



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 36 698 T2** 2008.04.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 994 128 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 36 698.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 119 989.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 136/06** (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

172305 14.10.1998 US

(73) Patentinhaber:

Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Luo, Steven, Akron, Ohio 44313, US

(54) Bezeichnung: **Verfahren und eisenhaltiger Katalysator für die Herstellung von syndiotactischem 1,2-Polybutadien**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung, welche (a) eine eisenhaltige Verbindung, (b) ein Dihydrocarbylhydrogenphosphit und (c) eine aluminiumorganische Verbindung umfasst, und ihre Verwendung zur Polymerisation von 1,3-Butadien zu syndiotaktischem 1,2-Polybutadien. Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ein thermoplastisches Harz, das aufgrund seiner Restunsättigung mit herkömmlichen Kautschuken zusammenhärtbar ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ein thermoplastisches Harz, das eine stereoreguläre Struktur aufweist, in der die Vinylgruppen als Seitenketten alternierend auf entgegengesetzten Seiten in Bezug auf die Polymerhauptkette, die aus Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besteht, angeordnet sind. Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ein einzigartiges Material, das die Eigenschaften von Kunststoffen und Kautschuken kombiniert. Demgemäß hat syndiotaktisches 1,2-Polybutadien viele Verwendungen. Zum Beispiel können Filme, Fasern und Formkörper unter Verwendung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien hergestellt werden. Es kann auch mit Kautschuken vermischt und danach zusammengehärtet werden.

[0003] Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien kann durch Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation hergestellt werden. Das syndiotaktische 1,2-Polybutadien aus Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation weist typischerweise eine Schmelztemperatur auf, die im Bereich von 195°C bis 215°C liegt. Aus Gründen der Verarbeitbarkeit ist es jedoch im Allgemeinen für syndiotaktisches 1,2-Polybutadien wünschenswert, dass es eine Schmelztemperatur von weniger als 195°C aufweist, um es für die praktische Verwendung geeignet zu machen.

[0004] Zahlreiche Übergangsmetallkatalysatorsysteme auf Grundlage von Kobalt, Titan, Vanadium, Chrom und Molybdän sind im Stand der Technik zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien beschrieben (siehe z.B. L. Porri und A. Giarrusso in Comprehensive Polymer Science, herausgegeben von G. C. Eastmond; A. Ledwith, S. Russo und P. Sigwalt, Pergamon Press: Oxford, 1989, Band 4, Seite 53). Jedoch besitzt die Mehrheit dieser Katalysatorsysteme keine praktische Anwendbarkeit, da sie eine niedrige katalytische Aktivität oder eine schlechte Stereoselektivität aufweisen und in einigen Fällen Polymere mit niedrigem Molekulargewicht oder vernetzte Polymere erzeugen, die für die kommerzielle Anwendung ungeeignet sind.

[0005] Die folgenden Katalysatorsysteme auf Kobaltbasis sind sehr gut für die Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien im gewerblichen Maßstab bekannt: (1) Kobaltbis(acetylacetonat)/Triethylaluminium/Wasser/Triphenylphosphin (US-Patente Nrn. 3,498,963 und 4,182,813; Jap. Kokoku 44-32426, übertragen an die Japan Synthetic Rubber Co. Ltd.) und (2) Kobalttris(acetylacetonat)/Triethylaluminium/Kohlenstoffdisulfid (US-Patent Nr. 3,778,424; Jap. Kokoku 72-19,892, 81-18,127, 74-17,666 und 74-17,667; Jap. Kokai 81-88,408, 81-88,409, 81-88,410, 75-59,480, 75-121,380 und 75-121,379, übertragen an die Ube Industries Ltd.). Diese zwei Katalysatorsysteme haben auch erhebliche Nachteile.

[0006] Das Kobaltbis(acetylacetonat)/Triethylaluminium/Wasser/Triphenyl-System liefert syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einer sehr niedrigen Kristallinität. Überdies entwickelt dieses Katalysatorsystem eine ausreichende katalytische Aktivität nur in halogenierten Kohlenwasserstofflösungsmitteln als Polymerisationsmedium und halogenierte Lösungsmittel bringen Toxizitätsprobleme mit sich.

[0007] Das Kobalttris(acetylacetonat)/Triethylaluminium/Kohlenstoffdisulfid-System verwendet Kohlenstoffdisulfid als eine der Katalysatorkomponenten. Aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit, seines üblen Geruchs, seines niedrigen Flammpunkts sowie seiner Toxizität ist Kohlenstoffdisulfid in seiner Verwendung höchst schwierig und gefährlich und fordert teure Sicherheitsmaßnahmen, um zu verhindern, dass selbst minimale Mengen in die Atmosphäre entweichen. Des Weiteren hat das syndiotaktische 1,2-Polybutadien, das mit diesem Katalysatorsystem hergestellt wird, eine sehr hohe Schmelztemperatur innerhalb des Bereichs von 200–210°C, die es schwierig macht, das Polymer zu bearbeiten. Obwohl die Schmelztemperatur des syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens durch die Verwendung eines Katalysatormodifizierungsmittels als vierte Katalysatorkomponente reduziert werden kann, hat das Vorhandensein eines solchen Katalysatormodifizierungsmittels auch einen nachteiligen Effekt auf die Katalysatoraktivität und die Polymerausbeuten. Demgemäß sind für die industrielle Verwendung der zwei vorher erwähnten Katalysatorsysteme des Stands der Technik auf Kobaltbasis viele Beschränkungen erforderlich.

[0008] Koordinationskatalysatorsysteme aus eisenhaltigen Verbindungen wie Eisen(III)acetylacetonat/Triethylaluminium sind im Stand der Technik seit langem bekannt, jedoch haben sie eine sehr niedrige katalytische Aktivität und eine schlechte Stereoselektivität für die Polymerisation von 1,3-Butadien und führen manchmal zu Oligomeren, flüssigen Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht oder vernetzten Polymeren. Deshalb haben diese Katalysatorsysteme des Stands der Technik auf Eisenbasis keine industrielle Anwendbarkeit.

[0009] Die JP 45 011 154 B beschreibt die Herstellung von 1,2-Polybutadien durch Behandlung von Butadienmonomer mit einem Mischkatalysator aus wasserfreiem FeCl_3 , $(\text{RO})_3\text{P}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Allyl), organischen Aluminiumverbindungen und 0–3 Mol (in Bezug auf FeCl_3) Alkoholen.

