



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 256 866 A5

 4(51) C 08 F 136/06
 C 08 F 36/06
 C 08 F 2/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

 (21) AP C 08 F / 300 050 8
 (31) 830,814
 923,368

 (22) 19.02.87
 (32) 19.02.86
 27.10.86

 (44) 25.05.88
 (33) US

(71) siehe (73)

(72) Throckmorton, Morford T.; Stachowiak, Robert W.; Wilson, Christopher L., US

(73) The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio 44316-0001, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

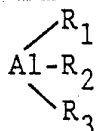
(54) Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse

(55) Verfahren, Polymerisation, Butadien, Masse, Herstellung Polybutadien, Massepolymerisationsverfahren, Umsätze, Reaktionszone, Katalysatorsystem, Organoaluminiumverbindung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse zur Herstellung von Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt nach einem kontinuierlich arbeitenden Massepolymerisationsverfahren unter Erzielung sehr hoher Umsätze. Dieses Verfahren besteht darin, (1) in einer Reaktionszone 1,3-Butadien, ein Katalysatorsystem aus (a) einer Organoaluminiumverbindung, (b) einer löslichen Nickel enthaltenden Verbindung und (c) einer Fluor enthaltenden Verbindung einzuführen, (2) das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 60% polymerisieren zu lassen, wobei Bedingungen eingehalten werden, unter denen eine ausreichende Abkühlung aufgrund einer Verdampfung in der Reaktionszone erfolgt, um die Temperatur innerhalb eines Bereiches von 10°C bis 30°C zu halten, und (3) kontinuierlich das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt aus der Reaktionszone abziehen, wobei, um das Molekulargewicht des Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt herabzusetzen, die erfindungsgemäße Polymerisationen im allgemeinen in Gegenwart wenigstens eines Molekulargewichtsregulators durchgeführt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse zu einem Polybutadien mit einem hohen cis-1,4-Gehalt nach einem kontinuierlichen Verfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - (1) das 1,3-Butadien, ein Katalysatorsystem, gekennzeichnet durch (a) eine Organoaluminiumverbindung, (b) eine lösliche Nickel enthaltende Verbindung und (c) eine Fluor enthaltende Verbindung, und wenigstens ein Molekulargewichtsregulator, ausgewählt aus der Gruppe, die aus α -Olefinen, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Allen, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, 1,2,4-Trivinylcyclohexen, 1-trans-4-Hexadien, 4-Vinylcyclohexen und Wasserstoff besteht, in eine Reaktionszone eingeführt werden,
 - (2) das 1,3-Butadien zu Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 60% polymerisieren gelassen wird, wobei Bedingungen eingehalten werden, unter denen eine ausreichende verdampfende Abkühlung in der Reaktionszone stattfindet, um eine Temperatur im Bereich von 10°C bis 130°C aufrechtzuerhalten, und
 - (3) kontinuierlich das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt aus der Reaktionszone abgezogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß flüssiges 1,3-Butadienmonomeres in ein im wesentlichen lösungsmittelfreies Reaktionsmedium eingeführt wird, bestehend aus nichtumgesetztem flüssigem 1,3-Butadienmonomeren und einem Katalysatorsystem, gekennzeichnet durch (a) eine Organoaluminiumverbindung, (b) eine Nickel enthaltende Verbindung und (c) eine Fluor enthaltende Verbindung, mit einer solchen Geschwindigkeit sowie einem Mischen, die dazu ausreichen, daß das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 60% polymerisiert, wobei das flüssige 1,3-Butadien durch Verdampfen eine Abkühlung bewirkt, um das Reaktionsmedium auf einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 130°C zu halten.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verwendete Reaktionszone ein Reaktor/Extruder ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzte Organoaluminiumverbindung der Strukturformel

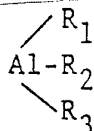


entspricht, worin R_1 aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkarylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkoxygruppen, Wasserstoff oder Fluor besteht, und R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkarylgruppen sowie Arylalkylgruppen besteht.

5. Verfahren nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die lösliche Organonickelverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Nickelsalzen und Nickel enthaltenden organischen Säuren, die ungefähr 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome enthalten, besteht.
6. Verfahren nach Punkt 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Fluor enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Fluorwasserstoffkomplexen sowie Bortrifluoridkomplexen besteht.
7. Verfahren nach Punkt 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der verwendete Molekulargewichtsregulator ein α -Olefin ist.
8. Verfahren nach Punkt 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der verwendete Molekulargewichtsregulator aus 1-Buten besteht.
9. Verfahren nach Punkt 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Temperatur zwischen 20°C und 100°C eingehalten wird.
10. Verfahren nach Punkt 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktor/Extruder ein selbstreinigender Reaktor/Extruder mit einer Selbstreinigungswirkung von wenigstens ungefähr 90% ist.
11. Verfahren nach Punkt 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verweilzeit in der Reaktionszone ungefähr 5 Minuten bis ungefähr 20 Minuten beträgt.
12. Verfahren nach Punkt 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens 80% polymerisiert wird.
13. Verfahren nach Punkt 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Kautschukchemikalie zu dem

Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt zugesetzt wird, nachdem es aus der Reaktionszone abgezogen worden ist.

14. Verfahren nach Punkt 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kautschukchemikalie in einem Verarbeitungsöl oder in einem Mineralöl aufgelöst wird.
15. Verfahren nach Punkt 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kautschukchemikalie ein Antiabbaumittel ist.
16. Verfahren nach Punkt 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kautschukchemikalie ein Abstoppmittel (shortstop) ist.
17. Verfahren nach Punkt 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Molekulargewichtsregulator ein α -Olefin ist, das 2 bis ungefähr 10 Kohlenstoffatome enthält.
18. Verfahren nach Punkt 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das α -Olefin in der Reaktionszone in einer Konzentration von 0,1 phm bis 15 phm vorliegt.
19. Verfahren nach Punkt 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der Reaktionszone in dem Bereich von 20°C bis 100°C gehalten wird.
20. Verfahren nach Punkt 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von mehr als 90% polymerisiert wird.
21. Verfahren nach Punkt 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Organoaluminiumverbindung eine Trialkylaluminiumverbindung ist, die lösliche Nickel enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Nickelsalzen und Nickel enthaltenden organischen Säuren, die ungefähr 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome enthalten, besteht, und die Fluor enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Fluorwasserstoffkomplexen sowie Bortrifluoridkomplexen besteht.
22. Verfahren nach Punkt 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis der Organoaluminiumverbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung in dem Bereich von ungefähr 0,3:1 bis ungefähr 300:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung zwischen ungefähr 0,5:1 und ungefähr 200:1 liegt und das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung im Bereich von ungefähr 0,4:1 und ungefähr 10:1 liegt.
23. Verfahren nach Punkt 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Organoaluminiumverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid sowie Diethylaluminiumfluorid besteht.
24. Verfahren nach Punkt 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß die lösliche Nickel enthaltende Verbindung aus Nickeloctanoat besteht.
25. Verfahren nach Punkt 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis der Organoaluminiumverbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 2:1 und ungefähr 80:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 3:1 und ungefähr 100:1 liegt und das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung im Bereich von ungefähr 0,7:1 und ungefähr 7:1 liegt.
26. Verfahren nach Punkt 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt nach dem Austreten aus der Reaktionszone von flüchtigen Bestandteilen befreit wird.
27. Verfahren nach Punkt 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.-% des Verarbeitungsöls oder des Mineralöls in das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt, bezogen auf das Gewicht des Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt, eingemengt werden.
28. Verfahren nach Punkt 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionszone bei einer Temperatur im Bereich von 35 bis 85°C gehalten wird und die Verweilzeit in der Reaktionszone ungefähr 8 Minuten bis ungefähr 12 Minuten beträgt.
29. Verfahren nach Punkt 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Abstoppmittel aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Kolophoniumsäuren und Tallölen besteht.
30. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verwendete Organoaluminiumverbindung der Strukturformel



-entspricht, worin R_1 aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkylgruppen, Arylgruppen,

- Alkarylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkoxygruppen, Wasserstoff und Fluor besteht, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkarylgruppen und Arylalkylgruppen besteht, die lösliche Nickelverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Nickelsalzen und Nickel enthaltenden organischen Säuren, die ungefähr 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome enthalten, besteht, und die Fluor enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Fluorwasserstoffkomplexen sowie Bortrifluoridkomplexen besteht.
31. Verfahren nach Punkt 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis der Organoaluminiumverbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 0,3:1 und ungefähr 300:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 0,5:1 und ungefähr 200:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung im Bereich von 0,4:1 und ungefähr 10:1 liegt, die Temperatur im Bereich von 20°C bis 100°C gehalten wird und das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 80% polymerisiert wird.
 32. Verfahren nach Punkt 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis der Organoaluminiumverbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 2:1 und ungefähr 80:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der löslichen Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 3:1 und ungefähr 100:1 liegt, das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung im Bereich von ungefähr 0,7:1 und ungefähr 7:1 liegt, die Organoaluminiumverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid sowie Diethylaluminiumfluorid besteht, die lösliche Nickel enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Nickelnaphthenat, Nickeloctanoat und Nickelneodecanoat besteht, und das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 90% polymerisiert wird.
 33. Verfahren nach Punkt 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation in einem Reaktor/ Extruder durchgeführt wird.
 34. Verfahren nach Punkt 33, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens ein Molekulargewichtsregulator in das Reaktionsmedium eingeführt wird.
 35. Verfahren nach Punkt 34, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Molekulargewichtsregulator ein α -Olefin ist, das Reaktionsmedium auf einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 100°C gehalten wird und das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens 80% polymerisiert wird.
 36. Verfahren nach Punkt 35, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt ein Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt ist, wobei wenigstens 95% der sich wiederholenden Butadieneinheiten in der isomeren cis-1,4-Struktur vorliegen.
 37. Verfahren nach Punkt 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß das verwendete Reaktionsmedium keine Lösungsmittel für das Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt enthält.
 38. Verfahren nach Punkt 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktor/Extruder ein selbstreinigender Reaktor/Extruder mit einer Selbstreinigungswirkung von wenigstens ungefähr 90% ist, das α -Olefin in dem Reaktionsmedium in einer Konzentration von 0,1 phm bis 15 phm vorliegt, das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von mehr als 90% polymerisiert wird, das Reaktionsmedium bei einer Temperatur im Bereich von 35°C bis 85°C gehalten wird, die Fluor enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Fluorwasserstoffkomplexen und Bortrifluoridkomplexen besteht, die Organoaluminiumverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid sowie Diethylaluminiumfluorid besteht, und die lösliche Nickel enthaltende Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Nickelnaphthenat, Nickeloctanoat sowie Nickelneodecanoat besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadien in Masse.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von synthetischen Polymeren werden viele Typen von Polymerisationsverfahren verwendet. Beispielsweise kann die Polymerisation eines Monomeren zu einem Polymeren nach verschiedenen Reaktionssystemen durchgeführt werden, wie Suspensionspolymerisationssystemen, Emulsionspolymerisationssystemen, Lösungspolymerisationssystemen sowie Massepolymerisationssystemen. Jedes dieser Systeme hat bestimmte Vorteile und Nachteile.

