



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

Int. Cl. 3

(11) C 08 F 136/06

C 08 F 4/42

C 08 F 4/52

213 934

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 08 F/2482 982

(22) 28.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKÖPAU, DD  
 (72) DUNKEL, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.; DRECHSLER, KARL, DR. DIPL.-CHEM.;  
 LEHMANN, HANS-DIETER, DIPL.-CHEM.; SCHULZ, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; DD;  
 TAEGLICH, ULLA, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CIS-1,4-POLYBUTADIEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Butadien-1,3 in Lösung mit Hilfe eines komplexen Nickelkatalysators zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien mit verbesserten Eigenschaften. Ziel der Erfindung sind gelfreie Polybutadiene mit hohem cis-Struktur-Anteil und geringer Kaltfluß-Neigung, die ohne Schwierigkeiten zu Vulkanisationsmischungen verarbeitet und diese wieder gut verspritzt oder kalandriert werden können und vulkanisiert Gummiartikel mit verbessertem dynamischen Verhalten ergeben. Die Aufgabe, die darin besteht, die Polymerisation mit Hilfe eines homogen gelösten, hochaktiven, stereospezifisch wirkenden komplexen Katalysators mit langer Lebensdauer und der Fähigkeit zur Erzeugung gewünschter Polymerstrukturen durchzuführen, wird dadurch gelöst, daß ein Gemisch aus (1) einer Nickelverbindung, (2) Borfluorid oder dessen Komplexen und (3) einer Organoaluminiumverbindung in Gegenwart (4) eines monomeren oder polymerisierten Diens in Kohlenwasserstoff-Lösung bei Temperaturen von 10 bis 40°C mindestens 10 und maximal 30 Minuten gealtert wird und danach mit dem zu polymerisierenden Butadien in Kontakt gebracht wird. Das Verfahren ist für großtechnische kontinuierliche Betriebsweise geeignet.

**Titel der Erfindung**

**Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien**

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Butadien-1,3 in Lösung mit Hilfe eines komplexen Nickelkatalysators zur Herstellung von in der Gummi-Industrie einsetzbarem cis-1,4-Polybutadien mit verbesserten Eigenschaften.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es sind mehrere Methoden zur Polymerisation von Butadien in Lösung mit Hilfe cis-dirigierender, durch Reaktion von Nickelverbindungen mit metallorganischen und gegebenenfalls weiteren Verbindungen und durch "Altern" solcher Reaktionsmischungen gebildeter komplexer Katalysatoren bekannt, mit denen hochmolekulare Polybutadiene mit 90 und mehr Prozent cis-Anteil gebildet werden können.

So ist nach der GB-PS 906 053 bekannt, einen polymerisationsaktiven Katalysator aus zwei Komponenten, einer Nickelverbindung und einer Aluminium-organoverbindung, in Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln zu bilden. Die gewünschte Aktivität wird dabei erreicht durch "Altern", das heißt durch mindestens 15 Minuten währendes Inkontakthalten der beiden Komponenten oder durch Erwärmen dieser Mischung in Gegenwart von Lösungsmitteln, die den sich bildenden aktiven Komplex aufnehmen. Nach Angabe dieser GB-PS "ergeben beide

Prozeduren substantiell die gleichen Resultate" mit dem Vorteil der kürzeren Reaktions-(Alterungs-)zeit bei erhöhten Temperaturen.

Eine Verbesserung hinsichtlich Polymerisationsaktivität, Anwendungsbreite und cis-Strukturanteil sowie Gelgehalt der Polymeren erlauben Drei-Komponenten-Katalysatoren aus Nickelverbindungen, Metallorganoverbindungen und freien oder komplexen Borhalogeniden gemäß DE-AS 12 13 120 und 12 14 002. Die Polymerisationsaktivität des in Lösung befindlichen Katalysators ist vermindert, und die Gelbildung im Polymeren tritt verstärkt auf, wenn der Katalysator, zum Beispiel infolge ungenügender Löslichkeit der Komponenten, bei erhöhten Temperaturen gebildet werden muß. Dagegen bewirkt auch eine längere Alterungszeit bei Raumtemperaturen und darunter nur einen geringen beziehungsweise praktisch keinen Aktivitätsverlust; höhere Alterungstemperaturen erfordern danach kurze Alterungszeiten, niedrige Temperaturen erlauben längere Alterungsperioden.