[0010] Die US 3 419 505 A beschreibt die Herstellung homogener Eisen-Koordinationskatalysatoren durch die Wechselwirkung einer in Kohlenwasserstoffen löslichen Eisen(III)-Verbindung, einer Aluminiumalkylverbindung und einem Phosphorester mit mindestens einer Phosphinwasserstoffgruppe. Dieser Katalysator wird für die Homopolymerisation von 1,2-Alkylenoxiden und konjugierten Dienen und für die Interpolymerisation von konjugierten Dienen mit α -Olefinen, α -ungesättigten Nitrilen oder Alkylenoxiden verwendet.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen und Syndiotaktizitäten ohne die oben erwähnten Nachteile des Stands der Technik bereitzustellen.

[0012] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur effizienten Herstellung des vorher erwähnten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens bereitzustellen.

[0013] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine vielseitig anwendbare und kostengünstige Katalysatorzusammensetzung bereitzustellen, die eine hohe katalytische Aktivität und Stereoselektivität zur Verwendung bei der Herstellung des vorher erwähnten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens aufweist.

[0014] Es wurde gefunden, dass die Polymerisation von 1,3-Butadien durch die Verwendung einer speziellen auf Eisen basierenden Katalysatorölszusammensetzung in der Lage ist, das angestrebte syndiotaktische 1,2-Polybutadien effizient herzustellen.

[0015] Speziell stellt die vorliegende Erfindung eine Katalysatorzusammensetzung bereit, die durch ein Verfahren hergestellt wird, umfassend die Stufe der Kombination: (a) einer eisenhaltigen Verbindung; (b) eines Dihydrocarbylhydrogenphosphits und (c) einer aluminiumorganischen Verbindung, worin die eisenhaltige Verbindung eine Oxidationsstufe von 0, +2 oder +4 aufweist.

[0016] Die vorliegende Erfindung stellt weiter ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien bereit, wobei das Verfahren die Stufen der Polymerisation eines 1,3-Butadienmonomers in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung umfasst, wobei die Katalysatorzusammensetzung hergestellt wird durch Kombination: (a) einer eisenhaltigen Verbindung; (b) eines Dihydrocarbylhydrogenphosphits und (c) einer aluminiumorganischen Verbindung, wobei die Katalysatorzusammensetzung 0,02 bis 1,0 mmol der eisenhaltigen Verbindung pro 100 g Monomer enthält.

[0017] Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Katalysatorzusammensetzung werden zahlreiche deutliche und in hohem Maße günstige Vorteile realisiert. Zum Beispiel kann unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der Katalysatorzusammensetzung syndiotaktisches 1,2-Polybutadien in hohen Ausbeuten mit niedrigen Katalysatorgehalten nach relativ kurzen Polymerisationszeiten hergestellt werden. Überdies und noch wichtiger werden, da die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung das hochflüchtige, toxische und entflammbare Kohlenstoffdisulfid nicht enthält, das typischerweise in einigen Katalysatorsystemen des Stands der Technik verwendet wird, die Toxizität, der unangenehme Geruch und die Gefahren und Kosten, die die Verwendung von Kohlenstoffdisulfid mit sich bringt, eliminiert. Des Weiteren zeigt die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung eine hohe katalytische Aktivität in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln, einschließlich nicht halogener Lösungsmittel wie aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, die unter Gesichtspunkten bevorzugt sind. Zusätzlich basiert die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung auf Eisen, und Eisenverbindungen sind im Allgemeinen stabil, nicht toxisch, günstig und leicht verfügbar. Ferner ist die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung vielseitig einsetzbar und in der Lage, syndiotaktisches 1,2-Polybutadien mit einem breiten Bereich an Schmelztemperaturen ohne die Notwendigkeit der Verwendung eines Katalysatormodifizierungsmittels als vierte Katalysatorkompo-

nente herzustellen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0018] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung umfasst die folgenden Komponenten: (a) eine eisenhaltige Verbindung, (b) ein Dihydrocarbylhydrogenphosphit und (c) eine aluminiumorganische Verbindung.

[0019] Als Komponente (a) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung können zahlreiche eisenhaltige Verbindungen verwendet werden. Es ist im Allgemeinen vorteilhaft, eisenhaltige Verbindungen zu verwenden, die in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel löslich sind, wie in aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Dessen ungeachtet können jedoch unlösliche eisenhaltige Verbindungen einfach in dem Polymerisationsmedium suspendiert werden, um die katalytisch aktive Spezies zu bilden. Deshalb unterliegen die eisenhaltigen Verbindungen keinerlei Beschränkungen hinsichtlich ihrer Löslichkeit.

[0020] Das Eisen in der eisenhaltigen Verbindung, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet wird (d.h. in dem Umfang wie die Katalysatorzusammensetzung als solche beansprucht wird), weist eine Oxidationsstufe von 0, +2 oder +4 auf.

[0021] Das Eisen in den eisenhaltigen Verbindungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, kann in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen und diese schließen die Oxidationsstufen 0, +2, +3 und +4 ein, ohne darauf beschränkt zu sein. Es ist bevorzugt, zweiwertige Eisenverbindungen (auch Fe(II)-Verbindungen genannt), worin das Eisen in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, und dreiwertige Eisenverbindungen (auch Fe(III)-Verbindungen genannt), worin Eisen in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, zu verwenden. Geeignete Typen eisenhaltiger Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, schließen Eisencarboxylate, Eisen- β -diketonate, Eisenalkoxide oder -aryloxide, Eisenhalogenide, Eisenpseudohalogenide und eisenorganische Verbindungen ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0022] Einige spezielle Beispiele für geeignete Eisencarboxylate schließen Eisen(II)formiat, Eisen(III)formiat, Eisen(II)acetat, Eisen(III)acetat, Eisen(II)acrylat, Eisen(III)acrylat, Eisen(II)methacrylat, Eisen(III)methacrylat, Eisen(II)valerat, Eisen(III)valerat, Eisen(II)gluconat, Eisen(III)gluconat, Eisen(II)citrat, Eisen(III)citrat, Eisen(II)fumarat, Eisen(III)fumarat, Eisen(II)lactat, Eisen(III)lactat, Eisen(II)maleat, Eisen(III)maleat, Eisen(II)oxalat, Eisen(III)oxalat, Eisen(II)-2-ethylhexanoat, Eisen(III)-2-ethylhexanoat, Eisen(II)neodecanoat, Eisen(III)neodecanoat, Eisen(II)naphthenat, Eisen(III)naphthenat, Eisen(II)stearat, Eisen(III)stearat, Eisen(II)oleat, Eisen(III)oleat, Eisen(II)benzoat, Eisen(III)benzoat, Eisen(II)picolinat und Eisen(III)picolinat ein.