Im Falle von Suspensionspolymerisationssystemen wird der Initiator (Katalysator) in dem Monomeren aufgelöst, das Monomere wird in Wasser dispergiert und ein Dispergiermittel wird zur Stabilisierung der gebildeten Suspension zugesetzt. Alle Suspensionspolymerisationsverfahren bedienen sich bestimmter Typen von grenzflächenaktiven Mitteln, um die Monomerkügelchen während der Reaktion in dispergierter Form zu erhalten, und ein Zusammenlaufen und eine Agglomeration des Polymeren zu verhindern. Das Suspensionsstabilisierungsmittel beeinflusst nicht nur die Teilchengröße und die Teilchenform, sondern auch die Klarheit, Transparenz und die filmbildenden Eigenschaften des erhaltenen Polymeren. Eine Vielzahl von Dispergiermitteln, wie wasserunlöslicher, feinteiliger anorganischer Materialien sowie organischer Materialien, je nach dem zu polymerisierenden Monomeren, wurde als Dispergiermittel verwendet. Beispielsweise wurden Talk, Barium-, Calcium- und Magnesiumcarbonat, -silikat, -phosphat und -sulfat sowie Polyvinylalkohol, Salze von Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Vinylacetat/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Stärke, Gelatine, Pektin, Alginate, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Bentonit, Kreide und Aluminiumoxid als Suspendiermittel verwendet. Ein Hauptvorteil der Suspensionspolymerisation besteht darin, daß die polymeren Produkte in Form von kleinen Kügelchen erhalten werden, die sich leicht filtrieren, waschen und trocknen lassen. Aus Kostengründen sowie im Hinblick auf die Nichtreaktivität ist Wasser ein sehr geeignetes Verdünnungsmittel und Wärmeübertragungsmedium im Gegensatz zu den meisten organischen Lösungsmitteln.

Für bestimmte Polymerisationsverfahren, beispielsweise zur Herstellung von Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt, wobei Nickelkatalysatorsysteme verwendet werden, ist das Vorliegen von Feuchtigkeit äußerst unerwünscht. Die Suspensionspolymerisation in einem Wassermittel ist kein wirksames Verfahren für die Synthese von Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt bei Verwendung von Nickelkatalysatorsystemen.

Ein Emulsionspolymerisationsverfahren wird als Dreiphasenreaktionssystem, bestehend aus großen Tröpfchen des Monomeren, der wäßrigen Phase, welche den gelösten Initiator enthält, und den kolloidalen Teilchen des durch das Monomere angequollenen Polymeren, angesehen. Das Emulsionspolymerisationsverfahren hat den wirtschaftlichen Vorteil der Verwendung von Wasser als Emulsionsgrundlage, nicht alle Polymerisationsverfahren vertragen jedoch die Gegenwart von Wasser. Dies ist der Fall bei der Polymerisation von Butadien zu einem Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt unter Einsatz von Nickelkatalysatorsystemen. Um trockene Polymere zu gewinnen, die durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, ist es natürlich notwendig, den Kautschuk aus dem Latex zu koagulieren. Die Koagulation wird im allgemeinen durch Zugabe einer Kombination aus Salz und Säure zu dem Latex bewirkt. Dies bedingt die Bildung eines Abwassers, das Umweltprobleme verursachen kann.

Bei der Lösungspolymerisation wird ein organisches Lösungsmittel verwendet, welches dazu in der Lage ist, das Monomere, das Polymere, den Polymerisationskatalysator oder -initiator aufzulösen. Soweit das Polymere in dem verwendeten organischen Lösungsmittel löslich ist, besteht eine Neigung dahingehend, daß die Viskosität der Lösung mit zunehmendem Molekulargewicht des Polymeren ansteigt. Geschieht dies während einer bestimmten Zeitspanne, dann wird die Lösung für eine Handhabung in herkömmlichen Polymerisationsreaktionssystemen zu viskos, sofern nicht der Feststoffgehalt auf ein geringes Ausmaß beschränkt wird. Bei technischen Polymerisationsverfahren ist es zweckmäßig, eine Polymerisationsmasse zu erhalten, die eine hohe Konzentration an festem Polymerem aufweist und gleichzeitig ein Material darstellt, das einfach zu handhaben ist und nicht an den Wänden des verwendeten Reaktionsgefäßes agglomert. Die Polymerlösung wird im allgemeinen mit Wasserdampf gestript, um das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Monomeres zu entfernen. Die wäßrige Aufschlämmung aus Krümelkautschuk wird gewöhnlich einem Entschäumungstank, einer Wasserentfernungsvorrichtung und einem Extrudertrockner zugeführt, um das Wasser zu entfernen. Das Dampfstrippen sowie das Trocknen verbrauchen eine erhebliche Menge teurer Energie.

Bei nichtwäßrigen Dispersionspolymerisationen wird ein organisches Medium verwendet, das ein sehr schlechtes Lösungsmittel für das erzeugte Polymere darstellt. Ein Dispergiermittel wird in dem organischen Medium verwendet, um das gebildete Polymere in dem Medium zu verteilen. Die Dispergiermittel (Dispersionsstabilisierungsmittel), die zur Durchführung derartiger nichtwäßriger Dispersionspolymerisation eingesetzt werden, sind im allgemeinen polymere Materialien, die aus Blockcopolymeren, Copolymeren mit willkürlicher Verteilung oder Homopolymeren bestehen können. Nichtwäßrige Dispersionspolymerisationen werden näher in den US-Patentschriften 4098980 und 4452960 beschrieben. Nichtwäßrige Dispersionspolymerisationsverfahren bieten einige deutliche Vorteile gegenüber Lösungspolymerisationen und Emulsionspolymerisationen, beispielsweise eine verbesserte Wärmeübertragung, höhere Polymerkonzentrationen in dem Reaktionsmedium, eine gesteigerte Produktionskapazität und Energieeinsparung.

Die Polymerisation in Masse ist die direkte Umwandlung von flüssigen Monomeren in ein Polymeres. Derartige Polymerisationen in Masse werden im allgemeinen in der Weise durchgeführt, daß ein Initiator einem einfachen homogenen System zugesetzt wird, welches eines oder mehrere Monomere enthält. Die bei derartigen Massepolymerisationen erzeugten Polymeren können, müssen jedoch nicht in notwendiger Weise, in ihren eigenen Monomeren löslich sein, die tatsächlich als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Beispielsweise ist Polyisopren mäßig löslich in Isopren und Polypentadien ist mäßig löslich in 1,3-Pentadien, Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt ist jedoch gut löslich in dem 1,3-Butadienmonomeren. Die Synthese von Polystyrol durch Zugabe eines freien Radikale liefernden Initiators zu dem Styrolmonomeren ist ein gutes Beispiel für eine herkömmliche Massepolymerisation. Dieser Hauptvorteil eines Massepolymerisationsverfahrens besteht darin, daß keine Lösungsmittel verwendet werden. Daher entfallen die Kosten für die Lösungsmittelwiedergewinnung und die Recyclisierung. Ein Nachteil der Massepolymerisationsreaktionen besteht darin, daß es schwierig ist, die Reaktionstemperatur während der Polymerisation zu steuern. Versuche, viele Typen von Monomeren in Masse zu polymerisieren, haben gezeigt, daß die Reaktion vollständig außer Kontrolle gerät. Infolge dieser Schwierigkeit werden Massepolymerisationen nicht in breitem Umfang zur technischen Herstellung von synthetischen Kautschuken angewendet.

Das Konzept der Herstellung von synthetischen Kautschuken durch Massepolymerisation ist nicht neu. Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß Dienmonomere zu synthetischen Kautschuken in Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisiert werden können. Die Deutschen und die Russen synthetisierten Polybutadien und Polydimethylbutadien in Masse während des zweiten Weltkrieges unter Einsatz von Alkalimetallkatalysatoren nach einem Chargenverfahren. Polybutadien wurde auch durch Zugabe von Katalysatoren zu kleinen Polymerisationsflaschen, die Butadienmonomeres enthielten, hergestellt. Infolge der stark exothermen Natur derartiger Massepolymerisationen ist es nicht ungewöhnlich, daß die Polymerisationsflaschen, die bei diesen Massepolymerisationen in kleinem Umfange verwendet wurden, explodieren. Da derartige Massepolymerisationsreaktionen im wesentlichen nicht kontrollierbar sind, ist die Polymergleichmäßigkeit sehr schlecht, die Gelbildung ist häufig ein Problem und die Molekulargewichtskontrolle ist sehr schwierig. Aus diesen Gründen wurde die Massepolymerisation von 1,3-Butadienmonomerem zu Polybutadien allgemein als technisch nicht durchführbar angesehen.

Die Möglichkeit der Herstellung von synthetischen Kautschuken durch Massepolymerisation ist dennoch eine attraktive Möglichkeit geblieben. Der Grund liegt darin, daß damit die Notwendigkeit einer Verwendung von Lösungsmittel entfiel, welche von dem Kautschuk abgetrennt und recycelt oder anderweitig beseitigt werden müssen. Die Kosten für die Wiedergewinnung und Recyclisierung von Lösungsmitteln tragen merklich zu den Kosten des erzeugten Kautschuks bei und können Umweltprobleme aufwerfen. Die Gewinnung und Abtrennung des Kautschuks aus dem Lösungsmittel erfordert auch eine zusätzliche Behandlung und zusätzliche Anlagen, wodurch weiter die Kosten des Kautschuks erhöht werden. Die Reinigung von Lösungsmitteln, die recycelt werden, kann auch sehr teuer sein, wobei immer die Gefahr besteht, daß das Lösungsmittel noch Verunreinigungen enthält, welche den Polymerisationskatalysator vergiften. Beispielsweise können Benzol und Toluol Arenkomplexe mit dem Katalysator bilden, welche die Polymerisationsgeschwindigkeit hemmen und die Bildung von Polymeren mit niederen Molekulargewichten bedingen können.

Es ist der Vorschlag bekannt geworden, Massepolymerisation durch Verwendung einer Vorrichtung zum Abkühlen der Reaktionszone durch gesteuerte Verdampfung und Entfernung eines Teils des flüssigen Reaktanten aus der Reaktionszone zu steuern. Diese Methode wird manchmal als Selbstkühlung bezeichnet. Eine Beschreibung der Anwendung der Selbstkühlung in Massepolymerisationen wird in der US-PS 3458490 gegeben. Bei einer darin offenbarten Methode wird eine Lösung von Polybutadien in Butadienmonomerem in einem Reaktor des Polymerisationstyps, der spiralförmig gerührt wird, hergestellt. Jedoch werden nur 35% des zugeführten Butadienmonomeren in das Polymere umgewandelt. Ein Wasserdampfstrippen wird angewendet, um nichtumgesetztes Monomeres aus dem gebildeten Polybutadienprodukt zu entfernen.

