



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 272 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 / 269 295 0

(22) 09.11.84

(44) 09.10.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, P 115/84, DD

(72) Anton, Elisabeth, Dr. Dipl.-Chem.; Fröhlich, Hans-Otto, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Bräuning, Ingrid, Dr. Dipl.-Chem.; Scholz, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Griehl, Volker, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung funktioneller 1,3-Dienhomo- und -copolymerisate

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Homopolymerisation von 1,3-Dienen, z. B. Butadien, Isopren und ähnlichen Substanzen, bzw. Copolymerisation von 1,3-Dienen mit Vinylmonomeren, z. B. Styren, alpha-Methylstyren und ähnlichen Verbindungen, zu lebenden Homo- und Copolymeren, die durch Funktionalisierung mit geeigneten Substanzen, wie Ethylenoxid, CO₂ u. a. in multifunktionelle Polymere überführt werden können, deren Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels durch hohe 1,4- bzw. 1,2-Strukturanteile gekennzeichnet sein kann. Als Initiatoren dienen Multilithiumverbindungen aus Diaminen des Typs $RR_1N-(CH_2)_2-N(H)R_2$ ($R=R_1=R_2$ = einfache bzw. substituierte Alkylgruppe), die überwiegend in homogener Phase in unpolaren Lösungsmitteln (Kohlenwasserstoffen), ggf. mit polaren Zusätzen Verwendung finden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung funktioneller 1.3-Dienhomo- und -copolymerisate

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten von 1.3-Dienen bzw. von 1.3-Dienen und Vinylmonomeren, z.B. Styren und alpha-Methylstyren, wobei lebende Polymere niederer bis mittlerer Molmasse mittels in Kohlenwasserstoffen löslicher Lithiuminitiatoren entstehen.

Die lebenden Polymeren können mit geeigneten Agenzien, wie Ethylenoxid, gamma-Butyrolacton und Carbonylverbindungen in funktionelle Polymere überführt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß 1.3-Diene mit lithiumorganischen Verbindungen ($R-Li$; $R=Alkyl, Aryl$) polymerisiert werden können; z.B. wird n-Butyllithium großtechnisch für die Polymerisation von Styren, Butadien-1.3, Isopren und anderen Monomeren verwendet (US-PS 3 505 304). Die dargestellten Polymerisate weisen einen hohen 1.4-Strukturgehalt auf, sind jedoch nur an einem Kettenende funktionalisierbar (J. Pol. Sci. 41 (1959), S. 381). Das besondere Interesse an der Synthese von bifunktionellen Polymerisaten mit enger Molekulargewichtsverteilung wurde bereits begründet (US-PS 3 135 716; DE-OS 2 425

924; SU-PS 296 775).

Ein dafür geeigneter Initiator ist das 1.4-Dilithiumbutan (JP-PS 7 229 196; JP-PS 7 001 629; JP-PS 7 001 628; JP-PS 7 001 627).

In den DD-PS 137 804 und US-PS 3 193 596 wird ein Verfahren beschrieben, 1.3-Diolefine mittels spezieller bi- und multifunktionaler Alkalimetallinitiatoren zu polymerisieren. Die Initiatoren sind thermisch stabil, etherfrei und in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

Die Darstellung von bi- und multifunktionalen Initiatoren aus polyvinylaromatischen Verbindungen, wie Divinylbenzen oder Diisopropenylbenzen und Lithiumorganylen wird in den US-PS 4 039 593 und US-PS 3 668 263 beschrieben.

Die bisher beschriebenen Verfahren sind mit Nachteilen behaftet, z.B. daß

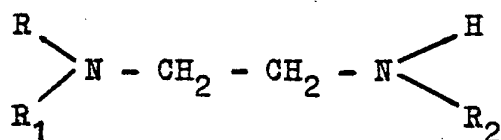
- die Löslichkeit der Initiatoren in unpolaren Medien oft beschränkt ist, was polare Zusätze erfordert, welche wiederum Veränderungen der Polymermikrostruktur bewirken im Sinne eines unerwünscht starken Ansteigens des 1.2-Gehaltes
- der Einsatz monofunktionaler Alkaliinitiatoren mit guter Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen nicht zu lebenden Oligomeren führt, die nach Funktionalisierung in hochpolymere Produkte überführt werden können
- in bestimmten Fällen die Einstellbarkeit der Molmassen sowie die Darstellung von Polymeren mit niederen Molmassen (1000 - 5000) nicht gewährleistet ist.

