



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 248 802 A1

4(51) C 08 F 4/70

C 08 F 36/06

C 08 F 2/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 290 102 8	(22)	12.05.86	(44)	19.08.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Steffers, Frans, Dipl.-Chem.; Rothenhäußer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Hauschild, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Stock, Günter; Hiller, Lothar; Zill, Wilfried, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cis-1,4-Polybutadien

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung cis-1,4-Polybutadien durch Polymerisation von 1,3-Butadien in Gegenwart von metallorganischen Katalysatorsystemen ermöglicht längere kontinuierliche Polymerisationszyklen ohne notwendige Reinigungsarbeiten. Gemäß der Erfindung wird zu einem bekannten Katalysatorsystem auf Basis von Nickeloktoat, Bortrifluoridetherat und Aluminiumtriethyl als Cokatalysator 2-Ethylhexansäure in einer Menge von 3 bis 12 %, berechnet auf Nickeloktoatmenge, dem Katalysatorsystem zugegeben.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cis-1,4-Polybutadien durch Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien in Toluol mit einem Katalysatorsystem aus Aluminiumtriethyl, Bortrifluoridätherat, Nickeloktoat und einem Cokatalysator in einer Kesselkaskade, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Cokatalysator 3 bis 12%, bezogen auf das Nickeloktoat, 2-Ethylhexansäure verwendet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Cokatalysator gleichzeitig mit den übrigen Komponenten des Katalysatorsystems vor Beginn der Polymerisation oder vorzugsweise vor Erreichung eines 10%igen Umsatzes des 1,3-Butadiens zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cis-1,4-Polybutadien durch Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien in Toluol mit einem Katalysatorsystem auf Basis einer aluminiumorganischen Verbindung, eines Nickelsalzes, Bortrifluoridätherat und eines Cokatalysators in einer Kesselkaskade. Das Verfahren zeichnet sich im Vergleich mit herkömmlichen Verfahren durch wesentlich längere Fahrperioden aus, ohne daß eine Reinigung der Polymerisationskessel erforderlich ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch Polymerisation in Lösung wird cis-1,4-Polybutadien als sogenannter Stereokautschuk gewonnen. Kennzeichnend ist, daß man hierzu entweder lithiumorganische Verbindungen oder metallorganische Mischkatalysatoren verwendet. Da mit Mischkatalysatoren auf der Basis von Kobalt- und Nickelverbindungen die höchsten cis-1,4-Anteile erreicht werden können, haben sich diese Verbindungen durchgesetzt. Die Polymerisationen werden im Temperaturbereich zwischen 0°C und 60°C überwiegend in niedrigsiedenden aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reinheitsforderungen sind für alle Komponenten sehr hoch. Nach der Entdeckung der Ziegler-Natta-Katalysatoren hat sich in zahlreichen Untersuchungen gezeigt, daß nicht jede Kombination einer Übergangsmetallverbindung mit einer metallorganischen Verbindung für jedes Monomere geeignet ist. Vielmehr sind die meisten Systeme ausgesprochen substratspezifisch. Es hat sich herausgestellt, daß Kombinationen von Katalysatorsystemen, welche die Metalle der Gruppe VIII des PSE enthalten (insbesondere CO oder Ni), im allgemeinen für konjugierte Diolefine besonders günstig sind.

Es ist bekannt, daß ein wesentliches Merkmal eines Ziegler-Natta-Katalysators die Notwendigkeit der Zusammenwirkung der Komponenten zur Entwicklung der aktiven Spezies ist. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß die metallorganische Komponente in den meisten Fällen mehrere Reaktionsmöglichkeiten hat. In jedem Fall kann angenommen werden, daß sie ein Alkylierungsmittel ist.