[0023] Einige spezielle Beispiele für geeignete Eisen- β -diketonate schließen Eisen(II)acetylacetonat, Eisen(III)acetylacetonat, Eisen(II)trifluoracetylacetonat, Eisen(III)trifluoracetylacetonat, Eisen(II)hexafluoracetylacetonat, Eisen(III)hexafluoracetylacetonat, Eisen(II)benzoylacetonat, Eisen(III)benzoylacetonat, Eisen(II)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat und Eisen(III)-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat ein.

[0024] Einige spezielle Beispiele für geeignete Alkoxide oder Aryloxide schließen Eisen(II)methoxid, Eisen(III)methoxid, Eisen(II)ethoxid, Eisen(III)ethoxid, Eisen(II)isopropoxid, Eisen(III)isopropoxid, Eisen(II)-2-ethylhexoxid, Eisen(III)-2-ethylhexoxid, Eisen(II)phenoxid, Eisen(III)phenoxid, Eisen(II)nonylphenoxid, Eisen(III)nonylphenoxid, Eisen(II)naphthoxid und Eisen(III)naphthoxid ein.

[0025] Einige spezielle Beispiele für geeignete Eisenhalogenide schließen Eisen(II)fluorid, Eisen(III)fluorid, Eisen(II)chlorid, Eisen(III)chlorid, Eisen(II)bromid, Eisen(III)bromid und Eisen(II)jodid ein.

[0026] Einige Beispiele für geeignete Eisenpseudohalogenide schließen Eisen(II)cyanid, Eisen(III)cyanid, Eisen(II)cyanat, Eisen(III)cyanat, Eisen(II)thiocyanat, Eisen(III)thiocyanat, Eisen(II)azid, Eisen(III)azid und Eisen(III)ferrocyanid (auch Preußisch Blau genannt) ein.

[0027] So wie er hierin verwendet wird, bezieht sich der Begriff „eisenorganische Verbindung“ auf jede Eisenverbindung, die mindestens eine kovalente Eisen-Kohlenstoff-Bindung enthält. Einige spezielle Beispiele für geeignete eisenorganische Verbindungen schließen Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) (auch Ferrocen genannt), Bis(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (auch Decamethylferrocen genannt), Bis(pentadienyl)eisen(II), Bis(2,4-dimethylpentadienyl)eisen(II), Bis(allyl)dicarbonyleisen(II), (Cyclopentadienyl)(pentadienyl)eisen(II), Tetra(1-norbornyl)eisen(IV), (Trimethylenmethan)tricarbonyleisen(II), Bis(butadien)carbonyleisen(II), (Butadi-

en)tricarbonyleisen(O) und Bis(cyclooctatetraen)eisen(O) ein.

[0028] Die Komponente (b) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung ist ein Dihydrocarbylhydrogenphosphit der folgenden automeren Keto-Enol-Strukturen:



worin R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, Kohlenwasserstoffradikale bzw. Hydrocarbylradikale sind, die aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Allylgruppen, ausgewählt sind, wobei jede Gruppe vorzugsweise 1 oder die entsprechende minimale Anzahl an Kohlenstoffatomen (oft 3 oder 6) zur Bildung einer solchen Gruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält. Das Dihydrocarbylhydrogenphosphit liegt hauptsächlich als Ketotautomer (links gezeigt) vor, wobei das Enoltautomer (rechts gezeigt) die untergeordnete Spezies ist. Jedes der beiden Tautomere oder Gemische daraus können als Komponente (b) der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden. Die Gleichgewichtskonstante für das oben erwähnte tautomere Gleichgewicht hängt von Faktoren wie der Temperatur, den Typen der Gruppen R^1 und R^2 , dem Lösungsmitteltyp ab. Beide Tautomere können in dimeren, trimeren oder oligomeren Formen durch Wasserstoffbindung assoziiert werden.

[0029] Einige repräsentative Beispiele für geeignete Dihydrocarbylhydrogenphosphite sind Dimethylhydrogenphosphit, Diethylhydrogenphosphit, Dibutylhydrogenphosphit, Dihexylhydrogenphosphit, Dioctylhydrogenphosphit, Didecylhydrogenphosphit, Didodecylhydrogenphosphit, Dioctadecylhydrogenphosphit, Bis(2,2,2-trifluorethyl)hydrogenphosphit, Diisopropylhydrogenphosphit, Bis(3,3-dimethyl-2-butyl)hydrogenphosphit, Bis(2,4-dimethyl-3-pentyl)hydrogenphosphit, Di-*t*-butylhydrogenphosphit, Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit, Dineopentylhydrogenphosphit, Bis(cyclopropylmethyl)hydrogenphosphit, Bis(cyclobutylmethyl)hydrogenphosphit, Bis(cyclopentylmethyl)hydrogenphosphit, Bis(cyclohexylmethyl)hydrogenphosphit, Dicyclobutylhydrogenphosphit, Dicyclopentylhydrogenphosphit, Dicyclohexylhydrogenphosphit, Dimethylhydrogenphosphit, Diphenylhydrogenphosphit, Dinaphthylhydrogenphosphit, Dibenzylhydrogenphosphit, Bis(1-naphthylmethyl)hydrogenphosphit, Diallylhydrogenphosphit, Dimethallylhydrogenphosphit, Dicrotylhydrogenphosphit, Ethylbutylhydrogenphosphit, Methylhexylhydrogenphosphit, Methylneopentylhydrogenphosphit, Methylphenylhydrogenphosphit, Methylneopentylhydrogenphosphit, Methylphenylhydrogenphosphit, Methylcyclohexylhydrogenphosphit und Methylbenzylhydrogenphosphit. Gemische der oben genannten Dihydrocarbylhydrogenphosphite können ebenfalls verwendet werden.

[0030] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung umfasst weiterhin eine aluminiumorganische Verbindung als Komponente (c). So wie er hierin verwendet wird, bezieht sich der Begriff „aluminiumorganische Verbindung“ auf jede Aluminiumverbindung, die mindestens eine kovalente Aluminium-Kohlenstoff-Bindung enthält. Es ist im Allgemeinen vorteilhaft, aluminiumorganische Verbindungen zu verwenden, die in dem Kohlenwasserstoffpolymerisationsmedium löslich sind. Eine bevorzugte Klasse von aluminiumorganischen Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, weisen die allgemeine Formel $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ ($n = 1, 2$, oder 3) auf, worin R mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung jeweils für ein Hydrocarbylradikal, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Allylgruppen, steht, und vorzugsweise 1 oder die entsprechende minimale Anzahl an Kohlenstoffatomen (oft 3 oder 6) zur Bildung einer solchen Gruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, enthält, und X jeweils mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung Wasserstoff, Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom oder eine Alkoxid- oder Aryloxidgruppe mit 1 oder 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist. So schließen geeignete Typen aluminiumorganischer Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, Trihydrocarbylaluminium, Dihydrocarbylaluminiumhydrid, Hydrocarbylaluminiumdihydrid, Dihydrocarbylaluminiumhalogenid, Hydrocarbylaluminiumdihalogenid, Dihydrocarbylaluminiumalkoxid, Hydrocarbylaluminiumdialkoxid, Dihydrocarbylaluminiumaryloxid, Hydrocarbylaluminiumdiaryloxid und dergleichen und Gemische davon ein. Die Trihydrocarbylaluminiumverbindungen sind im Allgemeinen bevorzugt.