Zur Überwindung der Nachteile derartiger Katalysator- und Polymerisations-Systeme, die sich aus unvollständiger Löslichkeit einzelner, den Katalysatorkomplex bildenden Komponenten beziehungsweise aus Inhomogenitäten des Komplex-Systems selbst ergeben, wurde in der DE-PS 15 70 779 vorgeschlagen, die Polymerisation mit Hilfe eines katalytisch wirksamen Komplexes durchzuführen, der aus den nach DE-PS 12 14 002 bekannten Komponenten und zusätzlich einer kleinen Menge eines konjugierten Diens als vierter Komponente und unter Anwendung eines Alterungsprozesses gebildet wird. Hochmolekulares, hohe cis-Struktur-Anteile enthaltendes und gelfreies Polybutadien wird nach den Angaben dieser DE-PS erzeugt, wenn eine Mischung der Komponenten, vorteilhaft in Lösung, bei vorzugsweise 30 bis 80 Grad Celsius für eine Zeitdauer von einigen Sekunden bis zu einigen Stunden gealtert wird, wobei das Kriterium eine hohe Polymerisations-Aktivität ist (äußerlich erkennbar an der Farbe und dem Fehlen des Tyndall-Effektes) und die Alte-

rungsdauer in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung und vor allem der Alterungstemperatur festgelegt wird, das heißt, daß bei Wahl höherer Temperaturen, wie sie bekanntlich zur Erzeugung von Polymeren mit höherem Molekulargewicht angewendet werden, entsprechend kürzere Alterungszeiten eingehalten werden können beziehungsweise müssen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird als relativ wenig von der Alterungstemperatur beeinflußt beschrieben.

In weitergehenden Untersuchungen der so hergestellten cis-Polybutadiene ist erkannt und in der DD-PS 61 351 beansprucht worden, daß die für diese Polymeren typische und lästige Kaltfluß-Neigung nur dann im wesentlichen beseitigt werden kann, wenn bei der Katalysatorherstellung die zusätzliche vierte Komponente, das konjugierte Dien, innerhalb ganz bestimmter Grenzen ihrer Menge relativ zur Nickelverbindung eingesetzt wird; außerdem soll die Alterung der Komponenten-Mischung mindestens 16 und vorzugsweise mindestens 30 Minuten lang durchgeführt werden. Eine obere Grenze der Alterungszeit wird nicht ausdrücklich bestimmt; das Optimum der Alterungsdauer, gemessen an der Polymerisationsaktivität und dem erzielbaren durchschnittlichen Polymerisationsgrad und Gelgehalt der Polybutadiene, ist nach dem Vorschlag der genannten DD-PS ebenfalls abhängig von der gewählten Alterungstemperatur und dem Anteil der vierten Komponente des den Katalysator bildenden Systems. Die Alterungszeit kann verringert werden, wenn zunehmende Alterungstemperaturen, zum Beispiel als Mittel der Einstellung höherer Molekulargewichte der Polybutadiene, oder Dien-Mengen an der unteren Grenze angewendet werden. In jedem Falle fordert die DD-PS 61 351 eine vorzugsweise wenigstens 30 Minuten dauernde Alterung.

Längere Alterungszeiten von komplexe Nickelkatalysatoren enthaltenden gelösten Systemen werden auch für andere Verfahrensweisen der Butadien-Polymerisation zu cis-1.4-Polybutadien als möglich beziehungsweise notwendig angegeben,

so in der DE-PS 18 14 011, in der eine bis zu 50 Stunden im Temperaturbereich von 0 bis 77 Grad Celsius währende Alterung unabhängig von der Anwesenheit des Borfluorids (oder eines Komplexes davon oder von HF) vorgeschlagen wird, um - in Verbindung mit der Polymerisation in nur einem Reaktor bei Einhaltung eines Mindestverhältnisses von polymerem zu monomerem Butadien und unter Beibehaltung hoher Polymerisationsaktivität - die Polymerisationszone frei von gelhaltigem Polymerisat zu halten.