Ziel der Erfindung

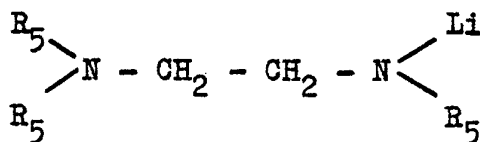
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Homopolymerisation konjugierter Diene oder zur Copolymerisation konjugierter Diene mit Vinylmonomeren zu lebenden Polymeren niederer bis mittlerer Molmasse zu entwickeln, die anschließend durch Umsetzung mit speziellen Funktionalisierungsmitteln in multifunktionelle Prepolymere überführt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Homopolymerisation von konjugierten Diolefinen und Copolymerisation derselben mit Vinylmonomeren zu lebenden Polymeren mittlerer bis niederer Molmasse und hohem 1.4-Strukturgehalt der Polydienkomponente zu entwickeln, die mit Reagenzien, wie Ethylenoxid, gamma-Butyrolacton, Carbonylverbindungen und ähnlichen Substanzen, zu endständig funktionellen Polymeren ($F = 2 - 4$) umgesetzt werden können. Durch Variation der Initiatorkonzentration soll eine vorbestimmte Molmasse des Polymeren einstellbar sein, ebenfalls variierbar soll der Anteil an 1.2-Einheiten im Polymerisat durch Zusatz polarer Lösungsmittel sein. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Homopolymerisation von konjugierten Dienen bzw. Copolymerisation von konjugierten Dienen mit Vinylmonomeren mit Hilfe von Multilithiuminitiatoren, die Reaktionsprodukte von Monolithiumorganen $R_3 - Li$ ($R_3 = i\text{-Alkyl, n-Alkyl, cyclisches Alkyl, Aryl, Arylalkyl}$ mit 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen) und Ethylendiaminderivaten des Typs



($R, R_1, R_2 = -CHR_4 - CR_4 = CHR_4, R_4 = H, n\text{-Alkyl, } i\text{-Alkyl, cyclisches Alkyl, Aryl, Arylalkyl}$) in Kohlenwasserstofflösungsmitteln darstellen und die Struktur



($R_5 = R, R_1$ oder R_2 oder $-C(Li)R_3 - CR_3 = CHR_3$ oder $-CHR - C(Li)R_3 - CHR_3R_4$)

aufweisen, wobei 2 bis 4 Li-Atome im Initiator-molekül enthalten sind, in Benzinfraktionen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzen, ohne oder mit Zusatz eines polaren Solvatationsmittels durchgeführt wird und nach Zugabe von Funktionalisierungsmitteln zu multifunktionellen Prepolymeren variierbarer Mikrostruktur führt.

Die Polymerisation erfolgt in bekannter Weise bei Temperaturen von 273 - 373 K, vorzugsweise bei 303 bis 333 K bei Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck und ist nach 10 min bis 6 h, meist nach 0,5 bis 3 h, beendet. Es entstehen lebende Homopolymere, die durch Zugabe von anderen anionisch polymerisierbaren Monomeren, besonders vinylaromatischen Verbindungen in lebende Blockcopolymere bzw. in statistische Copolymere überführt werden können.

Erfindungsgemäß können funktionalisierte Polymere mit niedrigen Molmassen, z.B. 1000 sowie mit hohen Molmassen (20 000 - 50 000) hergestellt werden, wobei die gewünschte Molmasse durch die Wahl der Initiator-konzentration eingestellt werden kann; ebenfalls variierbar zwischen 90 % 1.2- und 75 % 1.4-Struktureinheiten ist die Mikrostruktur durch geeignete Lösungsmittelzusätze.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch ausgezeichnet, daß Nachteile bekannter Verfahren, wie Initiatorunlöslichkeit, geringe Initiatoreffektivität in unpolaren Lösungsmitteln, niedrige Funktionalitäten u.a., beseitigt sind.

Die etherfreien Polymerisationen finden weitestgehend ohne Abbruchreaktionen statt und ermöglichen Funktionalitäten von 2 - 4, die erhaltenen Polymerisate können zum Beispiel mit Diisocyanaten zu Hochpolymeren vernetzt werden.