[0031] Einige spezielle Beispiele für geeignete aluminiumorganische Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung verwendet werden können, schließen Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-*n*-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-*n*-hexylaluminium, Tri-*n*-octylaluminium, Tricyclohexylaluminium, Triphenylaluminium, Tri-*p*-tolylaluminium, Tribenzylaluminium, Diethylphenylaluminium, Diethyl-*p*-tolylaluminium, Diethylbenzylaluminium, Ethyldiphenylaluminium, Ethyldi-*p*-tolylaluminium, Ethyldibenzylaluminium, Diethylaluminiumhydrid, Di-*n*-propylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminium-

umhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Di-n-octylaluminiumhydrid, Diphenylaluminiumhydrid, Di-p-tolylaluminiumhydrid, Dibenzylaluminiumhydrid, Phenylethylaluminiumhydrid, Phenyl-n-propylaluminiumhydrid, Phenylisopropylaluminiumhydrid, Phenyl-n-butylaluminiumhydrid, Phenylisobutylaluminiumhydrid, Phenyl-n-octylaluminiumhydrid, p-Tolylethylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-propylaluminiumhydrid, p-Tolylisopropylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-butylaluminiumhydrid, p-Tolylisobutylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-octylaluminiumhydrid, Benzylethylaluminiumhydrid, Benzyl-n-propylaluminiumhydrid, Benzyl isopropylaluminiumhydrid, Benzyl-n-butylaluminiumhydrid, Benzylisobutylaluminiumhydrid und Benzyl-n-octylaluminiumhydrid, Ethylaluminiumdihydrid, n-Propylaluminiumdihydrid, Isopropylaluminiumdihydrid, n-Butylaluminiumdihydrid, Isobutylaluminiumdihydrid, n-Octylaluminiumdihydrid, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumbromid, Diethylaluminiumbromid, Dimethylaluminiumfluorid, Diethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdibromid, Ethylaluminiumdibromid, Methylaluminiumdifluorid, Ethylaluminiumdifluorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Isobutylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiummethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Dimethylaluminiumphenoxid, Diethylaluminiumphenoxid, Diisobutylaluminiumphenoxid, Methylaluminiumdimethoxid, Ethylaluminiumdimethoxid, Isobutylaluminiumdimethoxid, Methylaluminiumdiethoxid, Ethylaluminiumdiethoxid, Isobutylaluminiumdiethoxid, Methylaluminiumdiphenoxid, Ethylaluminiumdiphenoxid, Isobutylaluminiumdiphenoxid und Gemische davon ein.

[0032] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung enthält die oben beschriebenen drei Komponenten (a), (b) und (c) als Hauptkomponenten. Zusätzlich zu den drei Katalysatorkomponenten (a), (b) und (c) können andere Katalysatorkomponenten wie andere metallorganische Verbindungen, die im Stand der Technik bekannt sind, zugesetzt werden, falls erforderlich.

[0033] Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung weist eine sehr hohe katalytische Aktivität über einen breiten Bereich von Katalysatorgesamtkonzentrationen und Katalysatorkomponentenverhältnissen auf. Die drei Katalysatorkomponenten (a), (b) und (c) Wechselwirken anscheinend unter Bildung der aktiven Katalysatorspezies. Demgemäß hängt die optimale Konzentration für jede einzelne Katalysatorkomponente von den Konzentrationen der zwei anderen Katalysatorkomponenten ab. Während die Polymerisation über einen breiten Bereich von Katalysatorkonzentrationen und Katalysatorkomponentenverhältnissen durchgeführt werden kann, werden die Polymere mit den am meisten wünschenswerten Eigenschaften innerhalb eines engen Bereichs von Katalysatorkonzentrationen und Katalysatorkomponentenverhältnissen erhalten.

[0034] Das Molverhältnis von Dihydrocarbylhydrogenphosphit zu der eisenhaltigen Verbindung (P/Fe) in der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung kann variiert werden von 0,5:1 bis 50:1 mit einem bevorzugteren Bereich von 1:1 bis 25:1 und einem am meisten bevorzugten Bereich von 2:1 bis 10:1. Das Molverhältnis der aluminiumorganischen Verbindung zu der eisenhaltigen Verbindung (Al/Fe) kann von 1:1 bis 100:1 variiert werden. Ein bevorzugterer Bereich des Al/Fe-Molverhältnisses liegt von etwa 3:1 bis etwa 50:1 und ein am meisten bevorzugter Bereich von 5:1 bis 20:1.

[0035] Die Gesamtkatalysatorkonzentration in der Polymerisationsmasse hängt von solchen Faktoren wie die Reinheit der Komponenten, der Polymerisationsgeschwindigkeit und der gewünschten Umsetzung, der Polymerisationstemperatur, ab.

[0036] Die Menge der eingesetzten eisenhaltigen Verbindung kann von 0,02 bis 1,0 mmol pro 100 g 1,3-Butadien variiert werden und ein bevorzugterer Bereich ist 0,05 bis 0,5 mmol pro 100 g 1,3-Butadien. Einige spezielle Gesamtkatalysatorkonzentrationen und Katalysatorkomponentenverhältnisse, die Polymere mit gewünschten Eigenschaften ergeben, werden in den Beispielen erläutert, die angegeben sind, um die erfindungsgemäße Lehre zu erläutern.

[0037] Die drei Katalysatorkomponenten dieser Erfindung können in das Polymerisationssystem auf einige verschiedene Wege eingebracht werden. So kann der Katalysator in situ gebildet werden, indem die drei Katalysatorkomponenten dem Monomer/Lösungsmittelgemisch entweder stufenweise oder simultan zugesetzt werden; die Reihenfolge, in der die Komponenten stufenweise zugegeben werden, ist nicht kritisch, aber die Komponenten werden vorzugsweise in der Folge eisenhaltige Verbindung, Dihydrocarbylhydrogenphosphit und schließlich aluminiumorganische Verbindung zugegeben.