Die vorgeschlagenen Lösungen streben reproduzierbar hohe Polymerisationsaktivität der Katalysatorkomplexe sowie die Regelung des durchschnittlichen Molekulargewichtes, des Gelgehaltes und der Kaltfluß-Neigung der Polybutadiene an, sie sind jedoch insbesondere für denjenigen, der mit der technischen Herstellung von cis-Polybutadien oder entsprechenden Vulkanisaten befaßt ist, unbefriedigend im Hinblick auf das notwendige Niveau der technologischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der Polybutadiene. Die Behauptung in der DE-PS 16 20 927, die vorgeschlagene Lösung gestatte es, neben geringer Kaltfluß-Neigung Produkte mit hoher Zugfestigkeit und vergrößerter Verarbeitungsfähigkeit zu erreichen, wird ohne Beispiele oder Vergleichswerte anzugeben aufgestellt und kann allgemein in der Praxis nicht bestätigt werden. Generell besteht der Nachteil der bekannten Verfahren darin, daß bei ihrer Anwendung cis-1,4-Polybutadiene erzeugt werden, denen hinsichtlich ihrer Be- und Verarbeitung, der Herstellung von Vulkanisationsmischungen und der dynamischen Beanspruchung von Vulkanisaten nach wie vor gewisse Mängel anhaften. Diese Mängel äußern sich vor allem - auch bei den Produkten mit günstigem Verhalten unter der Wirkung sehr kleiner Scherkräfte, das heißt mit geringer Kaltfluß-Neigung selbst bei relativ niedriger Mooney-Plastizität - unter der Wirkung einer hohen Scherbeanspruchung. So neigt das Walzfell zu Rauhigkeit und rissiger Oberfläche als Folge erhöhter Neigung zur Schrumpfung, im Kneiter machen sich besonders bei Hochleistungsbedingungen verstärkt Tendenzen zum Krümeln der Mischung nachteilig bemerkbar. Trotz einer Mooney-Plastizität

des rohen cis-Polybutadiens im gewünschten Bereich wird oft nur ein unzureichendes und ungenügend reproduzierbares Plastizitäts-Niveau der Vulkanisationsmischung erreicht. Maßhaltigkeit und Oberflächengüte von Spritzlingen sind entsprechend der Schrumpfungs-Neigung nicht voll befriedigend. Vulkanisate zeigen ein für stark beanspruchte Artikel ungelhaftes Ermüdungsverhalten und Erholungsvermögen.

Der Nachteil der bisher vorgeschlagenen Lösungen besteht darin, daß die Alterungsbedingungen für den Polymerisationskatalysator nach solchen Merkmalen der Polymerisation beziehungsweise des Polymerisates festgelegt werden, die das Verhalten dieser Polymerisate unter Verarbeitungs- und Gebrauchsbedingungen nicht erkennen lassen, wobei die Alterungszeit wiederum in eine besondere Beziehung zur Temperatur des Alterungsprozesses gebracht und in Abhängigkeit von dieser festgelegt wird.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein gelfreies Polybutadien mit mindestens 90 Prozent cis-Strukturanteil und mit niedrigem Kaltfluß herzustellen, das die vorstehend beschriebenen Mängel nicht besitzt und daher zuverlässig zu rußfreien und rußgefüllten Mischungen verarbeitet werden kann, die ohne Schwierigkeiten verspritzt und kalandriert und zu Artikeln mit hoher dynamischer Beanspruchbarkeit vulkanisiert werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Polymerisation von Butadien-1,3 in Lösung unter Mitwirkung eines homogen gelösten, hochaktiven, stereospezifisch wirkenden komplexen Nickel-Katalysators mit einer ausreichend langen Lebensdauer zu entwickeln, mit dem ein Polybutadien herstellbar ist, das dem formulierten Ziel gerecht wird.