Es kann dann also vorausgesetzt werden, daß die Alkylierung des Übergangsmetalls ein unerläßlicher Teilschritt in dem gesamten Prozeß der Bildung der aktiven Spezies ist. Da die meisten der in Frage kommenden metallorganischen Verbindungen ausgezeichnete Komplexbildner sind und bei Zusammenfügung der Katalysatorkomponenten eines Ziegler-Natta-Katalysators häufig Reduktion auftritt, wobei das Übergangsmetallion in eine niedrigere Wertigkeitsstufe übergeht, wird es deutlich, daß viele Varianten möglich sind.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Ziegler-Natta-Katalyse ist die Koordination des Monomeren an das Übergangsmetall. Diese Eigenschaft ist von grundlegender Bedeutung für den Polymerisationsmechanismus. Der ganze Mechanismus der Polymerisation ist jedoch bisher noch nicht mit Sicherheit geklärt; es werden immer wieder neue Theorien geäußert. Zur Lösungspolymerisation von Butadien zu cis-1,4-Polybutadien mit über 90% cis-Struktur werden im allgemeinen Kombinationen von Aluminiumalkylhalogeniden mit organisch löslichen Metallkomplexverbindungen verwendet (Chem. Technol., 1973, S. 1055). Insbesondere werden Nickel- und Kobaltkomplexe eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel sind gesättigte Alkane, wie Butan, Hexan, Heptan, einzeln oder im Gemisch, oder Benzenkohlenwasserstoffe, wie Benzen, Toluol oder Cycloalkane, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan. Es ist weiter bekannt, und u. a. wird in DE-AS 2017316 darauf hingewiesen, daß die Abwesenheit von solchen Verunreinigungen wie Sauerstoff, Wasser, Peroxide, zweiwertige Schwefelverbindungen und verschiedene weitere Verunreinigungen wie Butadiendimere und -trimere, unbedingt zu gewährleisten ist. Die Verzögerung der 1,3-Butadienpolymerisation durch Dimere und andere hochsiedende Kohlenwasserstoffe ist bekannt. Unter bestimmten komplexen Bedingungen kann die Polymerisation nicht starten oder zum Stillstand kommen.

Zur Zeit wird als eines der effektivsten Katalysatorsysteme für die stereospezifische Butadienpolymerisation ein Dreikomponentenkatalysatorsystem aus Aluminiumtriethyl, Nickelcarboxylsalz und Bortrifluoridätherat in aromatischen Lösungsmitteln angesehen. Die Verwendung von Toluol und eines 3-Komponentenkatalysatorsystems zur Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien mit hohem cis-Gehalt wird in Rubber Chem. Technol. 50, S. 601-638, 1977, beschrieben. Die Abhängigkeit des Katalysatorsystems von der Art des Lösungsmittels wird u. a. in der DE-AS 2017316 angedeutet.

Der Polymerisationsmechanismus der ionischen Polymerisation mit metallorganischen Verbindungen bzw. mit metallorganischen Mischkatalysatoren als Initiatoren für die Auslösung der Reaktion ist noch nicht eindeutig geklärt. Es ist bekannt, daß insbesondere beim Ablauf mancher ionischen Polymerisationen sog. Cokatalysatoren sehr wichtig sind. So ist beispielsweise die Wirkung geringer Spuren von Wasser, Alkoholen, Ethern oder Aminen bekannt. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß in vielen Fällen solche Substanzen je nach Konzentration in verschiedener Weise wirksam sein können. Sie können z. B. einmal als Polymerisationsinhibitor auftreten, doch auch als Reaktionsbeschleuniger, also als Cokatalysator wirken.

Die Wirksamkeit solcher Verunreinigungen ist weiter abhängig vom eingesetzten Katalysatorsystem und vom angewendeten Lösungsmittel. Zwangsläufig sind also generelle Angaben zu einem Cokatalysator nicht möglich; sie können nur gemacht werden, wenn auch das Katalysatorsystem und das Lösungsmittel mit genannt werden.

Die Herstellung von 1,4-cis-Polybutadien geschieht vorzugsweise nach einem kontinuierlichen Kaskadenverfahren, wobei etwa 65 bis 75% der Katalysatorlösung in Anwesenheit des Butadiens in den ersten Kessel eingespeist wird, und die restliche Menge in einen der folgenden Kessel. Bei der im Temperaturbereich zwischen 10°C und 60°C durchgeführten Lösungspolymerisation werden meist niedrigsiedende aliphatische und aromatische Lösungsmittel verwendet, für die die höchsten Reinheitsforderungen gelten.

Nach dem Durchlaufen des letzten Kessels einer Kaskade wird ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Die Polymerlösung wird anschließend mit desaktivierenden Substanzen, Stabilisatoren u. a. Zusätzen und Wasser gemischt. Danach wird diese Mischung dem Aufarbeitungsteil zugeführt, wo in einem Fallkessel und mittels Wasserdampf-Stripper das restliche Butadien und das Lösungsmittel abgetrieben werden. Die erhaltene wäßrige Dispersion wird auf einem Rüttelsieb oder mittels anderer bekannter Scheider getrennt; das Polymerisat wird gewaschen. Danach wird der Kautschuk getrocknet und zu Ballen gepreßt.