Ein anderes Massepolymerisationsverfahren, das sich einer Selbstkühlung bedient, um die Schaumbildung zu bekämpfen, wird in der US-PS 3770710 beschrieben. Bei einer darin offenbarten Methode wird ein Verfahren angewendet, welches darin besteht, zuerst bei einer Polymerisationstemperatur, die nicht wesentlich oberhalb 50°C liegt, eine Polymer/Monomer-Lösung mit einem Feststoffgehalt von nur 20 bis 40 Gew.-% herzustellen, und die Polymerisation der Polymer/Monomer-Lösung in einem sich anschließenden Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 150°C fortzuführen. Ein Lithium enthaltender Katalysator wird bei dem darin beschriebenen Verfahren verwendet, wobei die Mooney-Viskosität des erhaltenen Polymeren mit der Polymerisationszeit ansteigt.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von 1,3-Butadien durch Polymerisation in Masse zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nunmehr in unerwarteter Weise gefunden, daß ein Nickelkatalysatorsystem in einem Verfahren zur kontinuierlichen Massepolymerisation von 1,3-Butadienmonomerem zu Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt mit einem gleichmäßigen Molekulargewicht in großem Maßstabe verwendet werden kann. In einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt besitzen wenigstens 85% der sich wiederholenden Butadieneinheiten in den Polymeren die isomere cis-1,4-Struktur. Von dem nach diesem Verfahren hergestellten Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt wurde auch festgestellt, daß es die gleiche Mikrostruktur wie ein Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt besitzt, das mit Nickelkatalysatorsystemen in Lösungspolymerisationen hergestellt worden ist. Dieses Verfahren zur Massepolymerisation von 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit einem hohen cis-1,4-Gehalt nach einem kontinuierlichen Verfahren besteht in folgenden Stufen:

- (1) Einführen des 1,3-Butadiens, eines Katalysatorsystems aus (a) einer Organoaluminiumverbindung, (b) einer löslichen Nickel enthaltenden Verbindung und (c) einer Fluor enthaltenden Verbindung in eine Reaktionszone,
- (2) Polymerisierenlassen des 1,3-Butadiens zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens 60%, wobei Bedingungen eingehalten werden, unter denen eine ausreichende Abkühlung durch Verdampfung in der Reaktionszone erfolgt, um eine Temperatur im Bereich von 10°C bis 130°C aufrechtzuerhalten, und
- (3) kontinuierliches Abziehen des Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt aus der Reaktionszone.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Polymerisation von 1,3-Butadienmonomerem zu einem Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt aus folgenden Stufen: Einführen von flüssigem 1,3-Butadienmonomerem in ein im wesentlichen lösungsmittelfreies Reaktionsmedium aus nichtumgesetztem flüssigem 1,3-Butadienmonomerem und einem Katalysatorsystem aus (a) einer Organoaluminiumverbindung, (b) einer Nickel enthaltenden Verbindung und (c) einer Fluor enthaltenden Verbindung, mit einer solchen Geschwindigkeit sowie unter einem solchen Mischen, daß das 1,3-Butadien zu einem Polybutadien mit einem hohen cis-1,4-Gehalt bis zu einem Umsatz von wenigstens ungefähr 60% polymerisiert, wobei das flüssige 1,3-Butadien eine solche Abkühlung durch Verdampfung bewirkt, daß das Reaktionsmedium bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 130°C gehalten wird. Um das Molekulargewicht des synthetisierten Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt herabzusetzen, werden derartige Polymerisationen in Masse normalerweise in Gegenwart wenigstens eines Molekulargewichtsregulators durchgeführt, ausgewählt aus der Gruppe, die aus α -Olefinen, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Allen, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, 1,2,4-Trivinylcyclohexen, 1-trans-4-Hexadien sowie Wasserstoff besteht.

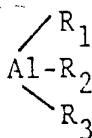
Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Massepolymerisationsverfahrens werden zahlreiche ausgeprägte und sehr günstige Vorteile erzielt. Beispielsweise können sehr schnelle Polymerisationen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgeführt werden. Insbesondere können Umsätze von 60 bis 100% in Zeitspannen von nur 5 bis 10 Minuten erzielt werden. Dies ist im Gegensatz zu Zeitspannen von 1,5 bis 30 Stunden, die normalerweise erforderlich sind, um derartige hohe Umsätze zu erreichen, wenn herkömmliche Polymerisationsmethoden angewendet werden. Durch Ausführen des erfindungsgemäßen Massepolymerisationsverfahrens werden hohe Umsätze von 85 bis 100% innerhalb kurzer Zeitspannen erreicht.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Polymere mit relativ gleichmäßigen oder beständigen Molekulargewichten in einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellen. Dies ist im Gegensatz zu Massepolymerisationen, die unter Verwendung von lebenden Katalysatoren durchgeführt werden, wie Butyllithium, oder „pseudo-lebenden“ Katalysatoren, wie seltenen Erdmetallen, die Butadien in Masse zu polymerisieren vermögen, die jedoch Polymere mit Molekulargewichten erzeugen, die von dem Umsatz, der Verweilzeit und dergleichen abhängen. Die Verwendung von derartigen lebenden Katalysatoren ist auch deshalb unerwünscht, da das erzeugte Polymere mit hohem Molekulargewicht auch Verarbeitungsschwierigkeiten bedingt, beispielsweise ein Verstopfen des Massepolymerisationsreaktors. Alle diese Probleme werden durch die vorliegende Erfindung beseitigt, da Polybutadiene mit jedem gewünschten Molekulargewicht hergestellt werden können, wobei sehr hohe Umsätze bis zu 100% erzielt werden. Es ist daher möglich, Polymere für spezifische Anwendungszwecke herzustellen, die deutlich unterschiedliche Molekulargewichte erfordern, und zwar durch einfaches Modifizieren des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne daß dabei die Umsätze beeinträchtigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet auch den erheblichen Vorteil, daß nur eine minimale Menge an Butadienmonomerem in der Reaktionszone vorliegen muß. Die verwendeten Reaktoren erfordern nur einen minimalen Wartungsaufwand, da sie selbstreinigend sind. Ferner ist kein Wasserdampfstrippen erforderlich, um flüchtige organische Materialien aus dem Polybutadienprodukt zu entfernen, da ein eine Entflüchtigung bewirkender Extruder zur Entfernung von organischen Materialien aus dem erzeugten Kautschuk verwendet werden kann. Im Hinblick darauf, daß ultrahohe Umsätze erzielt werden, ist die Menge an flüchtigen organischen Verbindungen, wie Monomerem, in dem erzeugten Kautschuk in jedem Falle minimal. Dies ist natürlich darauf zurückzuführen, daß das verwendete Reaktionsmedium im wesentlichen lösungsmittelfrei ist und nicht mehr als ungefähr 10% organische Verbindungen enthält, die Lösungsmittel für das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsmediums. In den meisten Fällen enthält das Reaktionsmedium weniger als 4 Gew.-% Lösungsmittel für das Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt oder praktisch überhaupt keine Lösungsmittel.

Nachfolgend wird die Erfindung näher beschrieben.

Butadienmonomerem kann zu einem Polybutadien mit sehr hohem cis-1,4-Gehalt (95% oder mehr isomere cis-1,4-Butadieneinheiten) in einem kontinuierlichen Massepolymerisationsverfahren unter Verwendung eines Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsystems polymerisiert werden. Dieses Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsystem besteht aus einer Organoaluminiumverbindung, einer löslichen Nickel enthaltenden Verbindung und einer Fluor enthaltenden Verbindung. Die Organoaluminiumverbindung, die verwendet werden kann, entspricht der Strukturformel:



worin R_1 aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkylgruppen (einschließlich Cycloalkylgruppen), Arylgruppen, Alkarylgruppen, Arylalkylgruppen, Alkoxygruppen, Wasserstoff und Fluor besteht, R_2 und R_3 werden aus der Gruppe ausgewählt, die aus Alkylgruppen (einschließlich Cycloalkylgruppen), Arylgruppen, Alkarylgruppen sowie Arylalkylgruppen besteht. Einige repräsentative Beispiele für Organoaluminiumverbindungen, die verwendet werden können, sind Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminiumhydrid, Di-n-butylaluminiumhydrid, Diisobutylaluminiumhydrid, Diphenylaluminiumhydrid, Di-p-tolylaluminiumhydrid, Dibenzylaluminiumhydrid, Phenylethylaluminiumhydrid, Phenyl-n-propylaluminiumhydrid, p-Tolyethylaluminiumhydrid, p-Tolyl-n-propylaluminiumhydrid, p-Tolylisopropylaluminiumhydrid, Benzylethylaluminiumhydrid, Benzyl-n-propylaluminiumhydrid sowie Benzylisopropylaluminiumhydrid, Diethylaluminiummethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Dipropylaluminiummethoxid, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tripentylaluminium, Trihexylaluminium, Tricyclohexylaluminium, Trioctylaluminium, Triphenylaluminium, Tri-p-tolylaluminium, Tribenzylaluminium, Ethyldiphenylaluminium, Ethyl-di-p-tolylaluminium, Ethyldibenzylaluminium, Diethylphenylaluminium, Diethyl-p-tolylaluminium, Diethylbenzylaluminium sowie andere Triorganoaluminiumverbindungen. Die bevorzugten Organoaluminiumverbindungen sind Triethylaluminium (TEAL), Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium (TIBAL), Trihexylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid (DIBA-H) sowie Diethylaluminiumfluorid.

Die Komponente des Katalysators, welche Nickel enthält, kann jede lösliche Organonickelverbindung sein. Diese löslichen Nickelverbindungen sind normalerweise Verbindungen von Nickel mit einem einzähnigen oder zweizähnigen organischen Liganden, der bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält. Ein Ligand ist ein Ion oder Molekül, das mit einem Metallatom oder -ion verbunden ist oder als gebunden angesehen wird. Einzähnig bedeutet, daß eine Position vorliegt, durch die eine kovalente Bindung oder Koordinatbindung mit dem Metall gebildet werden kann. Zweizähnig bedeutet zwei Positionen, durch welche kovalente Bindungen oder Koordinatbindungen mit dem Metall gebildet werden können. Der Begriff „löslich“ betrifft die Löslichkeit in Butadienmonomerem und inerten Lösungsmitteln.

Im allgemeinen kann jedes Nickelsalz oder jede Nickel enthaltende organische Säure, die ungefähr 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthält, als lösliche Nickel enthaltende Verbindung verwendet werden. Einige repräsentative Beispiele für Nickel enthaltende Verbindungen sind Nickelbenzoat, Nickelacetat, Nickelnaphthenat, Nickeloctanoat, Nickelneodecanoat, Bis(α -furyldioxim)nickel, Nickelpalmitat, Nickelstearat, Nickelacetylacetonat, Nickelsalicylaldehyd, Bis(cyclopentadien)nickel, Bis(salicylaldehyd)ethylendiiminickel, Cyclopentadienyl-nickelnitrosyl, Bis(π -allylnickel), Bis(π -cycloocta-1,5-dien), Bis(α -allylnickeltrifluoracetat) sowie Nickeltetracarbonyl. Die bevorzugte Komponente, die Nickel enthält, ist ein Nickelsalz einer Carbonsäure oder eine organische komplexe Verbindung von Nickel. Nickelnaphthenat, Nickeloctanoat sowie

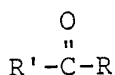
Nickel-2-ethylhexanoat, das im allgemeinen als Nickeloctanoat (NiOct) bezeichnet wird, ist die lösliche Nickel enthaltende Verbindung, die am häufigsten aus wirtschaftlichen Gründen verwendet wird.

Die Fluor enthaltende Verbindung, die in dem Katalysatorsystem eingesetzt wird, ist im allgemeinen Fluorwasserstoff oder Bortrifluorid. Wird Fluorwasserstoff verwendet, dann kann er in gasförmigem oder flüssigem Zustand eingesetzt werden. Er sollte natürlich wasserfrei und so rein wie möglich sein. Der Fluorwasserstoff kann in einem inerten Lösungsmittel aufgelöst werden und daher als flüssige Lösung gehandhabt und der Reaktionszone zugeführt werden. Gegebenenfalls kann Butadienmonomeres als Lösungsmittel verwendet werden. Inerte Lösungsmittel sind Alkyl-, Alkaryl-, Arylalkyl- sowie Arylkohlenwasserstoffe. Beispielsweise sind Benzol und Toluol zweckmäßige Lösungsmittel.