Es wurde gefunden, daß sich weitgehend unabhängig von der Art und den molaren Verhältnissen der beteiligten Komponenten und den Bedingungen der nachfolgenden Polymerisation innerhalb der bekannten Grenzen, die für das Erreichen sehr hoher Polymerisationsaktivität und Stereospezifität sowie gewünschter Mooney-Viskosität gelten, durch die Wahl der Alterungsbedingungen für den Katalysatorkomplex das Verarbeitungsverhalten des cis-Polybutadiens und seiner Mischungen sowie das dynamische Verhalten daraus hergestellter Vulkanisate entscheidend verändern läßt. Die durch gelchromatografische Analyse der Polymeren und durch Messung ihres Relaxationsverhaltens gestützten Untersuchungen ergaben, daß hinsichtlich der zu verbessernden Eigenschaften Alterungs-temperatur und -dauer nicht in einem einfachen überschaubaren Abhängigkeitsverhältnis wirken, wie es hinsichtlich der Katalysatoraktivität erscheint; eine Äquivalenz der Alterungsbedingungen in dem Sinne, daß man entsprechend den bekannten Vorschlägen Auswirkungen zum Beispiel einer Erhöhung der Alterungszeit ausgleichen könne durch eine entsprechende Erniedrigung der Alterungstemperatur oder umgekehrt, trifft bezüglich der viskoelastischen Eigenschaften der erzeugten Polybutadiene nicht zu.

Die dem Fachmann bekannte Tatsache, daß verschiedene Polybutadiene gleichen Mooney-Wertes unterschiedlich verarbeitbare Mischungen und differenzierte Vulkanisate ergeben, läßt den Mangel einer solchen Annahme und der darauf aufbauenden Vorschläge zur Durchführung der Katalysatorherstellung mit der Aktivität oder dem erreichbaren Mooney-Wert als Maßstab bereits erkennen.

Es wurde gefunden, daß in ihrer Dauer deutlich begrenzte Alterungszeiten eingehalten werden müssen, um über die Grundforderung nach gelfreiem, cis-reichem Polybutadien mit brauchbarer durchschnittlicher Molmasse und geringer Kaltfluß-Neigung hinaus Produkte mit den aufgabengemäßen Eigenschaften zu erzeugen.

Die obere Zeitdauer-Grenze des Katalysatorbildungsprozesses, der im Temperaturbereich von 0 bis 80 Grad Celsius, vorzugsweise 10 bis 40 Grad Celsius durchgeführt wird, liegt bei maximal 30 Minuten.

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien durch Polymerisation von Butadien-1,3 in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel unter Inertbedingungen bei einer Temperatur im Bereich zwischen -20 und 150 Grad Celsius und einem zur Aufrechterhaltung einer flüssigen Phase ausreichenden Druck in Gegenwart von Katalysatoren, die durch Mischen von

- (1) wenigstens einem Nickelsalz einer organischen Carbonsäure oder einem Organo-Komplex des Nickels,
- (2) Bortrifluorid oder einem organischen Komplex desselben,
- (3) wenigstens einer Organo-Aluminium-Verbindung in Gegenwart
- (4) einer geringen Menge eines konjugierten Dien-Kohlenwasserstoffes oder eines Polymeren desselben in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel hergestellt werden, wobei die Mischung der Komponenten (1) bis (4) im Temperaturbereich zwischen 0 und 80 Grad Celsius gealtert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dauer der Alterung nicht mehr als 30 Minuten beträgt.