[0038] Alternativ können die drei Katalysatorkomponenten auch außerhalb des Polymerisationssystems bei einer geeigneten Temperatur (z.B. von -20°C bis 80°C) vorgemischt und das resultierende Gemisch anschließend dem Polymerisationssystem zugegeben werden. Zusätzlich kann der Katalysator auch vorab hergestellt

werden, das heißt die drei Katalysatorkomponenten werden in Gegenwart einer kleinen Menge an 1,3-Butadien-Monomeren bei einer geeigneten Temperatur (z.B. von -20°C bis 80°C) vorgemischt, bevor die Zugabe des Hauptbestandteils des Monomer/Lösungsmittel-Gemischs, das polymerisiert werden soll, erfolgt. Die Menge an 1,3-Butadienmonomer, die für die Katalysatorvorabherstellung verwendet wird, kann von 1 bis 500 mol pro mol eisenhaltiger Verbindung reichen und beträgt vorzugsweise 4 bis 50 mol pro mol der eisenhaltigen Verbindung. Zusätzlich können die drei Katalysatorkomponenten in das Polymerisationssystem unter Verwendung eines zweistufigen Verfahrens eingebracht werden. Dieses Verfahren beinhaltet die zunächst erfolgende Umsetzung der eisenhaltigen Verbindung mit der aluminiumorganischen Verbindung in Gegenwart einer kleinen Menge – wie oben angegeben – von 1,3-Butadienmonomeren bei einer geeigneten Temperatur (von -20°C bis 80°C). Das resultierende Reaktionsgemisch und die Dihydrocarbylhydrogenphosphit-Verbindung werden anschließend dem Hauptbestandteil des Monomer/Lösungsmittel-Gemisches entweder stufenweise oder simultan zugegeben. Ferner kann ein alternatives zweistufiges Verfahren angewendet werden. Dieses beinhaltet die zunächst erfolgende Umsetzung der eisenhaltigen Verbindung mit dem Dihydrocarbylhydrogenphosphit bei einer geeigneten Temperatur (z.B. von -20°C bis 80°C) zur Herstellung eines Eisenkomplexes und die anschließende Zugabe des resultierenden Eisenkomplexes und der aluminiumorganischen Verbindung zu dem Monomer/Lösungsmittel-Gemisch entweder stufenweise oder simultan.

[0039] Wenn eine Lösung einer Katalysatorkomponente außerhalb des Polymerisationssystems hergestellt wird, kann das für die Katalysatorkomponentenlösung verwendbare Lösungsmittel aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und Gemischen von zweien oder mehreren der oben genannten Kohlenwasserstoffe ausgewählt werden. Vorzugsweise besteht das organische Lösungsmittel aus Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Heptan und/oder Cyclohexan.

[0040] Wie oben beschrieben, zeigt die Katalysatorzusammensetzung auf Eisenbasis gemäß der vorliegenden Erfindung, die die drei Katalysatorkomponenten (a), (b) und (c) enthält, eine sehr hohe katalytische Aktivität für die Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien. Somit stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien durch Verwendung der oben beschriebenen Katalysatorzusammensetzung auf Eisenbasis bereit.

[0041] Die Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird durchgeführt, indem 1,3-Butadienmonomer in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung auf Eisenbasis, welche die vorgenannten drei Katalysatorkomponenten umfasst, polymerisiert wird. Wie oben beschrieben, sind eine Reihe von Verfahren verfügbar, um die drei Komponenten der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung mit den 1,3-Butadienmonomeren in Kontakt zu bringen.

[0042] Die Polymerisation von 1,3-Butadienmonomer kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mittels Massenpolymerisation durchgeführt werden, worin keine Lösungsmittel verwendet werden. Eine solche Massenpolymerisation kann entweder in einer kondensierten flüssigen Phase oder Gasphase durchgeführt werden.

[0043] Alternativ und üblicher wird die Polymerisation von 1,3-Butadien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in einem organischen Lösungsmittel als Verdünnungsmittel durchgeführt. In solchen Fällen kann ein Lösungspolymerisationssystem verwendet werden, in dem sowohl das zu polymerisierende 1,3-Butadienmonomer als auch das hergestellte Polymer in dem Polymerisationsmedium löslich sind. Alternativ kann ein Suspensionspolymerisationssystem verwendet werden, indem ein Lösungsmittel ausgewählt wird, in dem das gebildete Polymer unlöslich ist. In beiden Fällen wird eine Menge des organischen Lösungsmittels zusätzlich zu dem organischen Lösungsmittel, das in den Katalysatorkomponentenlösungen enthalten ist, üblicherweise dem Polymerisationssystem zugesetzt. Das zusätzliche organische Lösungsmittel kann entweder das gleiche oder verschieden von dem in den Katalysatorkomponentenlösungen enthaltenen Lösungsmittel sein. Es ist normalerweise wünschenswert, ein organisches Lösungsmittel auszuwählen, das in Bezug auf die zur Katalyse der Polymerisation verwendete Katalysatorzusammensetzung inert ist. Geeignete Typen organischer Lösungsmittel, die als Verdünnungsmittel verwendet werden können, schließen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe ein. Einige repräsentative Beispiele geeigneter aliphatischer Lösungsmittel schließen n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, Isopentan, Isohexan, Isoheptan, Isooctan, 2,2-Dimethylbutan, Petroether, Kerosin und Petrolspiritus ein. Einige repräsentative Beispiele geeigneter cycloaliphatischer Lösungsmittel schließen Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclopentan und Methylcyclohexan ein. Einige repräsentative Beispiele geeigneter aromatischer Lösungsmittel schließen Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Diethylbenzol und Mesitylen ein. Handelsübliche Mischungen der oben genannten Kohlenwasserstoffe können gegebenenfalls verwendet werden. Aus Umweltgesichtspunkten sind aliphatische und cycloaliphatische Lösungsmittel in hohem Maße bevorzugt.