Problematisch ist bei den bekannten kontinuierlichen Polymerisationsverfahren, daß schon nach kurzen Fahrperioden, oft schon nach einigen Tagen, die Reaktionsgeschwindigkeit ohne ersichtlichen Grund zurückgeht. Vorübergehend kann dann durch Regelung mit Hilfe des Katalysatorsystems die Reaktionsgeschwindigkeit noch einigermaßen gehalten werden, jedoch treten dann unerwünschte Abweichungen der physikalischen Kenndaten des Endproduktes auf, und es ist erforderlich, die Polymerisation abubrechen, um die Reaktionskessel zu reinigen. Danach kann wieder normal angefahren werden, bis die obigen Probleme wieder auftreten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei der kontinuierlichen Herstellung von cis-1,4-Polybutadien die Nachteile der bekannten Verfahren, wie Absinken der Polymerisationsgeschwindigkeit und die damit verbundene Abweichung von den physikalischen Parametern, insbesondere dem Mooneywert, zu vermeiden. Die einzelnen Fahrperioden der Produktion sollen wesentlich verlängert werden, bevor die notwendige Reinigung der Polymerisationskessel erfolgt. Die bekannten positiven Kenndaten des hergestellten Stereokautschuks sollen gewährleistet sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von cis-1,4-Polybutadien durch Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien in einer Kesselkaskade mit bekannten Katalysatoren zu entwickeln, das die Erreichung der genannten Ziele ohne technologischen Aufwand, lediglich durch Zusatz eines geeigneten Cokatalysators gewährleistet. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in an sich bekannter Weise 1,3-Butadien in Toluol in einer Kesselkaskade in Gegenwart eines Katalysatorsystems, bestehend aus einer Trialkylaluminiumverbindung, Bortrifluoridetherat, Nickeloktoat und einem Cokatalysator auf Basis von 2-Ethylhexansäure in einer Menge von 3 bis 12% des Nickeloktoatgehaltes im Katalysatorsystem, polymerisiert wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem wurden unter Beibehaltung gleicher Verfahrensbedingungen aus noch nicht geklärten Gründen durchschnittlich 20% längere Fahrperioden erreicht als es bisher möglich war.

Katalysatorsystemkorrekturen, welche die Kenndaten des Endproduktes unerwünscht negativ beeinflussen, waren nicht notwendig. Durch die längeren Fahrperioden ohne Reinigungszyklen der Polymerisationskessel ist eine bedeutende Steigerung der Arbeitsproduktivität erreichbar.

Es ist nicht notwendig, die 2-Ethylhexansäure vor Beginn der Polymerisation vorzulegen, da die positiven Beeinflussungen auch noch stattfinden, wenn der Cokatalysator erst im 2. oder 3. Kessel der Kaskade zugegeben wird. Die besten Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn der erfindungsgemäße Cokatalysator zugegeben wird, solange noch kein 10%iger Umsatz des 1,3-Butadiens stattgefunden hat.

Es stellte sich heraus, daß diese Katalysatorkombination in Toluol gegen Wasser, Alkohol und Amine weniger störanfällig als sonstige Katalysatorkombinationen bei der ionischen Polymerisation von 1,3-Butadien mit hohem Gehalt an 1,4-cis-Struktur ist. Es zeigte sich auch, daß das Molekulargewicht in Gegenwart dieses Katalysatorsystems nicht umgekehrt proportional der Menge des im Katalysator vorhandenen Metalls der Gruppe VIII des PSE (Nickel) ist. Dieser Fakt ist von wesentlicher Bedeutung, da demzufolge während der Polymerisation mit steigendem Umsatz ein gleichmäßiger Anstieg des Molekulargewichts erfolgt. Dieses Merkmal wurde bis jetzt benutzt, um das Molekulargewicht von cis-Polybutadien einzustellen und es innerhalb der gewünschten Grenzen zu halten. Hier stellt sich jedoch das Problem, daß bei Regelung des Molekulargewichts mit Hilfe der zugeführten Katalysatormengen nur dann zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden, wenn sehr reine Ausgangsprodukte bei der Polymerisation verwendet werden. Sehr geringe Mengen der unterschiedlichsten Verunreinigungen genügten, um den Katalysator zu zerstören oder teilweise zu desaktivieren. Da so nur ein Teil des Katalysators aktiv bleibt, weicht nicht nur das mittlere Molekulargewicht des Polymerisats sehr stark vom erwarteten Wert ab, auch die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich wesentlich. Diese Nachteile werden bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination vermieden.

Von Vorteil ist die leichte Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems.

Ein weiterer überraschender Effekt wurde darin gefunden, daß die zur Erzielung einer optimalen Aktivität erforderliche Alterungszeit der Katalysatorlösung durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung wesentlich verkürzt wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind weder die Polymerisationstemperatur noch der Druck, dem die Katalysatorlösung mit dem Butadien ausgesetzt wird, entscheidend. Drücke von 0,1 MPa und darüber oder darunter liegende sowie Temperaturen zwischen -50°C bis 100°C können angewendet werden.