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

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

50 mmol Triallylethyldiamin (TRIAED) in 50 ml Benzen werden mit 205 mmol i-Butyllithium in 250 ml Benzen in 3 h bei 343 K zu einem Tetralithiuminitiator umgesetzt. Bei 313 K erfolgt die Polymerisation von 926 mmol Butadien-1.3, welche nach 2 h beendet ist. Nach Abkühlung auf 268 K erfolgt die Funktionalisierung mit 410 mmol Ethylenoxid, es resultiert ein weißes festes Gel, welches sich sandartig zerreiben läßt. Dieses wird mit 30 ml Wasser zerstört und die organische Phase durch Zentrifugieren von Wasser und Lithiumverbindungen abgetrennt. Nach Trocknung am Vakuumrotationsverdampfer erhält man ein dünnflüssiges Polymeres der mittleren Molmasse 990 ($M_{\text{ber}} = 1000^1$) und der Funktionalität 3,4 mit einer Ausbeute von 96 % d. Th. Die Mikrostruktur wurde zu 25,5 % 1,4-cis, 46,8 % 1,4-trans- und 27,7 % 1,2-Polybutadien-Einheiten bestimmt.

Beispiel 2

5 mmol TRIAED in 20 ml Benzen und 21 mmol i-Butyllithium in 20 ml Benzen werden wie unter 1) zum Tetralithiuminitiator formiert und bei 313 K in bekannter Weise mit 926 mmol Butadien-1.3 umgesetzt. Nach 2 h erfolgt der Abbruch der Reaktion durch Ausfällen in Methanol. Es resultiert ein Polymeres mit einer mittleren Molmasse von 11 800 ($M_{\text{ber}} = 10\ 000$) und einer Mikrostruktur, vergleichbar mit 1). Die Ausbeute beträgt 91 % d. Th.

Beispiel 3

Aus 50 mmol TRIAED in 80 ml Benzen und 155 mmol i-Butyllithium in 150 ml Benzen wird wie unter 1) ein Trilithiumini-

1) Bei allen Beispielen ging in die Berechnung der Molmasse die Molmasse des Initiators nicht ein.

tiator dargestellt. Die Polymerisation von 926 mmol Butadien-1.3 erfolgt bei 313 K. Nach 2 h wird bei 268 K mit gamma-Butyrolacton umgesetzt, worauf ein sirupartiges Gel entsteht. Die Aufarbeitung erfolgt analog 1), es wird ein flüssiges Polymeres isoliert, welches durch eine mittlere Molmasse von 1500 ($M_{\text{ber}} = 1000$) und eine Funktionalität von $F = 2,6$ sowie folgende Mikrostruktur gekennzeichnet ist: 26,4 % 1,4-cis-, 42,2 % 1,4-trans- und 31,4 % 1,2-PB. Die Ausbeute betrug 92,0 % d.Th.

Beispiel 4

Ein Tetralithiuminitiator, formiert in 3 h bei 343 K aus 50 mmol TRIAED in 50 ml Benzen und 205 mmol i-Butyllithium in 200 ml Benzen, wird mit 926 mmol Butadien-1.3 bei 313 K umgesetzt. Nach 2 h erfolgt die Funktionalisierung bei 268 K mit Acetaldehyd. Aus der resultierenden Lithiumalkoholatverbindung werden durch Hydrolyse die an den Polymerketten entstandenen OH-Gruppen freigesetzt.

Beispiel 5

50 mmol TRIAED in 50 ml Benzen und 205 mmol n-Butyllithium in 150 ml Benzen dienen zur Formierung des Tetralithiuminitiators bei 343 K innerhalb 3 h. Bei 313 K wird mit 926 mmol Butadien-1.3 umgesetzt und nach 2 h bei 268 K mit 410 mmol Ethylenoxid funktionalisiert; es bildet sich ein weißes festes Gel. Nach Aufarbeitung in bekannter Weise erhält man ein Produkt, das in seinen Eigenschaften vergleichbar mit dem unter 1) beschriebenen ist.