[0044] Die Konzentration des zu polymerisierenden 1,3-Butadienmonomers ist nicht auf einen speziellen Bereich beschränkt. Es ist im Allgemeinen jedoch bevorzugt, dass die Konzentration des in dem Polymerisationsmedium vorliegenden 1,3-Butadienmonomers bei Beginn der Polymerisation im Bereich von 3 Gew.-% bis 80 Gew.-% liegt, aber ein bevorzugter Bereich ist 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und der am meisten bevorzugte Bereich ist von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

[0045] Bei Durchführung der Polymerisation von 1,3-Butadien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Mittel zur Regulierung des Molekulargewichts eingesetzt werden, um das Molekulargewicht des erhaltenen syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens zu steuern bzw. zu kontrollieren. Im Ergebnis kann der Umfang des Polymerisationssystems derart erweitert werden, dass es für die Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien mit einem extrem hohen Molekulargewicht bis zu einem niedrigen Molekulargewicht verwendet werden kann. Geeignete Typen von Molekulargewichtsregulierungsmitteln, die verwendet werden können, schließen akkumulierte Diolefine wie Allen und 1,2-Butadien; nicht konjugierte Diolefine wie 1,6-Octadien, 5-Methyl-1,4-hexadien, 1,5-Cyclooctadien, 3,7-Dimethyl-1,6-octadien, 1,4-Cyclohexadien, 4-Vinylcyclohexen, 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,2-Divinylcyclohexan, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Vinyl-2-norbornen, Dicyclopentadien und 1,2,4-Trivinylcyclohexan; Acetylene wie Acetylen, Methylacetylen und Vinylacetylen und Gemische davon ein. Die Menge des eingesetzten Molekulargewichtsregulierungsmittels liegt ausgedrückt in Teilen pro einhundert Gewichtsteile des 1,3-Butadienmonomers (phm), das in der Polymerisation verwendet wird, im Bereich von etwa 0,01 bis 10 phm, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 2 phm und am meisten bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 1 phm. Zusätzlich kann das Molekulargewicht des syndiotaktischen 1,2-Polybutadienprodukts, das hergestellt werden soll, ebenfalls effektiv durch die Polymerisation des 1,3-Butadienmonomers in Gegenwart von Wasserstoff gesteuert werden. In diesem Fall wird der Wasserstoffpartialdruck in geeigneter Weise innerhalb des Bereichs von 0,01 bis 50 Atmosphären ausgewählt.

[0046] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Polymerisation von 1,2-Butadien als Batch-Verfahren, auf halbkontinuierlicher Basis oder auf einer kontinuierlichen Basis durchgeführt werden. Auf jeden Fall wird die Polymerisation unter anaeroben Bedingungen unter Verwendung eines inerten Schutzgases wie Stickstoff, Argon oder Helium unter mildem bis kräftigem Durchmischen durchgeführt. Die bei der Durchführung dieser Erfindung verwendete Polymerisationstemperatur kann in breiter Weise von einer niedrigen Temperatur wie -10°C oder darunter bis zu einer hohen Temperatur wie 100°C oder darüber variieren, wobei ein bevorzugter Temperaturbereich von 20°C bis 90°C reicht. Die Polymerisationswärme kann durch externes Kühlen, Kühlen durch Verdampfung des 1,3-Butadienmonomers oder des Lösungsmittels oder durch eine Kombination der beiden Verfahren durchgeführt werden. Obwohl der Polymerisationsdruck, der bei der Durchführung dieser Erfindung verwendet wird, ebenfalls weit variieren kann, liegt ein bevorzugter Druckbereich bei von 1 Atmosphäre bis 10 Atmosphären.

[0047] Die Polymerisationsreaktion der vorliegenden Erfindung kann nach Erreichen der gewünschten Umwandlung durch Zugabe eines bekannten Polymerisationsterminators in das Polymerisationssystem zur Inaktivierung des Katalysatorsystems gestoppt werden, woran sich die üblichen Stufen der Entfernung des Lösungsmittels und des Trocknens anschließen, die typischerweise verwendet werden und dem Fachmann bei der Herstellung konjugierter Dienpolymere bekannt sind.

[0048] Typischerweise ist der zur Inaktivierung des Katalysatorsystems verwendete Terminator eine erotische Verbindung, die einen Alkohol, eine Carbonsäure, eine anorganische Säure und Wasser oder Kombinationen davon einschließt. Ein Antioxidans wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol kann damit vor oder nach der Zugabe des Terminators zugesetzt werden. Die Mengen des verwendeten Antioxidans liegen üblicherweise im Bereich von 1 Gew.-% des Polymerprodukts. Wenn die Polymerisationsreaktion gestoppt worden ist, kann das syndiotaktische 1,2-Polybutadienprodukt aus dem Polymerisationsgemisch durch Ausfällung mit einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol oder durch Dampfdestillation des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten 1,3-Butadienmonomers und anschließende Filtration isoliert werden. Das Produkt wird anschließend unter einem konstanten Druck innerhalb eines Bereichs von 25°C bis 100°C (vorzugsweise bei 60°C) getrocknet.

[0049] Das syndiotaktische 1,2-Polybutadien, das unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung hergestellt wird, kann verschiedene Schmelztemperaturen aufweisen, die von den Katalysatorkomponenten und den Komponentenverhältnissen abhängig sind. Wünschenswerterweise variiert die Schmelztemperatur von 90 bis 215°C , wünschenswerter von 100 bis 200°C und vorzugsweise von 110 bis 190°C . Der Gehalt an 1,2-Verknüpfung beträgt wünschenswerterweise 50 bis 99%, wünschenswerter 60 bis 98% und vorzugsweise 70 bis 98%. Die Syndiotaktizität beträgt wünschenswerterweise 50 bis 99%, wünschenswerter von 60 oder 70 bis 98%.

[0050] Das mit der erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung hergestellte syndiotaktische 1,2-Polybutadien hat viele Anwendungen. Es kann mit zahlreichen Kautschuken zur Verbesserung ihrer Eigenschaften vermischt werden. Zum Beispiel kann es in Elastomere eingearbeitet werden, um die Grünfestigkeit dieser Elastomere insbesondere in Reifen zu verbessern. Die Stützkarkasse (Verstärkungskarkasse) von Reifen ist besonders distortionsanfällig während des Reifenaufbaus und den Härtungsverfahren. Aus diesem Grund hat die Einarbeitung des syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens in Kautschukzusammensetzungen, die in der Stützkarkasse von Reifen verwendet werden, eine besondere Anwendung bei der Vermeidung oder Minimierung dieser Distortion. Im Übrigen kann die Einarbeitung des syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens in die Reifenstockmassen den Wärmearaufbau reduzieren und damit die Verschleißeigenschaften der Reifen verbessern. Das syndiotaktische 1,2-Polybutadienprodukt ist auch nützlich bei der Herstellung von Folien bzw. Filmen für Nahrungsmittel und in vielen Formpressanwendungen.