In einer bevorzugten Durchführungsform wird flüssiges Butadien in Toluol unter Inertgasatmosphäre, wie Stickstoff, gelöst und bis +100°C, vorzugsweise 50 bis 90°C, und unter autogenem Druck der vorliegenden Stoffe bei -20°C, polymerisiert.

Die Wirkung von 2-Ethylhexansäure im erfindungsgemäßen Verfahren ist unerwartet, da diese Säure in freier Form noch in keinem einzigen Polymerisationssystem verwendet wurde.

Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems auf Basis von Nickeloktoat ist ferner, daß diese Verbindung ein Metallsalz von 2-Ethylhexansäure ist. Bisher war es notwendig, aufwendige Reinigungsverfahren durchzuführen, um ein säurefreies Salz zu erhalten.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, wobei Beispiel 2 und 3 die Erfindung und Beispiel 1, 4 und 5 den bekannten Stand der Technik (1 ohne 2-Ethylhexansäure, 4 und 5 mit mehr Cokatalysator als es die Erfindung erfordert) erläutern.

Ausführungsbeispiel

Katalysatorsystem:

Nickeloktoat: 0,0275 Millimol pro 1000 g Butadien (berechnet als Nickel)

Bortrifluoridetherat: 1,83 Millimol pro 1000 g Butadien (berechnet als BF_3)

Aluminiumtriethyl: 1,39 Millimol pro 1000 g Butadien (berechnet als Triethylaluminium)

2-Ethylhexansäure als Cokatalysator wie folgt:

Beispiel 1: ohne

Beispiel 2: 4% berechnet auf Nickeloktoatmenge im Katalysatorsystem

Beispiel 3: 10% berechnet auf Nickeloktoatmenge im Katalysatorsystem

Beispiel 4: 15% berechnet auf Nickeloktoatmenge im Katalysatorsystem

Beispiel 5: 20% berechnet auf Nickeloktoatmenge im Katalysatorsystem

Die Polymerisation wurde in einer Kesselskade mit 4 Reaktoren von je 12 m³ in einem Verhältnis von ca. 7 Gew.-Tl. Toluol und 1 Gew.-Tl. 1,3-Butadien durchgeführt.

Durchschnittliche Polymerisationstemperatur: 70°C

Durchschnittlicher Durchlauf 27,4 m³/Std. cis-1,4-Polybutadienlösung

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt, aus der einige physikalische Kenndaten nach 24, 72, 168 Stunden und 2, 3, 4 Wochen Betriebsdauer ersichtlich sind. Ferner enthält diese Tabelle den Umsatz nach dem Ausfahren aus dem 4. Reaktionskessel.

Es ist ersichtlich, daß gemäß dem Stand der Technik nach etwa 3 bis 4 Wochen eine Reinigung notwendig war. Bei den erfindungsgemäßen Versuchen 2 und 3 war erst eine Reinigung nach 38 bzw. 44 Tagen notwendig, bei Beispiel 4 nach 30 Tagen. Beispiel 5 ergab kein verkaufsfähiges Produkt, die Polymerisation wurde nach 3 Tagen abgebrochen.

Tabelle 1

Betriebs- dauer	Beispiel 1			Beispiel 2			Beispiel 3			Beispiel 4			Beispiel 5		
	% Umsatz	% 1,4-cis- Anteil	Mooney- Viskos.	% Umsatz	% 1,4-cis- Anteil	Mooney- Viskos.	% Umsatz	% 1,4-cis- Anteil	Mooney- Viskos.	% Umsatz	% 1,4-cis- Anteil	Mooney- Viskos.	% Umsatz	% 1,4-cis- Anteil	Mooney- Viskos.
24 Std.	97,2	94,8	38	97,1	95,0	37	97,0	95,6	34	96,8	92,9	28	95,2	87,3	24
72 Std.	99,7	95,2	52	99,6	95,1	51	99,7	95,5	54	99,4	94,1	48	97,4	85,0	27
168 Std.	99,7	95,3	50	99,75	95,3	50	99,8	95,7	52	99,3	93,8	50	abgebrochen		
2 Wochen	98,3	93,9	50	99,7	95,2	52	99,7	95,3	50	99,0	94,0	49			
3 Wochen	93,2	92,2	58	99,6	95,2	52	99,7	95,5	51	95,2	94,4	49			
4 Wochen	Reinigung			99,5	95,4	50	99,4	95,4	50	93,6	94,2	47			