Beispiel 6

Aus 50 mmol TRIAED in 20 ml Benzen und 105 mmol i-Butyllithium in 70 ml Benzen wird ein Dilithiuminitiator analog 1) formiert. Nach Abkühlung auf 293 K gibt man 200 ml kaltes

THF, danach 926 mmol Butadien-1.3 zu. Nach 2 h fällt man in Methanol aus und erhält ein Polymerprodukt der mittleren Molmasse 1850 ($M_{\text{ber}} = 1000$) und einer Mikrostruktur, die 86 % 1.2- und 14 % 1.4-trans-Anteile enthält (Ausbeute 96 %).

Beispiel 7

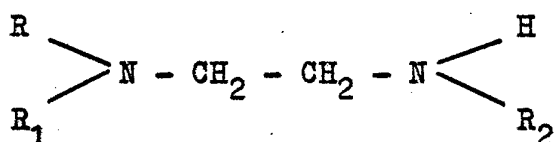
Ein Tetralithiuminitiator, dargestellt aus 5 mmol TRIAED in 50 ml Benzen und 20,5 mmol i-Butyllithium in 20 ml Benzen, wird bei 323 K mit 35 g Butadien-1.3 und 15 g Styren umgesetzt. Nach 5 h wird das Produkt in Methanol ausgefällt, es resultiert ein statistisches Co-Polymeres mit 33 % Polystyrenanteil und einer Mikrostruktur des Polybutadienanteils, vergleichbar mit 1).

Beispiel 8

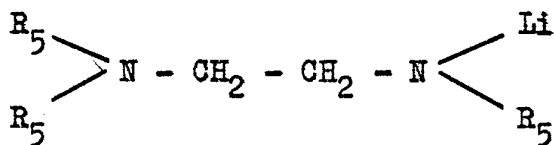
Mit einem Initiator, formiert wie unter 7) beschrieben, werden 35 g Butadien-1.3 in 1,5 h bei 323 K polymerisiert, anschließend noch einmal 15 g Styren in 3 h. Nach der Aufarbeitung resultiert ein Blockcopolymeres mit einem Polystyrenanteil von 32 % und einer mit 1) vergleichbaren Polybutadienmikrostruktur.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Homopolymerisation von 1.3-Dienen und zur Copolymerisation von 1.3-Dienen mit Vinylmonomeren, besonders vinylaromatischen Verbindungen, zur Herstellung lebender Polymerer niederer bis mittlerer Molmasse, die nach Zugabe von speziellen Agenzien, wie Ethylenoxid, Carbonylverbindungen u.a. Substanzen, zu an den Kettenenden funktionelle Gruppen tragenden Produkten umgesetzt werden können, mit Mikrostrukturen der Dienkomponenten, die im Falle des Butadien-1.3 in den Grenzen 75 % 1.4- bis 90 % 1.2-Strukturgehalt variiert werden können, in zumeist homogener Phase in unpolaren paraffinischen, olefinischen und/oder aromatischen Lösungsmitteln, ggf. mit polaren Zusätzen, bei Temperaturen von 273 K bis 373 K in Gegenwart multifunktionaler Alkalimetallinitiatoren, gekennzeichnet dadurch, daß die Polymerisation und Copolymerisation mit Initiatoren durchgeführt wird, die Reaktionsprodukte von Monolithiumorganylen, $R_3\text{-Li}$, (R_3 = i-Alkyl, n-Alkyl, cycl.-Alkyl, Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen) und Ethylendi-aminderivaten des Typs



(R, R_1, R_2 = $-\text{CHR}_4-\text{CR}_4=\text{CHR}_4$; R_4 = H, n-Alkyl, i-Alkyl, cycl.-Alkyl, Aryl, Arylalkyl) in Kohlenwasserstoffen sind und die Struktur



(R_5 = R oder R_1 oder R_2 oder $\text{C}(\text{Li})\text{R}_3-\text{CR}_3=\text{CHR}_3$ oder $-\text{CHR}-\text{C}(\text{Li})\text{R}_3-\text{CHR}_3\text{R}_4$)

besitzen, wobei 2 bis 4 Li-Atome im Initiator-molekül enthalten sind.

2. Verfahren nach Punkt 1), gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung von funktionalisierten Blockcopolymeren oder von funktionalisierten statistischen Copolymeren alle anionisch polymerisierbaren Monomeren, z.B. Styren, alpha-Methylstyren, als Comonomere verwendet werden.