Die Bortrifluoridkomponente des Katalysators kann aus gasförmigem Bortrifluorid bestehen. Sie sollte ebenfalls wasserfrei und so rein wie möglich sein.

Der Fluorwasserstoff und/oder das Bortrifluorid können auch als Komplexe in dem Katalysatorsystem als Fluor enthaltende Verbindung verwendet werden. Fluorwasserstoffkomplexe sowie Bortrifluoridkomplexe lassen sich leicht mit Verbindungen herstellen, die ein Atom oder einen Rest mit der Fähigkeit enthalten, Elektronen an den Fluorwasserstoff oder das Bortrifluorid abzugeben oder damit zu teilen. Verbindungen, die für eine derartige Assoziation geeignet sind, sind Ether, Alkohole, Ketone, Ester, Nitrile und Wasser.

Die Ketonunterklasse kann durch die Formel

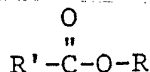


definiert werden, worin R' und R aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Alkylresten, Cycloalkylresten, Arylresten, Alkarylresten sowie Arylalkylresten, enthaltend 1 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome, besteht und wobei R' und R gleich oder verschieden sein können. Diese Ketone stellen eine Klasse von Verbindungen dar, die ein Kohlenstoffatom besitzen, das über eine Doppelbindung mit Sauerstoff verbunden ist. Einige repräsentative Beispiele für Ketone, die zur Herstellung der Keton/Fluorwasserstoff-Komplexe oder der Bortrifluoridkomplexe gemäß vorliegender Erfindung geeignet sind, sind Dimethylketon, Methyläthylketon, Dibutylketon, Methylisobutylketon, Ethyloctylketon, 2,4-Pentandion, Butylcycloheptanon, Acetophenon, Amylphenylketon, Butylphenylketon, Benzophenon, Phenyltolylketon, Chinon und dergleichen. Die bevorzugten Ketone, die zur Bildung der Keton/Fluorwasserstoff-Verbindungen sowie der Keton/Bortrifluoridverbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Dialkylketone, von denen Aceton am meisten bevorzugt wird. Die Nitrilunterklasse kann durch die Formel RCN repräsentiert werden, worin R Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Alkarylgruppen oder Arylalkylgruppen bedeutet, die bis zu ungefähr 30 Kohlenstoffatome enthalten können. Die Nitrile enthalten ein Kohlenstoffatom, das mit einem Stickstoffatom über eine Dreifachbindung verknüpft ist. Repräsentative, jedoch nicht erschöpfende Beispiele für diese Nitrilunterklasse sind Acetonitril, Butyronitril, Acrylonitril, Benzonitril, Tolunitril, Phenylacetnitril und dergleichen. Der bevorzugte Fluorwasserstoff/Nitril-Komplex oder Bortrifluorid/Nitril-Komplex ist der Fluorwasserstoff/Benzonitril-Komplex oder der Bortrifluorid/Benzonitril-Komplex.

Die Alkoholunterklasse kann durch die Formel ROH definiert werden, worin R für Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste, Alkarylreste oder Arylalkylreste, enthaltend ungefähr 1 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome, steht. Diese Alkohole stellen eine Klasse von Verbindungen dar, die ein Kohlenstoffatom besitzen, das über eine Einfachbindung mit Sauerstoff verknüpft ist, der wiederum mit einem Wasserstoff durch eine Einfachbindung verbunden ist. Repräsentative, jedoch nicht erschöpfende Beispiele für Alkohole, die zur Herstellung der Fluorwasserstoffkomplexe und Bortrifluoridkomplexe geeignet sind, sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Phenol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Butanol, Hexanol sowie Pentanol. Der bevorzugte Fluorwasserstoff/Alkohol-Komplex oder Bortrifluorid/Alkohol-Komplex ist der Fluorwasserstoff/Phenolat-Komplex oder Bortrifluorid/Phenolat-Komplex.

Die Etherunterklasse kann durch die Formel R'OR definiert werden, worin R und R' Alkylreste, Cycloalkylreste, Arylreste, Alkarylreste sowie Arylalkylreste, enthaltend ungefähr 1 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome bedeuten, und R und R' gleich oder verschieden sein können. Der Rest R kann auch mit einer gemeinsamen Kohlenstoffbindung unter Bildung eines cyclischen Ethers verbunden sein, wobei der Ethersauerstoff einen integralen Teil der cyclischen Struktur bildet, wobei in diesem Zusammenhang Tetrahydrofuran, Furan oder Dioxan erwähnt seien. Diese Ether stellen eine Klasse von Verbindungen dar, die zwei Kohlenstoffatome besitzen, die über Einfachbindungen mit einem Sauerstoffatom verbunden sind. Repräsentative, jedoch nicht erschöpfende Ether, die zur Herstellung der Fluorwasserstoffkomplexe oder Bortrifluoridkomplexe erfindungsgemäß geeignet sind, sind Dimethylether, Diethylether, Dibutylether, Diamylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran, Anisol, Diphenylether, Ethylmethylether, Dibenzylether und dergleichen. Die bevorzugten Fluorwasserstoff/Ether-Komplexe oder Bortrifluorid/Ether-Komplexe sind Fluorwasserstoff-Diethyletherat, Fluorwasserstoff-Dibutyletherat, Bortrifluorid-Diethyletherat, sowie Bortrifluorid-Dibutyletheratkomplexe.

Die Esterunterklasse läßt sich durch die Formel



definieren, worin R und R' ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Alkylresten, Cycloalkylresten, Arylresten, Alkarylresten sowie Arylalkylresten, enthaltend 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome, besteht. Die Ester enthalten ein Kohlenstoffatom, das über eine Doppelbindung mit einem Sauerstoffatom in der angegebenen Weise verknüpft ist. Repräsentative, jedoch nicht erschöpfende Beispiele für derartige Ester sind Ethylbenzoat, Amylbenzoat, Phenylacetat, Phenylbenzoat sowie andere Ester entsprechend der vorstehenden Formel. Der bevorzugte Fluorwasserstoff/Ester-Komplex ist ein Fluorwasserstoff/Ethylbenzoat-Komplex. Der bevorzugte Trifluorid/Ester-Komplex besteht aus einem Bortrifluorid/Ethylbenzoat-Komplex.

Die erfindungsgemäßen Komplexe werden gewöhnlich hergestellt durch einfaches Durchperlen von gasförmigem Bortrifluorid oder Fluorwasserstoff durch entsprechende Mengen des komplexbildenden Mittels, beispielsweise eines Ketons, eines Ethers, eines Esters, eines Alkohols oder eines Nitrils. Dies sollte in Abwesenheit von Feuchtigkeit geschehen und Maßnahmen sollten ergriffen werden, um die Temperatur daran zu hindern, auf mehr als ungefähr 38°C anzusteigen. In den meisten Fällen werden Bortrifluorid-Komplexe und Fluorwasserstoff-Komplexe hergestellt, wobei die Temperatur bei Zimmertemperatur gehalten wird. Eine andere mögliche Methode besteht darin, den Fluorwasserstoff oder das komplexbildende Mittel in einem geeigneten Lösungsmittel aufzulösen, worauf sich der Zusatz der anderen Komponente anschließt. Eine weitere Methode des Vermischens besteht darin, das komplexbildende Mittel in einem Lösungsmittel aufzulösen und einfach gasförmigen Fluorwasserstoff oder Bortrifluorid durch das System zu perlen, bis das ganze komplexbildende Mittel mit dem Fluorwasserstoff oder dem Bortrifluorid reagiert hat. Die Konzentrationen lassen sich durch die Gewichtszunahme oder durch chemische Titration ermitteln.

Das verwendete Dreikomponentenkatalysatorsystem kann vorgebildet werden. Wird das Katalysatorsystem vorgebildet, dann behält es ein hohes Ausmaß an Aktivität während einer langen Zeitspanne bei. Der Einsatz eines derartigen vorgeformten Katalysatorsystems hat auch die Bildung eines gleichmäßigen polymeren Produktes zur Folge. Derartige vorgeformte Katalysatorsysteme werden in Gegenwart eines oder mehrerer Vorbildungsmittel hergestellt, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Monoolefinen, nichtkonjugierten Diolefinen, konjugierten Diolefinen, cyclischen nichtkonjugierten Multiolefinen, acetylenischen Kohlenwasserstoffen, Triolefinen, Vinylethern sowie aromatischen Nitrilen besteht.

Einige repräsentative Beispiele für Olefine, die als Vorformungsmittel zur Herstellung der stabilisierten Katalysatoren verwendet werden können, sind trans-2-Buten, gemischtes cis-Penten und trans-2-Penten sowie cis-2-Penten. Einige nichtkonjugierte Diolefine, die als Vorformungsmittel eingesetzt werden können, sind cis-1,4-Hexadien, 1,5-Heptadien, 1,7-Octadien und dergleichen. Repräsentative Beispiele für cyclische nichtkonjugierte Multiolefine, die verwendet werden können, sind 1,5-Cyclooctadien, 1,5,9-Cyclododecatrien und 4-Vinylcyclohexen-1. Einige repräsentative Beispiele für acetylenische Kohlenwasserstoffe, die als Vorformungsmittel eingesetzt werden können, sind Methylacetylen, Ethylacetylen, 2-Butin, 1-Pentin, 2-Pentin, 1-Octin sowie Phenylacetylen. Triolefine, die als Vorformungsmittel verwendet werden können, sind 1,3,5-Hexatrien, 1,3,5-Heptatrien, 1,3,6-Octatrien, 5-Methyl-1,3,6-Heptatrien und dergleichen. Einige repräsentative Beispiele für substituierte konjugierte Diolefine, die verwendet werden können, sind 1,4-Diphenylbutadien, Myrcen (7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien) und dergleichen. Ethylvinylether sowie Isobutylvinylether sind repräsentative Beispiele für Alkylvinylether, die als Vorformungsmittel verwendet werden können. Ein repräsentatives Beispiel für ein aromatisches Nitril, das verwendet werden kann, ist Benzonitril. Einige repräsentative Beispiele für konjugierte Diolefine, die verwendet werden können, sind 1,3-Butadien, Isopren und 1,3-Pentadien. Das bevorzugte Vorformungsmittel besteht aus 1,3-Butadien.

Eine Methode zur Herstellung des vorgeformten Katalysators in einer solchen Weise, daß er sehr aktiv und chemisch relativ stabil ist, besteht darin, die Organoaluminiumverbindung und das Vorformungsmittel dem Lösungsmittelmedium zuzusetzen, bevor ein Kontakt mit der Nickelverbindung erfolgt. Die Nickelverbindung wird dann der Lösung zugesetzt und anschließend wird die Fluoridverbindung zu der Lösung gegeben. Alternativ kann man das Vorformungsmittel und die Nickelverbindung vermischen, worauf sich die Zugabe der Organoaluminiumverbindung sowie der Fluoridverbindung anschließt. Andere Zugabereihenfolgen können verwendet werden, sie liefern jedoch im allgemeinen weniger zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Menge des Vorformungsmittels, das zum Vorformen des Katalysators verwendet wird, kann im Bereich von ungefähr 0,001 bis 3% der Gesamtmenge des zu polymerisierenden Monomeren liegen. Ausgedrückt als Molverhältnis des Vorformungsmittels zu der Nickelverbindung kann die Menge des Vorformungsmittels, das während der Vorformungsstufe vorliegt, im Bereich des ungefähr 1- bis 3000fachen der Konzentration an Nickel liegen. Das bevorzugte Molverhältnis der Vorformungsmittels zu dem Nickel beträgt ungefähr 3:1 bis 500:1.

Diese vorgeformten Katalysatoren besitzen unmittelbar nach ihrer Herstellung eine katalytische Aktivität. Es wurde jedoch beobachtet, daß eine kurze Alterungsperiode, beispielsweise von 15 bis 30 Minuten, bei einer mäßigen Temperatur, beispielsweise bei 50°C, die Aktivität des vorgeformten Katalysators merklich steigert.

Um den Katalysator in geeigneter Weise zu stabilisieren, muß das Vorformungsmittel vorliegen, bevor die Organoaluminiumverbindung eine Gelegenheit hat, mit entweder der Nickelverbindung oder der Fluoridverbindung zu reagieren. Wird das Katalysatorsystem ohne Vorliegen wenigstens einer kleinen Menge an Vorformungsmittel vorgeformt, dann ist die chemische Wirkung der Organoaluminiumverbindung auf die Nickelverbindung oder die Fluoridverbindung derartig, daß die katalytische Aktivität des Katalysators merklich vermindert wird und er kurz danach inaktiv wird. In Gegenwart wenigstens einer kleinen Menge an Vorformungsmittel wird die katalytische Gebrauchsdauer oder Gebrauchsfähigkeit des Katalysators merklich gegenüber dem System ohne Vorliegen von Vorformungsmitteln verbessert.

Das Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsystem, das erfindungsgemäß verwendet wird, kann auch vorgemischt sein. Derartige vorgemischte Katalysatorsysteme werden in Gegenwart eines oder mehrerer polymerer Katalysatorstabilisierungsmittel hergestellt. Das polymere Katalysatorstabilisierungsmittel kann in Form eines flüssigen Polymeren, eines Polymerzements oder einer Polymerlösung vorliegen. Polymere Katalysatorstabilisierungsmittel sind im allgemeinen Homopolymere von konjugierten Dienen oder Copolymere von konjugierten Dienen mit Styrolen und Methyl-substituierten Styrolen. Die Dienmonomeren, die zur Herstellung der polymeren Katalysatorstabilisierungsmittel verwendet werden, enthalten normalerweise 4 bis ungefähr 12 Kohlenstoffatome. Einige repräsentative Beispiele für konjugierte Dienmonomere, die zur Herstellung derartiger polymerer Katalysatorstabilisierungsmittel eingesetzt werden können, sind Isopren, 1,3-Butadien, Piperylen, 1,3-Hexadien, 1,3-Heptadien, 1,3-Octadien, 2,4-Hexadien, 2,4-Heptadien, 2,4-Octadien sowie 1,3-Nonadien. In Frage kommen ferner 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Dimethyl-1,3-hexadien, 2,3-Dimethyl-1,3-heptadien, 2,3-Dimethyl-1,3-octadien sowie 2,3-Dimethyl-1,3-nonadien und Mischungen davon.

Einige repräsentative Beispiele für polymere Katalysatorstabilisierungsmittel sind Polyisopren, Polybutadien, Polypiperylen, Copolymere aus Butadien und Styrol, Copolymere aus Butadien und α -Methylstyrol, Copolymere aus Isopren und Styrol, Copolymere aus Isopren und α -Methylstyrol, Copolymere aus Piperylen und Styrol, Copolymere aus Piperylen und α -Methylstyrol, Copolymere aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Styrol, Copolymere aus 2,3-Dimethylbutadien und α -Methylstyrol, Copolymere aus Butadien und Vinyltoluol, Copolymere aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Vinyltoluol, Copolymere aus Butadien und β -Methylstyrol sowie Copolymere aus Piperylen und β -Methylstyrol.

Um das Katalysatorsystem nach dieser Vormischmethode in geeigneter Weise zu stabilisieren, muß das polymere Katalysatorstabilisierungsmittel vorliegen, bevor die Organoaluminiumverbindung eine Gelegenheit hat, mit entweder der Nickelverbindung oder der Fluor enthaltenden Verbindung zu reagieren. Wird das Katalysatorsystem ohne Vorliegen wenigstens einer kleinen Menge an polymerem Katalysatorstabilisierungsmittel vorgemischt, dann ist die chemische Wirkung der Organoaluminiumverbindung auf die Nickelverbindung oder die Fluoridverbindung derartig, daß die katalytische Aktivität des Katalysatorsystems merklich verringert wird oder der Katalysator kurz darauf inaktiv wird. In Gegenwart wenigstens einer kleinen Menge eines polymeren Katalysatorstabilisierungsmittels wird die katalytische Zeit oder die Gebrauchsdauer des Katalysatorsystems merklich gegenüber dem gleichen System ohne Vorliegen eines polymeren Katalysatorstabilisierungsmittels verbessert.

Eine Methode zur Herstellung dieses vorgemischten Katalysatorsystems in der Weise, daß es hochaktiv und relativ chemisch stabil ist, besteht darin, die Organoaluminiumverbindung der Polymerzementlösung zuzusetzen und gründlich einzumischen, bevor die Organoaluminiumverbindung in Kontakt mit der Nickel enthaltenden Verbindung gelangt. Die Nickelverbindung wird dann der Polymerzementlösung zugesetzt. Wahlweise kann die Nickelverbindung mit dem Polymerzement zuerst vermischt werden, worauf sich die Zugabe der Organoaluminiumverbindung anschließt. Dann wird die Fluor enthaltende Verbindung der Polymerzementlösung zugegeben. Damit ist nicht beabsichtigt, andere Reihenfolgen oder Methoden der Katalysatorzugabe auszuschließen, es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß das Polymerstabilisierungsmittel vorliegen muß, bevor die Organoaluminiumverbindung eine Gelegenheit hat, mit entweder der Nickel enthaltenden Verbindung oder der Fluor enthaltenden Verbindung zu reagieren.

Die Menge des polymeren Katalysatorstabilisierungsmittels, das zum Vormischen des Katalysatorsystems eingesetzt wird, kann im Bereich von ungefähr 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge des zu polymerisierenden Monomeren, liegen. Ausgedrückt als Gewichtsverhältnis des polymeren Katalysatorstabilisierungsmittels zu dem Nickel kann die Menge des polymeren Katalysatorstabilisierungsmittels, das während der Vormischstufe vorliegt, im Bereich von ungefähr dem 2- bis 2000fachen der Nickelkonzentration liegen. Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von polymerem Katalysatorstabilisierungsmittel zu Nickel liegt zwischen ungefähr 4:1 und ungefähr 300:1. Wenn auch derartige vorgemischte Katalysatorsysteme eine katalytische Aktivität unmittelbar nach ihrer Herstellung zeigen, so wurde festgestellt, daß nach einer kurzen Alterungsperiode von beispielsweise 15 bis 30 Minuten bei mäßigen Temperaturen von beispielsweise 50°C die Aktivität des vorgeformten Katalysatorsystems ansteigt.

Eine „in situ-Modifizierungsmethode“ kann auch zur Herstellung des Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsystems angewendet werden. Die Verwendung von Katalysatoren, die nach einer derartigen „in situ-Modifizierungsmethode“ hergestellt werden, bedingt eine gleichmäßigere Steuerung der Polymerisation und des polymeren Produktes. Bei einer derartigen „in situ-Modifizierungsmethode“ wird die Organoaluminiumverbindung dem reinen 1,3-Butadienmonomeren zugesetzt, während die Nickel enthaltende Verbindung später zugegeben wird. Das Butadienmonomere, welches die Organoaluminiumverbindung und die Nickel enthaltende Verbindung enthält, wird dann der Reaktionszone zugegeben, welche für die Polymerisation verwendet wird, wobei die Fluor enthaltende Verbindung getrennt der Reaktionszone zugesetzt wird. Normalerweise werden die Organoaluminiumverbindung und die Nickel enthaltende Verbindung der Reaktionszone bald nach dem Einmischen in das Butadienmonomere zugegeben. In den meisten Fällen werden die Organoaluminiumverbindung und die Nickel enthaltende Verbindung der Reaktionszone innerhalb von 60 Sekunden nach dem Einmischen in das Butadienmonomere zugesetzt. Es ist im allgemeinen zweckmäßig, Organoaluminiumverbindungen und Nickel enthaltende Verbindungen zu verwenden, die in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst worden sind.

Die Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsysteme, die zur Durchführung der Erfindung eingesetzt werden, besitzen eine Aktivität innerhalb eines breiten Bereiches von Katalysatorkonzentrationen und Katalysatorkomponentenverhältnissen. Die drei Katalysatorkomponenten wirken gegenseitig unter Bildung eines aktiven Katalysatorsystems. Die Folge ist, daß die optimale Konzentration für jede Komponente stark von den Konzentrationen einer jeden der anderen zwei Katalysatorkomponenten abhängt.

Wenn auch die Polymerisation innerhalb eines breiten Bereiches von Katalysatorkonzentrationen und -verhältnissen abläuft, werden dennoch die günstigsten Eigenschaften des synthetisierten Polymeren innerhalb eines relativ engen Bereiches erzielt. Massepolymerisationen können unter Einhaltung eines Molverhältnisses der Organoaluminiumverbindung zu der Nickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 0,3:1 und ungefähr 300:1 durchgeführt werden, wobei das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organonickel enthaltenden Verbindung im Bereich von ungefähr 0,5:1 und ungefähr 200:1 liegt und das Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung zwischen ungefähr 0,4:1 und ungefähr 10:1 schwankt. Die bevorzugten Molverhältnisse der Organoaluminiumverbindung zu der Nickel enthaltenden Verbindung liegen zwischen ungefähr 2:1 und ungefähr 80:1 und das bevorzugte Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Nickel enthaltenden Verbindung liegt zwischen ungefähr 3:1 und ungefähr 100:1 und das bevorzugte Molverhältnis der Fluor enthaltenden Verbindung zu der Organoaluminiumverbindung schwankt zwischen ungefähr 0,7:1 und ungefähr 7:1. Die Konzentration des Katalysatorsystems, das in der Reaktionszone verwendet wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab, beispielsweise der Reinheit, der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit, der eingehaltenen Polymerisationstemperatur, der Reaktorausgestaltung sowie von anderen Faktoren.

Das Dreikomponenten-Nickelkatalysatorsystem wird kontinuierlich in die Reaktionszone, die zur Durchführung der Massepolymerisation eingesetzt wird, mit einer Geschwindigkeit eingeführt, die dazu ausreicht, die gewünschte Katalysatorkonzentration aufrechtzuerhalten. Die drei Katalysatorkomponenten können der Reaktionszone „in situ“ zugeführt oder, wie zuvor beschrieben, als vorgeformtes oder vorgemischtes Katalysatorsystem zugesetzt werden. Um das Einführen der Katalysatorkomponenten in die Reaktionszone „in situ“ zu erleichtern, können sie in einer kleinen Menge eines inerten organischen Lösungsmittels oder des Butadienmonomeren aufgelöst werden. Vorgeformte und vorgemischte Katalysatorsysteme sind natürlich bereits in einem Lösungsmittel aufgelöst. Ein Verarbeitungsöl oder Mineralöl kann als Lösungsmittel für die Zwecke verwendet werden, für welche ein ölverstreckter Kautschuk hergestellt wird. Für derartige Verwendungszwecke dient das Verarbeitungsöl oder Mineralöl zweierlei Zwecken, da es anfänglich als Lösungsmittel für die Katalysatorkomponenten und später als Verstreckungsöl dient.

