



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **237 173 A1**

4(51) **C 08 F 36/04**
C 08 F 4/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 242 862 2	(22)	30.08.82	(44)	02.07.86
(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD				
(72)	Griehl, Volker, Dipl.-Chem.; Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Stoye, Hartmut, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Dienpolymeren mit funktionellen Endgruppen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit funktionellen Endgruppen durch anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Monomeren mittels niedermolekularer gemischter Polylithiuminitiatoren in Kohlenwasserstofflösungsmitteln. Als Initiatoren werden Reaktionsprodukte von Divinylbenzen mit Dilithiumorganoverbindungen verwendet. Mit diesen Initiatoren sind nach Kettenabbruch mit elektrophilen Reagenzien endständig funktionelle Polymere mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 3 darstellbar. Die Polymeren sind Gemische aus tetra- und difunktionellen Polymeren.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Dienpolymeren mit funktionellen Endgruppen und vorzugsweise niederen bis mittleren Molmassen durch anionische Polymerisation von konjugierten Dienen, z. B. von Butadien-(1,3) oder Isopren, beziehungsweise Copolymerisation dieser Diene mit vinylaromatischen Monomeren, z. B. Styren, alpha-Methylstyren oder Divinylbenzen, zu lebenden Polymeren in aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln mittels Lithiuminitiatoren und anschließende Funktionalisierung der lebenden Polymeren mit elektrophilen Reagenzien, z. B. Alkylenoxiden, Kohlendioxid oder gamma-Buthyrolacton, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation in Gegenwart einer Suspension von definierten Gemischen aus Tetralithium- und Dilithiumorganoinitiatoren, die durch Umsetzung von o-, m- oder p-Divinylbenzen, deren Gemischen oder technischen Divinylbenzengemischen, die aus 10 bis 70 Gew.-% Divinylbenzen, 80 bis 30 Gew.-% Ethylstyren und etwa 10 Gew.-% Diethylbenzen bestehen, mit einer Dilithiumverbindung, vorzugsweise einem Dilithiumaddukt von Butadien-(1,3) oder Isopren, das 1 bis 7 Dieneinheiten enthält, oder Dilithiumbutan, in einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff/Ether-Gemisch bei einem Molverhältnis von Vinylgruppen in den Aromaten zu Dilithiumverbindung = 2:1–10 erhalten werden, bei Temperaturen von 198 bis 423 K durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Polymerisation bei 273 bis 323 K erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kohlenwasserstofflösungsmittel vorzugsweise Benzen oder Toluol und der Ether Tetrahydrofuran, Diethylether oder Methyl-tert. butylether ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lebenden Dienhomopolymeren, z. B. des Butadiens-(1,3) oder Isoprens, sowie von Copolymeren dieser Diene mit Vinylmonomeren, z. B. Styren, durch anionische Polymerisation mittels gemischter Alkalimetallorganoinitiatoren. Die lebenden Polymere werden durch Zugabe von geeigneten Verbindungen in Polymere mit funktionellen Endgruppen überführt, wobei die Polymeren eine vorbestimmte mittlere Molmasse aufweisen und ein Gemisch von Polymeren mit einer Funktionalität von 4 und von 2 darstellen, wobei die mittlere Funktionalität zwischen 2 und 3 liegt. Weiterhin sind sternförmig aufgebaute Dienhomo- und -copolymere darstellbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der DE-OS 2408696 ist bekannt, daß aus konjugierten Dienen durch anionische Polymerisation mit Trilithiumorganoinitiatoren sternförmige bzw. endständig funktionelle Polymere mit einer Funktionalität von 3 dargestellt werden können. Nach diesem Verfahren werden als Initiatoren Lithiumorganoverbindungen eingesetzt, die durch Reaktion einer divinylaromatischen Verbindung, beispielsweise Diisopropenylbenzen oder Divinylbenzen, mit einer Organomonolithiumverbindung, z. B. sec. Buthyllithium, unter Bildung eines Monoadduktes und anschließender Umsetzung des Monoadduktes, das noch eine freie Vinylgruppe enthält, mit einer Organodilithiumverbindung unter Bildung der Organotrithiumverbindung erhalten werden.

Aus den DE-OS 2427955 und 2521200 ist andererseits bekannt, daß es bei der Umsetzung von Divinylbenzen mit Alkylolithiumverbindungen in solchen Molverhältnissen, bei denen freie Vinylgruppen vorliegen, zur Bildung mikrogel- oder makrogelartiger vernetzter Produkte kommt, die als Initiatoren für die Herstellung von niedermolekularen Polymeren nicht geeignet sind. Bei Verwendung von Diisopropenylbenzen besteht nicht die Gefahr der Vernetzung, da es wesentlich weniger reaktiv als Divinylbenzen ist. Diisopropenylbenzen kommt jedoch aufgrund seiner aufwendigen Synthese für technische Anwendungen nicht in Frage. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß keine Polymere mit einer Funktionalität größer 3 darstellbar sind.

Solche Polymere sind jedoch für die Herstellung von vernetzten Produkten mit hoher Netzwerkdichte und guten physikalisch-mechanischen Eigenschaften erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, konjugierte Diene und vinylaromatische Monomere mittels solcher Lithiumorganoinitiatoren zu polymerisieren, die die Synthese von lebenden Polymeren niedriger bis mittlerer Molmasse ermöglichen, die nach der Umsetzung mit geeigneten elektrophilen Reagenzien endständige funktionelle Gruppen tragen, eine mittlere Funktionalität zwischen 2 und 3 und eine enge Molmassenverteilung aufweisen. Die Nachteile der bekannten Verfahren sollen vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von endständig funktionellen 1,3-Dienhomo- und -copolymeren durch anionische Polymerisation von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Monomeren mittels solcher Gemische von Lithiuminitiatoren zu entwickeln, das den obigen Anforderungen genügt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß anionisch polymerisierbare Monomere mit Hilfe von definierten Gemischen aus Tetralithium- und Dilithiumorganoverbindungen, die durch Umsetzung von technischen Divinylbenzengemischen oder mit reinem Divinylbenzen mit einer Dilithiumorganoverbindung in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel oder in einem Kohlenwasserstoff/Ether-Gemisch bei einem Molverhältnis von Vinylgruppen in den Aromaten zu Dilithiumverbindung = 1:2–10 erhalten werden, in lebende Dienhomo- oder -copolymere überführt werden. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Initiatoren sind insbesondere solche Gemische, die durch Umsetzung von o-, m- oder p-Divinylbenzen, deren Gemischen oder von technischen Divinylbenzengemischen, die aus 10 bis 70 Gew.-% Divinylbenzen, 80 bis 30 Gew.-% Ethylstyren und etwa 10 Gew.-% Diethylbenzen bestehen, mit einem Dilithiumaddukt von Butadien-(1,3) oder Isopren, das 1 bis 7 Dieneinheiten enthält, oder einem Dilithiumalkan wie Dilithiumbutan in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise in Benzen oder Toluol, oder in Gemischen dieser Kohlenwasserstoffe mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Ether, vorzugsweise Diethylether, Methyl-tert. butyl-ether oder Tetrahydrofuran, erhalten werden.

Diese Initiatoren sind im Reaktionsmedium unlöslich und werden als Suspension im entsprechenden Lösungsmittel eingesetzt. Sie stellen lineare, unvernetzte und niedermolekulare Lithiumorganoverbindungen mit einer mittleren Molmasse kleiner 500 dar und sind damit besonders zur Synthese von niedermolekularen Polymeren geeignet.

Die Monomeren, die in Gegenwart dieser Initiatoren polymerisiert werden können, sind konjugierte Diene, wie Butadien-(1,3) oder Isopren, sowie vinylsubstituierte aromatische Verbindungen, wie Styren, alpha-Methylstyren oder Divinylbenzen. Zur Synthese von Copolymeren können aber auch alle anderen anionisch polymerisierbaren Monomere als Comonomere verwendet werden.

Die Polymerisation wird unter solchen Bedingungen durchgeführt, wie sie für anionische Lösungspolymerisationen mit alkalimetallorganischen Initiatoren bekannt sind. Als Reaktionsmedium eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Heptan, Benzinfraktionen, Cyclohexan, Benzen oder Toluol. Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 198 bis 423 K, vorzugsweise bei 273 bis 323 K, bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 1 bis 3 Stunden.

Die zu verwendende Initiatormenge wird durch die gewünschte Molmasse bestimmt, da es sich um eine stöchiometrische Polymerisation handelt. Die Initiatoren werden durch polymerisationsfähige Monomere in eine lösliche Form überführt, so daß die Polymerlösung im Laufe der Polymerisation homogen wird. Überraschenderweise resultieren daraus keine breiten

Molmassenverteilungen. Die Uneinheitlichkeit der Polymeren $\frac{M_w}{M_n}$ beträgt im Durchschnitt 1,1 bis 1,4.

Die aktiven Kettenenden der resultierenden lebenden Polymeren können in bekannter Weise mit endgruppenbildenden, elektrophilen Reagenzien, wie Kohlendioxid, Alkylperoxid, Epichlorhydrin oder gamma-Butyrolacton, umgesetzt werden, so daß sehr vorteilhaft telechelische Polymere hergestellt werden können.

Während der Polymerisationsreaktion treten keine Nebenreaktionen auf, so daß nach der Funktionalisierung der aktiven Polymeren telechelische Polymere mit hoher Funktionalität erhalten werden. Die Funktionalität der Polymeren entspricht der des Initiators. Diese Polymere lassen sich einfach durch bifunktionelle Vernetzungsmittel härten. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß Nachteile bekannter Verfahren, wie Nichtzugänglichkeit von niedermolekularen höherfunktionellen Lithiuminitiatoren, niedrige Initiatoreffektivität, begrenzte Molmasseneinstellbarkeit, breite Molmassenverteilungen und niedrige Funktionalitäten bei den Polymerprodukten, beseitigt werden.

Die resultierenden Polymeren sind Gemische von linearen und sternförmigen Polymeren, die eine geringere Viskosität aufweisen als reine lineare Polymere, wodurch die Verarbeitbarkeit der Polymeren erleichtert wird.

Die funktionalisierten Polymeren stellen Gemische von tetrafunktionellen und difunktionellen Polymermolekülen dar, wobei der difunktionelle Anteil über das Molverhältnis Dilithiumverbindung zu Vinylgruppen im Initiator gesteuert wird. Die mittlere Funktionalität der Polymeren beträgt 2 bis 3 und ist eine Funktion dieses Molverhältnisses. Solche Polymere mit gemischter Funktionalität sind zur Herstellung vernetzter Produkte mit elastischen Eigenschaften von Interesse, da die difunktionellen Polymermoleküle als Kettenverlängerer mit gleicher chemischer Struktur wirken.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern, ohne es in irgendeiner Weise einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einem Initiator, hergestellt aus 4 g eines technischen Divinylbenzengemisches, das aus 60,3 Gew.-% Divinylbenzen (18 mmol), 30,3 Gew.-% Ethylstyren (9 mmol) und 9,4 Gew.-% Diethylbenzen (2,9 mmol) besteht, und 75 mmol Dilithiumbutan in 100 ml Methyl-tert. butyl-ether, werden unter Argonatmosphäre 500 ml Benzen hinzugefügt und unter Rühren innerhalb von 1,5 Stunden bei 298 K 210 g Butadien-(1,3) zudosiert. Nach beendeter Polymerisation wird auf 278 K gekühlt und 180 mmol Ethylenoxid hinzugefügt. Das sich bildende weiße Gel wird mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die wäßrige Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel aus der organischen Phase im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Das so gewonnene flüssige Polybutadien weist eine Molmasse $\bar{M}_n$ von 4050 (theoretisch: 4000) und eine Funktionalität von 2,47 (theoretisch: 2,5) auf. Der 1,2-Polybutadienanteil beträgt 45 Mol-%, der 1,4-Polybutadienanteil 55 Mol-%.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 210 g Isopren polymerisiert werden. Das isolierte niedermolekulare Polyisopren hat eine mittlere Molmasse von 4100 und eine Funktionalität von 2,43. Die Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \text{ beträgt } 1,17.$$

Beispiel 3

Mit einem Initiator aus 30 mMol m-Divinylbenzen und 90 mMol eines Dilithiumadduktes von Butadien, das 4 Monomereinheiten enthält, der in 300 ml eines Benzen/Tetrahydrofuran-Gemisches suspendiert ist, werden zunächst 90 g Butadien-(1,3) bei 298 K innerhalb 1 Stunde polymerisiert, anschließend werden 30 g Styren innerhalb 0,5 Stunden zudosiert. Das lebende Polymere wird mit 216 mMol Ethylenoxid funktionalisiert und wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. Die mittlere Molmasse des Butadien/Styren-Copolymeren beträgt 3000, die mittlere Funktionalität 2,95.

Die theoretische Molmasse ist 2900 und die theoretische Funktionalität 3,0.