[0051] Die Ausführung der vorliegenden Erfindung wird weiter durch Bezugnahme auf die folgenden Beispiele illustriert, die jedoch nicht so ausgelegt werden sollen, als beschränkten sie den Umfang der Erfindung. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Gewichtsteile sind, sofern nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

[0052] Eine im Ofen getrocknete 1-Liter-Glasflasche wurde mit einem selbstversiegelndem Gummiseptum und einer perforierten Metallkappe verschlossen und mit einem trockenen Stickstoffstrom gespült. Die Flasche wurde mit 64 g Hexan und 186 g einer 1,3-Butadien/Hexan-Mischung mit einem Gehalt von 26,9 Gew.-% 1,3-Butadien beschickt. Die folgenden Katalysatorkomponenten wurden der Flasche in der folgenden Reihenfolge zugesetzt: (1) 0,050 mmol Eisen(II)-2-ethylhexanoat, (2) 0,20 mmol Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit und (3) 0,75 mmol Triisobutylaluminium. Die Flasche wurde 4 Stunden lang in einem Wasserbad bei 50°C bewegt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 10 ml Isopropanol, das 0,5 g enthaltende 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol enthielt, beendet. Das Polymerisationsgemisch wurde in 3 Liter Isopropanol eingebracht. Das Polymer wurde durch Filtration isoliert und unter Vakuum bei 60°C bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet. Die Ausbeute an Polymer betrug 47,5 g (95%). Gemäß Messung durch DSC (Differential Scanning Calorimetry) wies das Polymer eine Schmelztemperatur von 187°C auf. Die ¹H- und ¹³C-kernmagnetische Resonanzanalyse (NMR) des Polymers ergab einen Gehalt an 1,2-Verknüpfung von 90,9% und eine Syndiotaktizität von 93,7%. Gemäß Gelpermeationschromatographie (GPC) wies das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 1.288.000, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 650.000 und einen Polydispersitätsindex (M_w/M_n) von 1,9 auf. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des resultierenden syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle I zusammengefasst.

Beispiele 2–6

[0053] In den Beispielen 2–6 wurde das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Katalysatorverhältnis wie in Tabelle 1 gezeigt variiert wurde. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
Hexane	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186
Fe(2-EHA) ₂ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,75	0,60	0,65	0,70	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:15	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	95	95	96	94	95	95
Schmelzpunkt (°C)	187	184	186	187	187	187
M _w	1.228.000	688.000	1.022.000	1.161.000	1.033.000	1.065.000
M _n	650.000	180.000	258.000	701.000	413.000	410.000
M _w /M _n	1,9	3,8	4,0	1,7	2,5	2,6

Beispiele 7–13

[0054] In den Beispielen 7–13 wird das verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-ethylhexanoat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat ersetzt wurde, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle II gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Beispiel Nr.	7	8	9	10	11	12	13
Hexane	64	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186	186
Fe(2-EHA) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:10	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	96	97	95	96	97	96	97
Schmelzpunkt (°C)	182	185	186	187	188	188	188
M _w	422.00	464.000	599.000	664.000	855.00	916.000	971.000
M _n	155.000	159.000	239.000	310.000	491.000	365.000	545.000
M _w /M _n	2,7	2,9	2,5	2,1	1,7	2,5	1,8

Beispiele 14–20

[0055] In den Beispielen 14–20 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-ethylhexanoat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat und Dineopentylhydrogenphosphit durch Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle III gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Beispiel Nr.	14	15	16	17	18	19	20
Hexane	64	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186	186
Fe(2-EHA) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OCH ₂ CMe ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	95	97	95	96	95	95	92
Schmelzpunkt (°C)	168	183	188	191	191	191	191
M _w	704.00	1.027.000	1.050.000	956.000	1.185.00	1.190.000	1.198.000
M _n	228.000	564.000	609.000	419.000	657.000	623.000	592.000
M _w /M _n	3,1	1,8	1,7	2,3	1,8	1,90	2,0

Beispiele 21–26

[0056] In den Beispielen 21–26 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-ethylhexanoat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat und Dibutylhydrogenphosphit durch Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle IV gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Beispiel Nr.	21	22	23	24	25	26
Hexane	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186
Fe(2-EHA) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OBu) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
i-Bu ₃ Al (mmol)	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	94	97	97	98	96	95
Schmelzpunkt (°C)	181	181	181	181	182	181
M _w	750.00	956.000	853.000	756.000	858.00	869.000
M _n	287.000	548.000	477.000	467.000	463.000	548.000
M _w /M _n	2,6	1,8	1,8	1,6	1,9	1,6

Beispiele 27–31

[0057] In den Beispielen 27–31 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Eisen(III)-2-ethylhexanoat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat und Dimethylhydrogenphosphit durch Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle V gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

Beispiel Nr.	27	28	29	30	31
Hexane	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186
Fe(2-EHA) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OCH ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	86	94	96	91	89
Schmelzpunkt (°C)	177	176	176	176	177
M _w	780.00	851.000	861.000	802.000	815.00
M _n	409.000	460.000	580.000	466.000	497.000
M _w /M _n	1,9	1,8	1,5	1,7	1,6

Beispiele 31–38

[0058] In den Beispielen 32–38 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-acetylacetonat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat ersetzt wurde, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle VI gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

Beispiel Nr.	32	33	34	35	36	37	38
Hexane	64	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186	186
Fe(acac) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O) (OCH ₂ CH(Et) (CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	96	96	96	95	96	95	97
Schmelzpunkt (°C)	187	187	187	187	187	188	188
M _w	1.124.000	1.150.000	1.146.000	1.151.000	1.196.00	1.578.000	1.187.000
M _n	491.000	543.000	559.000	639.000	678.000	793.000	468.000
M _w /M _n	2,3	2,1	2,1	1,8	1,8	2,0	2,5

Beispiele 39–45

[0059] In den Beispielen 39–45 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-acetylacetonat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat und Dineopentylhydrogenphosphit durch Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle VII gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle VII zusammengefasst.

Tabelle VII

Beispiel Nr.	39	40	41	42	43	44	45
Hexane	64	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186	186
Fe(acac) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O) (OCH ₂ CMe ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	97	95	93	92	90	88	87
Schmelzpunkt (°C)	182	185	190	190	191	192	192
M _w	634.000	624.000	943.000	1.227.000	994.00	1.117.000	968.000
M _n	241.000	312.000	408.000	707.000	572.000	674.000	475.000
M _w /M _n	2,6	2,5	2,3	1,7	1,7	1,7	2,0

Beispiele 46–52

[0060] In den Beispielen 46–52 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-acetylacetonat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat und Triethylaluminium durch Triisobutylaluminium ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle VIII gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle VIII zusammengefasst. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse des in Beispiel 48 hergestellten Polymers ergab einen Gehalt an 1,2-Verknüpfung von 84,6% und eine Syndiotaktizität von 74,5%.