Ein oder mehrere Molekulargewichtsregulatoren können ebenfalls kontinuierlich der Reaktionszone zugesetzt werden. Die Molekulargewichtsregulatoren, die verwendet werden können, sind diejenigen, die dafür bekannt sind, daß sie für die Lösungspolymerisation von 1,3-Butadienmonomerem unter Einsatz von Nickelkatalysatorsystemen geeignet sind, wobei diejenigen in Frage kommen, die in der US-PS 4383097 sowie in den südafrikanischen Patenten 83/2555, 83/2557 und 83/2558 beschrieben werden. Diese Molekulargewichtsregulatoren werden ausgewählt aus der Gruppe, die aus α -Olefin, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Allen, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,2,4-Trivinylcyclohexen, 1-trans-4-Hexadien sowie 4-Vinyl-1-cyclohexen besteht. Die α -Olefine, die verwendet werden können, enthalten im allgemeinen 2 bis ungefähr 10 Kohlenstoffatome. Einige repräsentative Beispiele für α -Olefine, die für diesen Zweck verwendet werden können, sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen. 1-Buten ist ein bevorzugter Molekulargewichtsregulator. Dies ist deshalb der Grund, weil er einen Siedepunkt von $-6,3^{\circ}\text{C}$ besitzt, der sehr nahe liegt an dem Siedepunkt von 1,3-Butadien ($-4,5^{\circ}\text{C}$), und weil es als Molekulargewichtsregulator in niedrigen Konzentrationen wirksam ist und kein Gift für den Polymerisationskatalysator darstellt, und zwar auch dann nicht, wenn seine Konzentration merklich ansteigt.

Die Menge des Molekulargewichtsregulators, die verwendet werden muß, schwankt in Abhängigkeit des Typs des verwendeten Molekulargewichtsregulators, des Katalysatorsystems, der Polymerisationstemperatur sowie dem Molekulargewicht des synthetisierten Polymeren. Wird beispielsweise ein Polymeres mit hohem Molekulargewicht angestrebt, dann ist eine relativ kleine Menge des Molekulargewichtsregulators erforderlich. Andererseits werden zur merklichen Herabsetzung der Molekulargewichte relativ große Mengen an Molekulargewichtsregulator verwendet. Im allgemeinen sind größere Mengen des Molekulargewichtsregulators erforderlich, wenn das verwendete Katalysatorsystem Fluorwasserstoff enthält oder ein gealterter Katalysator ist, der Bortrifluorid enthält. Extrem wirksame Molekulargewichtsregulatoren, beispielsweise Allen, können in niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden und unterdrücken dennoch die Molekulargewichte in dem gleichen Ausmaß wie typischere Molekulargewichtsregulatoren in höheren Konzentrationen. Insbesondere unterdrückt Allen das Molekulargewicht des bei der Massepolymerisation erzeugten Polymeren, wenn diese Verbindung in einer Konzentration von nur 0,005 phm (Teile pro Hundert Teile Monomeres) eingesetzt wird. Im allgemeinen wird der Molekulargewichtsregulator in einer Konzentration zwischen ungefähr 0,005 phm und 20 phm verwendet. Es ist normalerweise vorzuziehen, den Molekulargewichtsregulator in einer Konzentration von 0,1 phm 15 phm einzusetzen, wobei die bevorzugteste Konzentration zwischen 1 phm und 10 phm liegt. Der Molekulargewichtsregulator wird kontinuierlich in die Reaktionszone mit einer solchen Geschwindigkeit eingeführt, die dazu ausreicht, die gewünschte Konzentration des Molekulargewichtsregulators in der Reaktionszone aufrechtzuerhalten. Wenn auch der Molekulargewichtsregulator nicht bei der Polymerisationsreaktion verbraucht wird, so muß dennoch eine bestimmte Menge des Molekulargewichtsregulators kontinuierlich zugeführt werden, um Verluste auszugleichen. Die Gesamtmenge an 1,3-Butadienmonomerem, Katalysatorsystem und Molekulargewichtsregulator, welche in die Reaktionszone pro Zeiteinheit eingeführt werden, ist im wesentlichen die gleiche wie die Menge an Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt, die aus der Reaktionszone innerhalb dieser Zeiteinheit abgezogen wird.

Die Reaktionszone ist in der Weise konstruiert, daß ein konstantes Rühren ihres Inhalts möglich ist. Sie ist ferner in einer solchen Weise konstruiert, daß eine Einrichtung vorhanden ist, welche eine ausreichende Verdampfungsabkühlung ermöglicht, um die Temperatur innerhalb der Reaktionszone zwischen ungefähr 10°C und ungefähr 130°C zu halten. Schließlich ist eine Einrichtung zum Abtransport des Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt aus der Reaktionszone bei der Ausgestaltung der Reaktionszone vorgesehen.

Ein Reaktor/Extruder, der mit einer Einrichtung für eine Rückflußkondensation versehen ist, kann in der Weise ausgestaltet werden, daß er eine gute Reaktionszone ergibt. Die Schnecken und/oder Paddel innerhalb des Extruderreaktors gewährleisten ein Rühren des 1,3-Butadienmonomeren, des Katalysatorsystems und des für die Polymerisation eingesetzten Molekulargewichtsregulators. Die Schnecken stellen auch eine Einrichtung zum Abtransport des erzeugten Polybutadiens aus der Reaktionszone dar. Die Paddel können auch in der Weise ausgelegt sein, daß sie das erzeugte Polybutadien aus der Reaktionszone herausdrücken. Eine Einrichtung für eine Verdampfungskühlung ist erforderlich, da festgestellt wurde, daß ein Kühlmantel um die Reaktionszone herum für eine Wärmekontrolle unzureichend ist. Die Einrichtung für die Verdampfungskühlung kann einfach aus einer oder mehreren Rückflußsäulen bestehen. Das Kondensat, das bei dem Verfahren der Verdampfungskühlung gebildet wird, kann in die Reaktionszone zurücklaufen gelassen werden oder es kann für eine Reinigung und Recyclisierung entfernt werden. Es ist jedoch normalerweise nicht notwendig, das Kondensat zu reinigen. Wenigstens ein Hauptteil des Kondensats wird im allgemeinen durch Rückfluß in die Reaktionszone zurücklaufen gelassen. Die Verdampfungskühlung ist eine sehr wirksame Maßnahme zur Temperatursteuerung, da die Energie, die zur Verdampfung des flüssigen Butadiens erforderlich ist, erheblich ist ($99,8\text{ cal/g}$). Sie ist auch ein selbststeuerndes Temperatursteuersystem, da mit steigender Temperatur mehr verdampft wird und damit mehr gekühlt wird. Dies ist der Grund, weshalb die Verdampfungskühlung manchmal als Selbstkühlung bezeichnet wird. Ein Inertgas oder Stickstoff können zur Steuerung des Drucks innerhalb der Reaktionszone verwendet werden, die ihrerseits das Ausmaß der auftretenden Verdampfungskühlung steuert. Der Druck innerhalb der Reaktionszone wird natürlich innerhalb eines Bereiches gesteuert, welcher es dem 1,3-Butadien ermöglicht, in der Reaktionszone sowohl in flüssigem Zustand als auch als Dampf vorzuliegen. Es ist für die Reaktionszone wichtig, in einer solchen Weise ausgestaltet zu sein, daß eine Selbstreinigung erfolgt. Derartige Ausgestaltungen nutzen im allgemeinen eine Selbstreinigungswirkung zur Reinigung der Reaktorwände, der Paddel und der Extruderschnecken aus. Reaktor/Extruder, die mit mehreren Drehwellen (Schnecken und/oder Paddel) ausgestattet sind, können zu einer Selbstreinigung ausgestaltet sein. Reaktor/Extruder, die mit ineinandergreifenden gemeinsam sich drehenden Doppelschnecken ausgestattet sind, bieten eine derartige Selbstreinigungswirkung und können so ausgelegt sein, daß sie eine Selbstreinigungswirkung von ungefähr 90% oder mehr bieten. Aus diesem Grunde stellen sie eine ausgezeichnete Auswahl für eine Anwendung bei den erfindungsgemäßen Massepolymerisationen dar. Derartige Reaktor/Extruder, die mit Doppelschnecken ausgestattet sind, ermöglichen auch ein entsprechendes Rühren der Reaktanten und stellen eine ausgezeichnete Einrichtung zum Abtransport des erzeugten Polybutadiens aus der Reaktionszone dar.

Die Reaktionszone ist auch derartig ausgelegt, daß eine geeignete Verweilzeit gewährleistet ist. Es ist natürlich vorteilhaft, die Verweilzeiten zur Maximierung des Durchsatzes auf einem Minimum zu halten. Es ist jedoch normalerweise nicht zweckmäßig, die Verweilzeiten in einem solchen Ausmaße herabzusetzen, daß ein Abfall des Umsatzes des Monomeren zu dem Polymeren auftritt. Die optimale Verweilzeit schwankt mit dem Typ des eingesetzten Katalysators. Beispielsweise ist es möglich, kürzere Verweilzeiten in der Reaktionszone in den Fällen einzuhalten, in denen in dem Katalysatorsystem Fluorwasserstoff als Fluor

enthaltende Verbindung eingesetzt wird, als in den Fällen, in denen „langsamere“ Katalysatoren verwendet werden. Es ist normalerweise möglich, die Verweilzeiten in der Reaktionszone durch Steuerung der Geschwindigkeit einzustellen, mit welcher das erzeugte Polybutadien aus der Reaktionszone abtransportiert wird. Es wurde festgestellt, daß sehr kurze Verweilzeiten von weniger als 20 Minuten in zufriedenstellender Weise aufrechterhalten werden können und daß die Menge an freiem Butadienmonomerem in der Reaktionszone auf einem sehr niedrigen Gehalt gehalten werden kann. Beispielsweise liegt die in der Reaktionszone eingehaltene Verweilzeit im allgemeinen zwischen ungefähr 15 Sekunden und ungefähr 15 Minuten, wobei eine Verweilzeit von ungefähr 30 Sekunden bis ungefähr 10 Minuten in den meisten Fällen bevorzugt wird. Es ist im allgemeinen vorzuziehen, daß die Verweilzeit in der Reaktionszone zwischen 1 Minute und 5 Minuten liegt.

Da die Massepolymerisationsreaktion unter Drucken ausgeführt wird, die größer sind als die Drucke außerhalb des Reaktors, ist es normalerweise zweckmäßig, die Reaktionszone in einer solchen Weise auszugestalten, daß das Polybutadien, das aus der Reaktionszone austritt, den Ausgang verschließt, so daß das nichtpolymerisierte Butadienmonomere an einem Entweichen gehindert wird. Wahlweise kann man eine mechanische Vorrichtung, wie ein Begrenzungsventil, verwenden, um die Reaktanten (Butadienmonomeres und Molekulargewichtsreaktor) an einem Entweichen aus der Reaktionszone zu hindern. Eine derartige mechanische Vorrichtung kann auch während des Starts des Massepolymerisationsverfahrens hilfreich sein. Während des Starts ist es auch möglich, den Ausgang derartiger Extruderreaktoren mit Polybutadien oder einem anderen geeigneten elastomeren Material zu verstopfen, um die Reaktanten zurückzuhalten, bis genügend massepolymerisiertes Polybutadien zur Erfüllung dieses Zwecks erzeugt worden ist.