Es ist aus dem bekannten Stand der Technik keineswegs naheliegend abzuleiten, daß für relativ weite und insbesondere technisch interessierende Bereiche der übrigen Parameter der Katalysatorbildungs- und Polymerisationsphase eine Grenze für die Zeitdauer der Alterung der Komponentenmischung existiert, oberhalb derer sich die viskoelastischen Eigenschaften der rohen cis-Polybutadiene und ihrer Mischungen und das dynamische Verhalten ihrer Vulkanisate nachteilig gestalten. Insbesondere haben die Vorschläge, Alterungszeit und -temperatur in wechselseitiger Wirkung auf Aktivität und Kaltfluß-Neigung zu nutzen, bisher eine solche Grenze übersehen lassen. Ganz besonders hat die Tatsache, daß im Rahmen bekannter Verfahren hergestellte Katalysatoren im Verlaufe selbst einiger Stunden und Tage keine äußerlich erkennbaren Veränderungen und vor allem keinen wesentlichen Verlust an Aktivität und Stereospezifität erleiden, einen entscheidenden Einfluß der Alterungszeit auf die obengenannten Eigenschaften nicht erwarten lassen.

Um einerseits die Aktivität des Katalysators möglichst effizient für die Polymerisation zu nutzen und um andererseits ein gelfreies Polybutadien mit geringer Kaltfluß-Neigung zu garantieren, ist es zweckmäßig, die Mischung der Katalysator-Komponenten mindestens einige, zum Beispiel 10 Minuten im angegebenen Temperaturbereich zu halten, bevor der Kontakt mit dem zu polymerisierenden Butadien erfolgt. Mehr als 30 Minuten darf jedoch die Misch- oder Alterungszeit nicht betragen, da dann die geforderten Eigenschaften der Polybutadiene nicht erhalten werden.

Repräsentative Beispiele für die Nickelsalze sind das Acetat, Benzoat, Octoat, Ethylhexanoat, Stearat, Naphthenat; Beispiele für Organokomplexe sind das Nickeltriacarbonyl, Nickelacetylacetonat, Nickel acetoacetat, Nickelsalicylaldehydimin.

Als organische Komplexe des Borfluorids können zum Beispiel die der Alkohole, Phenole und Ether verwendet werden, vorzugsweise wird der Bortrifluorid-Diethylether-Komplex eingesetzt.

Als Organo-Aluminium-Verbindungen werden Aluminiumtrialkyle mit 2 bis 8 C-Atomen je Alkylgruppe oder Gemische derselben verwendet, vorzugsweise wird Aluminiumtriethyl eingesetzt. Als vierte Komponente wird vorzugsweise Butadien-1.3 selbst eingesetzt.

Die Verhältnisse, in denen diese Katalysatorkomponenten eingesetzt werden, betragen 3 bis 20 Mol Borfluorid beziehungsweise 1 bis 20 Mol Aluminiumtrialkyl beziehungsweise 0,5 bis 35 Mol Dien je Grammatom Nickel, und der gebildete Katalysator wird in einer Menge (berechnet als Nickel) von 0,01 bis 1,5 mg-Atom je Mol Butadien eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis von monomerem Butadien zu Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 1:4 bis 1:8, das für die Katalysatorbildung benutzte Lösungsmittel ist im allgemeinen ein gesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff und vorzugsweise das gleiche wie das in der Polymerisation eingesetzte, zum Beispiel Toluol. Es ist vorteilhaft, das erfundungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen.

Der Abbruch der Polymerisation und die Aufarbeitung der Polymerlösung zu festem stabilisiertem Kautschuk erfolgen

in an sich bekannter Weise.

Das Verfahren wird an Hand von Beispielen näher erläutert.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1:

Die Polymerisation läuft in auf 40°C thermostatierten Druckflaschen von 0,5 Liter Inhalt ab, in denen jeweils 30 g Butadien in 182 ml Toluol gelöst unter inerten Bedingungen vorliegen. Die Toluol-Lösungen von Nickelnaphthenat (11,3 ml, 0.035 Gew.-% Ni, 0.5 Gew.-% Butadien), Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (2,2 ml, 1.5 Gew.-%  $\text{BF}_3$ ) und Aluminiumtriethyl (9,9 ml, 0.5 Gew.-%  $\text{AlEt}_3$ ) werden vorgemischt, die Mischung wird unter den angegebenen Bedingungen (Tab.1) gealtert und dann in die Vormischung aus Butadien und Toluol eingespritzt. Die Polymerisation wird nach 120 Minuten abgebrochen, die klare Lösung wird mit 250 mg 2,6-di-tert.-butyl-p-Kresol (Jonol) versetzt und in Isopropanol (mit 5 g Jonol pro l) eingegossen. Der gefällte Kautschuk wird im Vakuum bei 40°C getrocknet. Die Ergebnisse zeigt die Tab.1.

Tab. 1

Alterungstemperatur: 60°C

Alterungszeit (Minuten)	20	40	60	120
Polymerausbeute (%)	89	89	88	94
$[\eta]$ (Toluol, 25°C; dl/g)	2,61	2,78	3,10	3,70
$\Delta M_1 [(1+15) - (1+4)]$ (25°C, 0,2 Upm)	-0,4	+18,2	+50,5	+35,0
elastischer Anteil $a_{0/1}$ (25°C, Mooney-Einh.)	65,8	109	165	159
Relaxationsgeschwindigkeit $-a_{1/1}$ (bei $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ , 25°C)	0,51	0,33	0,24	0,24
Kaltfluß (Düse 0,635 mm, 50°C 0,245 kp/cm <sup>2</sup> ; mg/min)	0,30	0,20	0,25	

Das viskoelastische Verhalten der mit 40 Minuten und länger gealterten Katalysatormischung hergestellten cis-Polybutadiene ist deutlich ungünstiger.

Beispiel 2:

Die Polymerisationen werden wie in Beispiel 1 ausgeführt mit der Änderung, daß eine entsprechende Menge einer Lösung von Nickeloctoat (0.03 % Ni; 0.48 % Butadien) in Toluol verwendet wird und die Alterung des Gemisches der Katalysatorkomponenten bei 40°C gemäß Tab. 2 erfolgt.

Tab. 2

Alterungszeit (Minuten)	10	20	30	40
Polymerausbeute (%)	91	88	91	89
$[\eta]$ (Toluol, 25°C, dl/g)	2,40	2,59	2,67	2,72
$\Delta M_L [(1+15)-(1+4)]$				
25°C, 0.2 Upm)	0,1	0,3	5	25
$a_{0/1}(25^\circ\text{C}; \text{ME})$	44,0	60,1	70,5	120
$-a_{1/1}(\gamma = 1\text{s}^{-1}; 25^\circ\text{C})$	0,54	0,50	0,46	0,32
Kaltfluß (mg/min)	1,0	0,30	0,20	0,30

Es ist zu sehen, daß nur eine Alterungszeit von bis zu 30 Minuten ein Polybutadien mit günstiger viskoelastischer Charakteristik herzustellen erlaubt.

Beispiel 3:

Die Polymerisation wird bei 80°C in einem 1,5-Liter-Autoklaven mit einer Vormischung aus 476 g Toluol und 113 g Butadien ausgeführt, in welche eine Komponentenmischung aus Toluol-Lösungen von Nickel-ethylhexanoat (9,6 ml; 0.27 % Ni, 15 Mol Butadien pro mg-Atom Ni), Bortrifluorid-Diethylether-Komplex (15,5 ml, 1.32 %  $\text{BF}_3$ ) und Triethyl-Aluminium (7,1 ml, 5.0 %  $\text{AlEt}_3$ ) nach Alterung bei 30°C und den in Tab. 3 angeführten Zeiten eingebracht wird. Die Polymerisation wird nach 75 Minuten abgebrochen, die mit Jonol stabilisierte Lösung wird zur Isolierung des Festkautschuks mit Wasserdampf und Heißwasser, welches 0,2 Teile eines Tensides auf 100 Teile Polymer enthält, behandelt. Der feuchte Kautschuk wird bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Ergebnisse enthält die folgende

Tab. 3.

