



(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) **DD 296 939 A5**

5(51) C 08 F 4/602
C 08 F 236/06
C 08 F 216/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F / 343 209 7	(22)	02.08.90	(44)	19.12.91
(71)	BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE				
(72)	Burghardt, Kathrin, Dipl.-Chem.; Gebauer, Ulrich, Dipl.-Chem.; Reiche, Frank, Dipl.-Chem.; Edel, Hans, Dipl.-Chem.; Gehrke, Klaus, Prof. Dr., DE				
(73)	BUNA AG, O - 4212 Schkopau; Universität Greifswald, O - 2200 Greifswald, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von hoch cis-1,4-haltigen Butadien-Vinylether-Copolymeren mit hohen Molmassen				

(55) cis-1,4-Polybutadien; Copolymerisation; Butadien-Vinylether; Butadien; Ziegler-Natta-Katalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-Vinylether-Copolymeren mit einem cis-1,4-Gehalt von mindestens 90% und praxisrelevanten Molmassen. Sie werden durch Polymerisation von Butadien und über 5% Vinylether im Ausgangsmonomergemisch in Gegenwart eines hochaktivierten Ziegler-Natta-Mischkatalysators, bestehend aus einem Nickelsalz einer Carbonsäure, Bortriflorid oder dessen Komplexe und einer aluminiumorganischen Verbindung in einem organischen Lösungsmittel hergestellt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von hoch cis-1,4haltigen Butadien-Vinylether-Copolymeren mit hohen Molmassen durch Copolymerisation von Butadien und Vinylether in einem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20–150°C, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Polymerisation ein Katalysatorsystem bestehend aus
 - a) Nickelverbindung, löslich in inerten Lösungsmitteln,
 - b) Bortriflorid oder dessen Komplexe,
 - c) Organoaluminiumverbindung
 verwendet wird.
2. Verfahren zur Herstellung von hoch cis-1,4haltigen Butadien-Vinylether-Copolymeren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Nickelorganoverbindung im Katalysatorsystem Nickelnaphthenat oder Nickeloctoat, als Bortrifluoridverbindung der Diethyletherkomplex und als aluminiumorganische Verbindung Aluminiumtriethyl verwendet werden und die molaren Verhältnisse der Katalysatorkomponenten vorzugsweise

3 bis 20 Mol $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
 1 bis 20 Mol AlEt_3
 je Mol Nickelverbindung, bei einer Gesamtkatalysatorkonzentration von 0,05 bis 10 mMol Ni/l betragen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-Vinylether-Copolymeren. Das hoch cis-1,4haltige Butadien-Vinylether-Copolymere ist für einen Einsatz in der elastverarbeitenden Industrie geeignet, vorzugsweise für die Reifenproduktion.

Charakteristik des Standes der Technik

Seit der Entstehung der Ziegler-Natta-Katalysatoren Mitte der fünfziger Jahre wurden zahlreiche metallorganische Mischkatalysatorsysteme für die Herstellung von cis-1,4-Polybutadienkautschuk zur industriellen Anwendung gebracht. Größere Bedeutung hat unter anderen die hocheffektive Katalysatorkombination Nickelkarboxylat/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ / AlR_3 (DD-PS 61 351) erlangt. Obwohl der nach diesem Verfahren hergestellte Synthesekautschuk auf Grund seines „all round“ Eigenschaftsverhaltens in der elastverarbeitenden Industrie ein breites Einsatzgebiet besitzt, hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen zur Modifizierung durch den Einbau von Comonomeren gefehlt (Isopren DD-PS 107 295, Styren GB 107 160). Jedoch erniedrigt sich bei Anwendung von Ziegler-Natta-Mischkatalysatoren durch die Dosierung eines zweiten Monomeren immer die Polymerisationsgeschwindigkeit (Raum-Zeit-Ausbeute) oder die Stereoregularität (cis-1,4-Gehalt) oder das Molekulargewicht des modifizierten cis-1,4-Polybutadiens (John Boor jr., Ziegler-Natta-Catalysts and Polymerisations, Academic Press New York 1979; französische PS 1477 435; GB 1077 160; Japan PS 7410656).

Im japanischen Patent 72-42985 wird die Copolymerisation von Butadien und Vinylisobutylether mit Hilfe von Cobalt-Dien-Komplexen geschützt. Die DD-PS 52817 beschreibt die Nutzung von Mischkatalysatoren auf der Basis von Nickel-Phosphor-Verbindung/Übergangsmetallverbindung und Lewisäuren. Bei beiden Verfahren werden jedoch Polymerisationszeiten von über 15 Stunden zum Erreichen eines akzeptablen Umsatzes benötigt und der cis-1,4-Gehalt liegt mit 80% unter dem für das Nickel/Bor/Aluminium-System üblichen.

Laut US-Patent 3458488 läßt sich ein für die Anwendung als Reifenkautschuk gut geeignetes Butadien-i-Butylvinylether-Copolymer mit mindestens 90% cis-1,4-Gehalt mit einem nickelhaltigen Ziegler-Natta-Mischkatalysator herstellen. Er besteht aus Nickel- oder Cobaltkomplexen mit alkylierten Hydroxy- oder thioaromatischen Organolithiumverbindungen. Das Patent beschreibt jedoch nur die Anwendung von aromatischen Nickelkomplexen als Übergangsmetallkomponente, die Bildung des Mischkatalysators erfolgt nur mit lithiumorganischen Verbindungen. Obwohl mit diesem System akzeptable cis-1,4-Gehalte erreicht werden können, erreicht die Polymerisationsaktivität erst nach 10 Stunden eine praxisrelevante Größe mit 93%. Weiterhin ist bei Anwendung dieses Katalysatorsystems lediglich ein Polymeres mit begrenzter Molmasse synthetisierbar, da die erreichten Grenzviskositäten den Wert von 2,5 nicht überschreiten. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist, daß in der Regel bislang nur Vinylethergehalte unter 5% erreichbar waren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung eines hoch cis-1,4haltigen Butadien-Vinylether-Copolymeren mit hohen Molmassen und anwendungstechnischen Eigenschaften, die einen Einsatz in der elastverarbeitenden Industrie rechtfertigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Butadien-Vinylether-Copolymeren mit technisch relevanten Molmassen durch Veränderung des Katalysatorsystems zu entwickeln, die trotz eines Vinylethergehaltes in Copolymeren von über 5% durch einen hohen cis-1,4-Gehalt im Butadienteil von mindestens 90% gekennzeichnet sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Copolymerisation von Butadien und Vinylether bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C in einem für die Polymerisation inerten Lösungsmittel unter Inertbedingungen mit einem Katalysatorsystem, bestehend aus

1. einer Nickelverbindung löslich in inerten Lösungsmitteln
 2. Bortriflorid oder dessen Komplexe
 3. eine Organoaluminiumverbindung
- gelöst.

Repräsentative Nickelverbindungen sind Salze organischer Säuren, wie z. B. Naphthenat, Octoat, aber auch Acetat sowie Komplexverbindungen, wie z. B. Nickelacetylacetonat. Einsetzbare Komplexe des BF_3 sind vor allem das Diethyletherat, aber auch Phenole und Alkohole sind als Komplexbildner benutzbar.

Geeignete Organoaluminiumverbindungen sind Aluminiumtrialkyle, bevorzugt das Aluminiumtriethyl.

Repräsentative molare Verhältnisse der Katalysatorkomponenten sind

3 bis 20 Mol BF_3

1 bis 20 Mol AlR_3

je Mol Nickelverbindung.

Die Gesamtkatalysatorkonzentration, ausgedrückt in mMol Ni/l, sollte im Bereich von 0,05 bis 10 mMol/l liegen. Das molare Ausgangsmonomerverhältnis des Butadiens und der Vinylether für die Copolymerisation ist 0,99 zu 0,01 bis 0,001 bis 0,99, bevorzugt für die Anwendung als Reifenkautschuk sind jedoch Butadiengehalte von 0,99 zu 0,01 bis 0,5 zu 0,5.

Die Gesamtmonomerkonzentration beträgt 0,1 bis 2 Mol/l. Geeignete inerte Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Toluol.

Einzusetzende Vinylether sind aliphatische und aromatische Vinylether, bevorzugt Isobutylvinylether, Methylvinylether und n-Butylvinylether. Mit diesem Katalysator sind Copolymere verschiedener Typen herstellbar z. B. statistische Block- und Propfocopolymere.

Es sind somit Polymere herstellbar, die trotz des hohen Vinylethergehaltes im Copolymeren (> 5%) einen cis-Anteil von mindestens 90% aufweisen und bei praxisrelevanten Molmassewerten gute elastische Eigenschaften aufweisen.

Die Beendigung der Polymerisation und die Aufarbeitung des Polymeren geschehen in bekannter Weise. Die Mikrostruktur und der Vinylethergehalt werden ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Ausführungsbeispiele

In 60 ml ketyliertem Toluol werden unter Argonatmosphäre 0,283 mMol Nickel-2-ethylhexanoat, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Aluminiumtriethyl in einem molaren Verhältnis 1:7,25:6,38 60 Minuten bei 60°C vorformiert. Anschließend werden 100 ml ketyliertes Toluol und danach 0,065 Mol Butadien und 0,065 Mol Vinylisobutylether gleichzeitig dosiert. Nach einer Polymerisationszeit von 30 Minuten bei einer Temperatur von 60°C wird die Reaktion durch die Zugabe von 10 Mol 2,5%iger methanolischer HCl unterbrochen und das Polymere durch die Dosierung von 10 ml 5%iger toluenischer Lösung des 2,6-Di-tertiärbutyl-p-kresol stabilisiert, getrocknet und seine anwendungstechnischen Eigenschaften ausgetestet.

	Polybutadien	Butadien/ Vinyliso- buthylether- copolymer	Butadien/ n-Butylvinyl- ethercopolymer
M_v	409 000 (g/mol)	541 000	644 000
M_n	64 000 (g/mol)	128 000	151 000
()	2,5 (dl/g)	4,30	4,85
cis-1,4-Gehalt	95 (%)	95	95
M_{L1+4}	45	52	30
$M_H - M_L$	3	29,5	26,2
Festigkeit	165 (kp/cm ²)	122	126
Dehnung	600 (%)	465	455
Modul	61 (kp/cm ²)	67	73
Elastizität	52 (%)	49	47
Härte	60 (Shore A)	51	50
Umsatz nach 30 min	60 (%)	86	39