Da das erzeugte Polybutadien im wesentlichen ein festes Material ist, ist es normalerweise nicht möglich, es von der Reaktionszone mit Standardzentrifugumpumpen abzutransportieren. In sehr vereinfachter Weise dargestellt ist eine Einrichtung zum Herausdrücken des gebildeten Polybutadiens aus der Reaktionszone normalerweise erforderlich. Diese steht im Gegensatz zu einer Einrichtung zum Transportieren einer Lösung oder einer Suspension des Polymeren aus der Reaktionszone, die auf einer Zieh- oder Pumpwirkung basiert. Reaktor/Extruder bieten die Art der Schubwirkung, die erforderlich ist, um den Abtransport des erzeugten Polybutadiens aus der Reaktionszone zu ermöglichen.

Die kontinuierlich arbeitenden Massepolymerisationsreaktoren, die zur Durchführung der Erfindung eingesetzt werden, enthalten normalerweise wenigstens drei verschiedene Zonen. Diese Zonen sind die Beschickungszone, die Reaktionszone und die Transportzone. Das eingesetzte 1,3-Butadienmonomere und das Nickelkatalysatorsystem werden im allgemeinen in die Beschickungszone eingeführt. Die Beschickungszone enthält normalerweise zwei oder mehr sich gemeinsam drehende Schnecken, die schnell das Monomere und den Katalysator in die Reaktionszone drücken. Daher erfolgt nur ein minimales Ausmaß an Polymerisation in der Beschickungszone. Die Polymerisation wird im wesentlichen in der Reaktionszone beendet. Die Reaktionszone enthält Schnecken, Paddel oder einige andere Rührertypen, die ein Vermischen ermöglichen und es gestatten, daß das polymerisierende Material einer Verdampfungskühlung ausgesetzt wird. Co-rotierende Rührer mit einer linsenförmigen Querschnittsausgestaltung haben sich als geeignet für diesen Zweck erwiesen. Die Reaktionszone ist normalerweise derartig ausgelegt, daß sie einen neutralen Pumpabschnitt bietet, oder derartig ausgestaltet, das nur ein minimales Ausmaß an Pumpwirkung gestattet, durch welche das synthetisierte Polybutadien aus der Reaktionszone in die Transportzone überführt wird. Der Transportabschnitt ist derart ausgelegt, daß das erzeugte Polymere aus der Reaktionszone abgezogen wird. Für diesen Zweck sind sich gleichsinnig drehende Vielschnecken sehr wirksam.

Der verwendete kontinuierlich arbeitende Massepolymerisationsreaktor kann gegebenenfalls eine Entnahmezone enthalten. Die Entnahmezone ist derartig ausgestaltet, daß das erzeugte Polybutadien aus der Transportzone entnommen wird. Sie kann auch in einer solchen Weise ausgestaltet sein, daß keine Rückvermischung in die Transportzone hinein erfolgt. Eine einzelne Schnecke arbeitet in der Abnahmezone zufriedenstellend. Da keine Rückvermischung in der Abnahmezone erfolgt, stellt sie einen vorteilhaften Punkt dar, an dem dem Polymeren ein Abstopppmittel zugesetzt wird. Andere Kautschukchemikalien, wie Antioxidationsmittel, können natürlich ebenfalls dem Polybutadien in der Abnahmezone zugesetzt werden.

Wie bereits dargelegt worden ist, wird die Temperatur innerhalb der Reaktionszone durch Verdampfungskühlung auf einen Bereich von ungefähr 10°C bis ungefähr 130°C eingestellt. Normalerweise ist es jedoch vorzuziehen, eine Temperatur innerhalb des Bereichs von 20 bis 100°C einzuhalten. Die bevorzugteste Temperatur zur Durchführung der Massepolymerisationsreaktion liegt zwischen 35°C und 85°C.

Die Fließgeschwindigkeiten in die Reaktionszone und aus dieser heraus werden in der Weise eingestellt, daß ein Monomerumsatz von wenigstens ungefähr 60% erzielt wird. Es ist normalerweise vorzuziehen, einen Umsatz von wenigstens 80% zu erreichen, wobei ein Umsatz von mehr als 90% am meisten bevorzugt wird.

Wenn das Polybutadien die Reaktionszone verläßt, kann es zweckmäßig sein, Abstopppmittel, Antiabbaumittel und/oder andere herkömmliche Kautschukchemikalien in der Abnahmezone zuzugeben. Ein Einmischen derartiger Kautschukchemikalien in das Polybutadien kann dadurch erleichtert werden, daß sie zuerst in einem Verarbeitungöls oder Mineralöl aufgelöst werden, falls ein ölverstrecktes Polybutadien hergestellt wird. Harzsäuren und Tallöle (Abietinsäuren) sind im allgemeinen in Verarbeitungs- oder Mineralölen löslich und dienen als Abstopppmittel. In den Fällen, in welchen ein Laufflächenkautschuk hergestellt wird, können ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.-% des Verarbeitungöls in das in Masse polymerisierte Polybutadien eingemischt werden. In den Fällen, in welchen der hergestellte Kautschuk in Reifenseitenwänden verwendet werden soll, werden ungefähr 1 bis 3% eines Mineralöls im allgemeinen zugesetzt. In jedem Falle kann eine ausreichende Menge des Verstreckungöls zugesetzt werden, um das Verfahren der Verteilung der gewünschten Kautschukchemikalien in dem Polybutadien zu erleichtern. In den Fällen, in denen große Mengen eines Verarbeitungs- oder Mineralöls zugesetzt werden, ist es normalerweise vorteilhaft, mehrere co-rotierende Schnecken einzusetzen, um eine ausreichende Vermischung zu gewährleisten. Es sollten jedoch Maßnahmen ergriffen werden, um ein Rückvermischen des Öls in die Reaktionszone zu vermeiden.

Nachdem das in Masse polymerisierte Polymere die Reaktionszone verlassen hat, kann es erforderlich sein, sie von flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Dies kann normalerweise dadurch geschehen, daß das Polybutadien wiederholt erhöhten Temperaturen und verminderten Drucken ausgesetzt wird. Dieses Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen kann während so vieler Zyklen durchgeführt werden, wie sie zur Herabsetzung der Menge an flüchtigen Materialien in dem Polybutadien auf annehmbare Gehalte erforderlich sind. Die Beseitigung von flüchtigen Bestandteilen ist jedoch nicht erforderlich, sofern nicht unannehmbar hohe Mengen an Restbutadien oder anderen flüchtigen Materialien in dem Polybutadien vorliegen. In den Fällen, in denen die Monomerumsätze 100% erreichen und weniger als 100 ppm (Teile pro Million) flüchtige organische Verbindungen vorliegen, kann eine Entfernung von flüchtigen Bestandteilen nicht erforderlich sein. Es ist jedoch

normalerweise zweckmäßig, die Menge an flüchtigen organischen Verbindungen auf weniger als 10 ppm herabzusetzen. Eine chemische Maßnahme zur Herabsetzung der Menge an flüchtigen Verbindungen kann natürlich zusätzlich oder anstelle einer Vorrichtung zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert, durch welche sie jedoch nicht beschränkt werden soll. Sofern nicht anders angegeben ist, beziehen sich die Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht.

Das Molekulargewicht eines Polymeren kann als Viskosität einer verdünnten Lösung (DSV), logarithmische Viskositätszahl (inherent viscosity), Mooney-Viskosität, Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) sowie Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) zum Ausdruck gebracht werden. In den folgenden Beispielen werden die Viskositäten verdünnter Lösungen in 0,1 bis 0,5 gew.-%igen Toluollösungen bei 30°C bestimmt. Die Mooney-Viskositäten werden unter Verwendung eines großen Rotors, einer Aufwärmzeit von 1 Minute sowie einer 4 Minute dauernden Laufzeit bei 100°C bestimmt. Die Zahl und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts werden unter Verwendung eines Waters® GPC Modells Nr. 150 C-Gel-permeationschromatographieinstruments ermittelt, wobei die Polymeren in Chloroform aufgelöst sind.

Beispiel 1–5

Eine Reihe von Versuchen wird durchgeführt, um reines 1,3-Polybutadien in einem List-Reaktor unter Verwendung von Aliquots eines vorgeformten und gealterten Katalysators zu polymerisieren. Zur Durchführung dieser Experimente werden 47,5 g eines trockenen flüssigen 1-Butens als Molekulargewichtsregulator in einen horizontalen zylindrischen 2,5 l-Stahlreaktor eingeführt. Dann werden 900 g eines trockenen 1,3-Butadienmonomeren zugesetzt und die Lösung aus Butadien und 1-Buten wird auf 50°C unter einem Druck von $3,8 \times 10^5$ Pa erhitzt. Später werden 93 ml des Katalysators in einen Metallzylinder mit einer Spritze eingeführt und dann in den Reaktor eingebracht. Dieser Reaktor ist ein Laborknetreaktor. Das Rühren erfolgt durch radiale scheibenförmige Elemente, die an einer sich drehenden Horizontalwelle sitzen und mit Misch- und Knetstäben versehen sind. Zwei Reihen stationärer Gegenpaddel sind mit der Innenwand des Zylinders an den Stellen, die nicht durch die Misch- und Knetstäbe abgewischt werden, verbunden. Die Gegenpaddel werden derart eingestellt, daß sie die Rührwelle und ihre scheibenförmigen Elemente abkratzen und reinigen. Die Wechselwirkung der sich drehenden Scheiben und Mischstäbe mit den Gegenpaddeln bedingt ein gutes Verkneten und Vermischen des viskosen Polymeren und des Katalysators und später des Polymeren mit den Polymerstabilisierungsmitteln und ermöglicht gleichzeitig eine Selbstreinigung der Metalloberflächen. Ein Ende des horizontalen Zylinders wird mit einer mit einer Flansche versehenen Flachplatte, durch deren zentralen Teil ein Antriebsmechanismus mit hoher Drehkraft mit der Rührwelle verbunden ist, verschlossen. Eine Glasplatte oder ein Abdeckglas bedeckt das andere Ende des Zylinders. Der maximale Arbeitsdruck ist auf $1,3 \times 10^6$ Pa (13 bar) oder weniger beschränkt und die maximale empfohlene Temperatur beträgt 200°C. Um den Zylinder befindet sich ein elektrischer Heizmantel, um ihn vor der Initiierung der Massepolymerisation aufzuwärmen.

Ein zylindrisches Rohr, welches eine Kühlschlange enthält, ist vertikal auf dem Oberteil des Reaktorzylinders befestigt. Butadien und andere Monomere oder gewünschte Kohlenwasserstoffe werden dem Reaktor durch „Bomben“ durch ein Ventil und eine Leitung, welche in den Bodenteil dieser Säule eintritt und in den Oberteil des Reaktors führt, zugeführt. Der Katalysator wird anschließend durch diese gleiche Leitung zugeführt. Das Kühlmittel ist Toluol, das in einem Trockeneis/Aceton-Bad abgekühlt worden ist und dann durch die Kühlschlange umlaufen gelassen wird. Monomere und andere Kohlenwasserstoffdämpfe werden kondensiert und fließen von der Kühltürme in den Reaktor zurück. Der Reaktordruck (und gleichzeitig die Reaktortemperatur) werden auf plus oder minus $1,4 \times 10^4$ Pa des gewünschten Drucks durch manuelles Einstellen der Pumpgeschwindigkeit des Kühlmittelstroms eingestellt. Bei dieser Reihe von Experimenten wurde der Druck bei $3,8 \times 10^5$ Pa durch manuelle Steuerung des Kühlmittelflusses durch die Rückflußkühlschlange gehalten.