Tab. 3

	I	II	III
Alterungszeit (Minuten)	25	45	65
Polymerausbeute (%)	99,5	94	98
cis-Strukturanteil (%)	95,5	95,0	95,0
ML(1+4, 100°C, 2 Upm)	39,2	39,0	40,0
$\Delta ML[(1+15)-(1+4)]$			
25°C, 0,2 Upm)	-1,0	+2,8	+3,5
$a_{0/1}(25^\circ\text{C}; \text{ME})$	47,0	52,0	54,4
(100°C; ME)	17,1	19,5	20,2
$-a_{1/1}(\gamma = 1 \text{ s}^{-1})$ ( 25°C)	0,55	0,45	0,43
(100°C)	0,67	0,60	0,60
Kaltfluß (mg/min)	0,40	0,30	0,35
BIT(70°C) (Minuten)	1,9		3,0

Das Verarbeitungsverhalten des Produktes I ist deutlich verbessert.

#### Beispiel 4:

Die Polymerisation wird kontinuierlich in mehreren in Serie geschalteten 2 m<sup>3</sup>-Rührkesseln bei 68 bis 77°C durchgeführt. Der stündliche Mengendurchsatz beträgt dabei für Toluol 1590 l, Butadien 586 l, Nickeloctoat 0,104 kg (als Nickel), Bortrifluorid-etherat 1,026 kg (als BF<sub>3</sub>), Aluminiumtriethyl 1,728 kg. Die den Katalysator bildenden Komponenten gehen dabei als Lösungen in Toluol zusammen mit 1,5 kg Butadien/h über einen Vormischer in die Polymerisationszone, wobei die mittlere Verweilzeit des Gemisches (gleich Alterungszeit) im Vormischer die in der folgenden Tab. 4 angegebenen Werte besitzt; das Gemisch wird dabei auf 27 bis 30°C gehalten. Der Endumsatz liegt in jedem Falle um 97 %, bei einer mittleren Verweilzeit für die Polymerisation von 3,7 Stunden. Die Polymerlösung wird nach bekannten Methoden deaktiviert, stabilisiert und in einem mehrstufigen Stripper aufgearbeitet zu einem wasserfeuchten Polymerisat, das zweistufig entwässert wird. Alle Produkte besitzen einen cis-Struktur-Anteil um 96 %.

Tab. 4

In beiden Fällen - nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie im Vergleichsbeispiel - besitzen die Katalysatoren gleiche Polymerisationsaktivität und bewirken die Bildung von Polybutadienen nahezu gleicher Mooney-Viskosität und Kaltfluß-Neigung sowie cis-Isomeren-Beteiligung, jedoch besitzt das erfindungsgemäß hergestellte Polybutadien (mit einer Katalysator-Alterungszeit weniger als 30 Minuten) eindeutig die besseren viskoelastischen Kennwerte und dynamischen Eigenschaften; sein Verarbeitungsverhalten sowie der Gebrauchswert seiner Vulkanisate sind verbessert.

### Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von cis-1,4-Polybutadien mit verbesserten dynamischen Eigenschaften durch Polymerisation von Butadien-1,3 in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel unter Inertbedingungen bei einer Temperatur im Bereich zwischen -20 und +150 Grad Celsius und einem zur Aufrechterhaltung einer flüssigen Phase ausreichenden Druck in Gegenwart von Katalysatoren, die durch Mischen von

- (1) wenigstens einem Nickelsalz einer organischen Carbonsäure oder einer Organo-Nickel-Verbindung,
- (2) Bortrifluorid oder einem organischen Komplex desselben,
- (3) wenigstens einer Organo-Aluminium-Verbindung in Gegenwart
- (4) einer geringen Menge eines konjugierten Dien-Kohlenwasserstoffes oder eines Polymeren desselben in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel hergestellt werden, wobei die Mischung der Komponenten (1) bis (4) vor dem Inkontaktbringen mit dem zu polymerisierenden Butadien im Temperaturbereich zwischen 0 und +80 Grad Celsius gealtert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Alterung nicht mehr als 30 Minuten beträgt.