Tabelle VIII

Beispiel Nr.	46	47	48	49	50	51	52
Hexane	64	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186	186
Fe(acac) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O)(OCH ₂ CH(Et)(CH ₂) ₃ CH ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<i>i</i> -Bu ₃ Al (mmol)	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16	1:4:17
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	92	97	95	98	88	83	54
Schmelzpunkt (°C)	115	127	128	128	130	131	131
M _w	284.000	276.000	269.000	238.000	275.00	328.000	298.000
M _n	116.000	131.000	102.000	110.000	96.000	108.000	83.000
M _w /M _n	2,5	2,1	2,6	2,2	2,9	3,0	3,6

Beispiele 53–58

[0061] In den Beispielen 53–58 wird das Verfahren nach Beispiel 1 wiederholt mit der Ausnahme, dass Ei-

sen(III)-2-acetylacetonat durch Eisen(II)-2-ethylhexanoat, Dineopentylhydrogenphosphit durch bis(2-Ethylhexyl)hydrogenphosphit und Triethylaluminium durch Triisobutylaluminium ersetzt wurden, wobei das Katalysatorverhältnis, wie in Tabelle IX gezeigt, variierte. Die Monomerbeschickung, die Mengen der Katalysatorkomponenten und die Eigenschaften des in jedem Beispiel hergestellten syndiotaktischen 1,2-Polybutadiens sind in Tabelle IX zusammengefasst.

Tabelle IX

Beispiel Nr.	53	54	55	56	57	58
Hexane	64	64	64	64	64	64
26,9% 1,3-Bd/Hexane (g)	186	186	186	186	186	186
Fe(acac) ₃ (mmol)	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
HP(O) (OCH ₂ CMe ₃) ₂ (mmol)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
AlEt ₃ (mmol)	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
Fe/P/Al Molverhältnis	1:4:11	1:4:12	1:4:13	1:4:14	1:4:15	1:4:16
Polymerausbeute (%) nach 4 Std. bei 50°C	86	91	92	88	72	46
Schmelzpunkt (°C)	129	129	132	132	133	133
M _w	162.000	180.000	203.000	243.000	298.00	356.000
M _n	67.000	81.000	86.000	103.000	129.000	154.000
M _w /M _n	2,4	2,2	2,4	2,3	2,3	2,3

Beispiel 59

[0062] In einer unter einer Stickstoffatmosphäre stehenden Glasbox wurden 32,4 mg (0,20 mmol) wasserfreies Eisen(III)chloridpulver in eine in einem Ofen getrocknete 1-Liter-Glasflasche eingebracht. Die Flasche wurde mit einem selbstversiegelndem Gummiseptum und einer perforierten Metallkappe verschlossen und anschließend aus der Glasbox entfernt. Die Flasche wurde mit 132 g Hexan und 386 g einer 1,3-Butadien/Hexan-Mischung mit einem Gehalt von 27,2 Gew.-% 1,3-Butadien beschickt, danach mit 0,80 mmol Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit und 2,80 mmol Triisobutylaluminium. Die Flasche wurde 4 Stunden lang in einem Wasserbad bei 50°C bewegt. Die Aufarbeitung des Polymerisationsgemisches in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 ergab 37,2 g (37% Ausbeute) des Polymers. Das Polymer wies gemäß DSC eine Schmelztemperatur von 168°C auf. Gemäß GPC besaß das Polymer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 871.000, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 329.000 und einen Polydispersitätsindex (M_w/M_n) von 2,6.

[0063] Obwohl die vorliegende Erfindung in den voranstehenden Beispielen mit Bezugnahme auf spezielle Mittel, Materialien und Ausführungsformen beschrieben worden ist, versteht es sich für den Fachmann, dass zahlreiche Änderungen und Modifikationen vorgenommen werden können, die in den Umfang, der für die Erfindung beansprucht wird, fallen, wie er in den beigefügten Patentansprüchen festgelegt ist. Die Erfindung ist daher nicht auf die offenbarten Einzelheiten beschränkt und erstreckt sich auf alle Äquivalente innerhalb des Umfangs der Ansprüche.

Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung, hergestellt durch ein Verfahren umfassend die Stufe der Kombination:
 - (a) einer eisenhaltigen Verbindung;
 - (b) eines Dihydrocarbylhydrogenphosphits und
 - (c) einer aluminiumorganischen Verbindung, worin die eisenhaltige Verbindung eine Oxidationsstufe von 0, +2 oder +4 aufweist.
2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die drei Katalysatorkomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart einer kleinen Menge an 1,3-Butadienmonomeren vorgemischt werden.
3. Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischem 1,2-Polybutadien, wobei das Verfahren die Stufen der Polymerisation eines 1,3-Butadienmonomeren in Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung umfasst, wobei die Katalysatorzusammensetzung hergestellt wird durch Kombination:
 - (a) einer eisenhaltigen Verbindung;
 - (b) eines Dihydrocarbylhydrogenphosphits und
 - (c) einer aluminiumorganischen Verbindung,
 wobei die Katalysatorzusammensetzung 0,02 bis 1,0 mmol der eisenhaltigen Verbindung pro 100 g Monomer enthält.
4. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, worin das Dihydrocarbylhydrogenphosphit Dimethylhydrogenphosphit, Diethylhydrogenphosphit, Dibutylhydrogenphosphit, Dihexylhydrogenphosphit, Dioctylhydrogenphosphit, Didecylhydrogenphosphit, Didodecylhydrogenphosphit, Dioctadecylhydrogenphosphit, Bis(2,2,2-trifluorethyl)hydrogenphosphit, Diisopropylhydrogenphosphit, Bis(3,3-dimethyl-2-butyl)hydrogenphosphit, Bis(2,4-dimethyl-3-pentyl)hydrogenphosphit, Di-t-butylhydrogenphosphit, Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphit, Dineopentylhydrogenphosphit, Ethylbutylhydrogenphosphit, Methylhexylhydrogenphosphit, Methylneopentylhydrogenphosphit oder Gemische davon ist.
5. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, worin die Katalysatorzusammensetzung hergestellt wird durch eine zunächst erfolgende Umsetzung der eisenhaltigen Verbindung mit dem Dihydrocarbylhydrogenphosphit zur Herstellung eines Eisenkomplexes und anschließende Zugabe des resultierenden Eisenkomplexes und der aluminiumorganischen Verbindung zu einem das Monomer enthaltenden Gemisch.
6. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3, worin die Katalysatorzusammensetzung hergestellt wird durch eine zunächst erfolgende Umsetzung der eisenhaltigen Verbindung mit der aluminiumorganischen Verbindung in Gegenwart einer geringen Menge an Monomeren und anschließende Zugabe des resultierenden Gemischs und des Dihydrocarbylhydrogenphosphits zu einem das Monomer enthaltenden Gemisch.

7. Verfahren nach Anspruch 3, worin die eisenhaltige Verbindung eine Oxidationsstufe von 0, +2 oder +4 aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Katalysatorzusammensetzung 0,05 bis 0,5 mmol der eisenhaltigen Verbindung pro 100 g Monomer enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen