt zulässt, liegt zwischen 70 und 160.

Die statistischen Co- und Terpolymerisate sind mit Paraffinen und anderen Kohlenwasserstoffharzen verträglich. Sie zeichnen sich gegenüber kationisch hergestellten Polycyclopentadienen durch eine sehr gute Oxidationsstabilität aus, die insbesondere bei Polymerisaten mit hohen Aromatenanteilen anzutreffen ist (Abb. 1), und sind auch nach mehrmonatiger Lagerung an der Luft in technischen Lösungsmitteln löslich. Durch die Terpolymerisation mit Isobuten- und Butenoligomerisaten lassen sich die Molmassen und die Erweichungsprodukte der Polymerisate gut variieren. Durch den Einbau aliphatischer Bestandteile kommt es zur Verringerung der Sprödigkeit und verbesserten Aliphatenlöslichkeit.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren, das auch kontinuierlich betrieben werden kann, erläutern.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem temperierbaren 150 ml Doppelwandglasgefäß mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter legt man die gewählte Menge des Initiators und Coinitiators (30 bzw. 15 mmol · l⁻¹) in zwei Dritteln des Lösungsmittels Methylenchlorid (48 ml) vor, temperiert und tropft innerhalb von 30 min ein CPD/Styren-Monomerengemisch (1 bzw. 2 mol · l⁻¹) in einem Drittel des Lösungsmittels (24 ml) derart zu, daß die Reaktionstemperatur nicht stärker als 2 K von der Thermostattemperatur abweicht. Nach beendeter Monomerzugabe läßt man noch eine Stunde bei der entsprechenden Temperatur nachreagieren. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 bis 4 ml einer Mischung aus Methanol und einer wäßrigen Ammoniaklösung (1:1) abgestoppt und die Initiatorrückstände durch Filtration entfernt. Danach wird die Polymerisationslösung im 5fachen Volumen Methanol gefällt. Das Copolymerisat wird im Vakuumtrockenschrank bei 298 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiele 2-5

Die Polymerisationen werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, jedoch wird eine Termonomermischung, bestehend aus Cyclopentadien, Styren und einem Butenoligomerisat in einem Drittel des vorgesehenen Lösungsmittels zugetropft. In den Anwendungsbeispielen 2 und 5 enthält diese Mischung zusätzlich den Coinitiator tert-Butylchlorid.

Das eingesetzte Butenoligomerisat, bevorzugt bestehend aus C₄-Dimeren, mit einem Siedebereich von 373 bis 393 K muß nicht näher charakterisiert werden. Als mittlere Molmasse wird die von Diisobuten als Berechnungsgrundlage angenommen.

Beispiele 6 und 7

Die Polymerisationen werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, jedoch wird eine Comonomermischung, bestehend aus Cyclopentadien und Inden in einem Drittel des angegebenen Lösungsmittels (Methylenchlorid), das weiterhin den Coinitiator tert-Butylchlorid enthält, zugetropft.

Beispiele 8 bis 10

Die Polymerisationen werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, jedoch wird eine Termonomermischung, bestehend aus Cyclopentadien, Inden und einem Butenoligomerisat in einem Drittel des vorgesehenen Lösungsmittels zugetropft. In den Anwendungsbeispielen 8 und 10 enthält die Monomermischung zusätzlich den Coinitiator tert-Butylchlorid.

Die Polymerisationsbedingungen der Ausführungsbeispiele und die Polymerkenngrößen der erhaltenen Produkte sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.