Eine zweite Leitung tritt ebenfalls in der Nähe des Bodenteils der Kondensator (Rückfluß)-Säule sowie in den Oberteil des Reaktors ein. Polymerstabilisierungsmittel (Abstopppmittel und Antioxidationsmittel) werden in den Reaktor eingebombt, wenn es gewünscht wird, die Polymerisation zu beenden.

Eine Abzugsöffnung mit einem Ventil ist in dem Bodenteil des Reaktors installiert, um ein Abfließen und ein Zuführen von Lösungsmitteln, Katalysatorlösung, die als Abfänger zugesetzt wird, und/oder Butadien, das als Spülmittel verwendet wird, um den Reaktor auszuspülen, zu ermöglichen.

Ein vorgeformtes Dreikomponentennickel-Katalysatorsystem wird hergestellt und in den Reaktor zusammen mit 5 Gew.-% 1-Buten und 1,3-Butadienmonomerem eingeführt. Der vorgeformte Katalysator wird hergestellt durch Zugabe von 25,468 g Hexan, 244 g einer 16%igen Lösung von 1,3-Butadien in Hexan, 915 g einer 15%igen Lösung von Triethylaluminium in Hexan, 35,3 g einer 10%igen Lösung von Nickeloctanoat in Hexan und 333,4 g Bortrifluoridbutyletherat in einem mit Stickstoff gespültes Wiegegefäß. Daher enthält die gebildete Lösung 0,72 Mol 1,3-Butadien, 1,20 Mol Triethylaluminium, 0,06 Mol Nickeloctanoat und 1,68 Mol Bortrifluorid. Ungefähr 800 ml dieser Katalysatorsuspension werden in eine stickstoffgespülte Enghalsflasche überführt, die mit einem Kautschukstopfen und einem perforierten Metallverschluß verschlossen wird. Der vorgeformte Katalysator wird bei Zimmertemperatur (24°C) 5 Tage bis zu seiner Verwendung stehengelassen. Diese Alterungsperiode bedingt die Erzeugung eines Polymeren mit einem höheren Molekulargewicht als es dann erzeugt wird, wenn ein frisch vorgeformter Katalysator verwendet wird. Bei dieser Reihe von Experimenten werden die Polymerisationszeiten zwischen 6 Minuten und 20 Minuten variiert. Die bei jedem der fünf Experimente eingehaltene Reaktionszeit geht aus der Tabelle I hervor. Der Monomerumsatz (Ausbeute), die Viskosität einer verdünnten Lösung (DSV) des erzeugten Polybutadiens, die Mooney-Viskosität des Polybutadiens und das Molekulargewicht des Polybutadiens werden bestimmt und gehen aus der Tabelle I hervor.

Tabelle I

Beispiel	Polymerisationszeit, Min.	Ausbeute	DSV dl/g	Mooney-Viskosität, ML-4	Molekulargewicht $\times 10^3$ Mn	Mw
1	6	12 %	4,22	82	271	791
2	9	32 %	4,27	98	259	789
3	9	40 %	4,17	105	259	743
4	16	52 %	4,24	99	239	778
5	20	64 %	3,98	103	238	721

Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, sind die Mooney-Viskositäten bei Umsätzen von mehr als ungefähr 30 % relativ konstant. Die Viskositäten in verdünnter Lösung sind relativ konstant sowohl bei niedrigen als auch relativ hohen Umsätzen, desgleichen die Molekulargewichte. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Nickelkatalysatorsystem in Kombination mit 1-Buten als Molekulargewichtsmodifizierungsmittel Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt mit einem relativ konstanten Molekulargewicht (Mooney-Viskosität 102 ± 4) bei Umsätzen von mehr als 30 % erzeugt.

Beispiele 6–15

Diese Gruppe von Experimenten wurde durchgeführt, um die Wirkung der Zugabe steigender Mengen an 1-Buten zu dem zu polymerisierenden 1,3-Butadien zu untersuchen, wobei die Mooney-Viskosität und die DSV-Werte der hergestellten Polymeren gemessen werden. Es werden der Reaktor und die allgemeine Methode gemäß der Beispiele 1 bis 5 bei der Durchführung dieser Versuchsreihe angewendet, mit Ausnahme der Menge des Molekulargewichtsregulators, die ebenso wie die Polymerisationszeiten variiert wurde. Zur Durchführung der Beispiele 6 bis 10 wurde kein Molekulargewichtsregulator verwendet. 1-Buten wurde bei der Durchführung der Beispiele 7 bis 15 in den Reaktor als Molekulargewichtsregulator in den in der Tabelle II angegebenen Mengen eingeführt.

Bei dieser Gruppe von Versuchen wurden ungefähr 940 g 1,3-Butadien in den List-Reaktor zur Durchführung eines jeden Versuchs eingeführt. Ein frisch vorgeformter Katalysator wird vor jedem Versuch in einer trockenen luftfreien 118-ml-Glasflasche, die einen kleinen Magnetrührer enthielt, durch Zugabe von 24,3 ml (16,0 g) Hexan, 1,5 ml (0,95 g) 1,3-Butadien, 4,7 ml einer 0,5 M-Lösung von Triethylaluminium (TEAL) in Hexan, 1,75 ml einer 0,1 M-Lösung von Nickeloctanoat (NiOct) in Pentan und 9,5 ml einer 0,5 M-Lösung von Bortrifluorid-Dibutyletherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$) hergestellt. Diese Katalysatorkomponenten werden mit dem Magnetrührer hergestellt und die Flaschen werden in einen Becher mit Eiswasser während einiger Minuten gestellt, um die Temperatur bei ungefähr 20 bis 30 °C zu halten, während die NiOct und $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ -Lösungen in einen mit Stickstoff gespülten Metallzylinder eingespritzt werden, der mit einem Kugelventil an jedem Ende versehen ist. Die vorgeformten Katalysatorsuspensionen werden in den Reaktor eingebracht, der das Butadienmonomere enthält, das bereits auf 50 °C erhitzt worden ist, wobei ein Druck von $3,8 \times 10^5$ Pa vorherrscht.

Die Polymerisationen werden so lange durchgeführt, bis nur festes Polybutadien (Polymeres, das mit etwas Butadienmonomerem angequollen ist) beobachtet wird. Die Polymerisationen werden durch Einführen von 6,75 g Harzsäure und 6,75 g Dibutyl-p-cresol beendet. Das Mischen wird 10 Minuten fortgeführt, worauf das Polymere von flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle II hervor, die zeigt, daß mit steigender Menge an zugesetztem 1-Buten sowohl die Mooney-Viskosität als auch die DSV-Werte abnehmen.

Tabelle II

Beispiel	zugeführtes 1-Buten, Gew.-%	Polymerisationszeit, Min.	Ausbeute	Mooney-Viskosität, ML-4	DSV, dl/g
6	0	3	43 %	100	4.23
7	0	6	54 %	102	4.02
8	0	18	55 %	95	4.15
9	0	18	60 %	125	ND
10	0	25	70 %	122	3.67
11	1,5	13	72 %	115	3.24
12	3,0	22	49 %	85	2.50
13	4,8	50	69 %	62	2,42
14	5,1	22	77 %	61	2,42
15	8,0	24	71 %	46	2,07

ND = nicht gemessen

Katalysatorcharge — $\text{Bd}/\text{TEAL}/\text{NiOct}/\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O} = 1,5/0,2/0,015/0,4$ mmhg oder 0,055 phm

Wie ersichtlich, reduziert der zur Durchführung der Beispiele 7 bis 15 eingesetzte Molekulargewichtsregulator in wirksamer Weise das Molekulargewicht des in seiner Gegenwart erzeugten Polybutadiens. Diese Reihe von Versuchen zeigt deutlich, daß das Molekulargewicht durch das Vorliegen von 1-Buten ohne Einschränkung der Umsätze gesteuert werden kann.

Beispiele 16 bis 22

Diese Gruppe von Experimenten wird in dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Reaktor durchgeführt. Die bei dieser Reihe von Versuchen durchgeführten Polymerisationen werden nach verschiedenen kurzen Zeitintervallen beendet, um Polymere mit verschiedenen Umsatzgraden herzustellen, wobei ein Nickelkatalysatorsystem verwendet wird. Das Ziel dieser Gruppe von Versuchen besteht darin, zu zeigen, daß ein Nickelkatalysator Polymere mit einem relativ gleichmäßigen Molekulargewicht innerhalb eines breiten Bereichs des Monomerumsatzes erzeugt.

Zur Durchführung eines jeden dieser Versuche werden 900 g eines trockenen flüssigen 1,3-Butadienmonomeren in den Reaktor eingefüllt. Die Temperatur des Reaktors wird auf 50°C erhöht und der Druck bei $3,8 \times 10^5$ Pa gehalten.

Frisch vorgeformte Katalysatoren werden hergestellt und dem Butadienmonomeren zur Durchführung eines jeden Versuchs zugesetzt. Die Katalysatoren werden in trockenen, mit Stickstoff gespülten und verschlossenen 180-ml-Flaschen hergestellt, die einen Magnetrührstab enthalten, und zwar durch Einspritzen der folgenden Komponenten in der angegebenen Reihenfolge: (1) 14 ml (9,3 g) Hexan, (2) 12 ml einer 20,5%igen Lösung von Butadien in Hexan, (3) 10,1 ml einer 0,5molaren Lösung von Triethylaluminium in Hexan, (4) 3,4 ml einer 0,1molaren Lösung von Nickeloctanoat in Pentan und (5) 16,9 ml einer 0,5molaren Lösung von Bortrifluorid-Dibutyletherat in Hexan. Die Katalysatorkomponenten werden in den verschlossenen Flaschen mit dem Magnetstab gerührt und die Temperatur wird zwischen ungefähr 20 und 30°C gehalten, während Nickeloctanoat und Bortrifluorid-Dibutyletherat zugesetzt werden. Die Flaschen, welche den vorgeformten Katalysator enthalten, werden in Eiswasser mit Magnetrührer gestellt. 45 ml des vorgeformten Katalysators werden dann mit einer Spritze in eine Metallbombe eingespritzt. Die frisch vorgeformten Katalysatoren werden in den Reaktor unter Stickstoffdruck innerhalb von 5 bis 15 Minuten nach ihrer Herstellung eingebracht.

Die beabsichtigten Katalysatorchargen bestehen aus 2,62 mmHg (Millimole pro 100 g Monomeres) Butadienmonomerem, 0,45 mmHg Triethylaluminium, 0,03 mmHg Nickeloctanoat und 0,75 mmHg Bortrifluorid-Dibutyletherat. Dies sind 0,115 phm (Teile pro hundert Teile Monomeres) TEAL, NiOct und BF_3 .

Die Polymerisation beginnt praktisch unmittelbar nach der Zugabe der Katalysatoren zu dem Reaktor. Der Druck innerhalb des Reaktors wird auf $3,8 \times 10^5 \pm 1,4 \times 10^4$ Pa eingestellt und die Temperatur auf $50 \pm 2^\circ\text{C}$ geregelt durch manuelle Steuerung der Kühlmittelmenge, die durch die Kühlschlange fließt. Auf diese Weise wird das verdampfte Butadienmonomere kondensiert und erneut der Reaktionszone zugeführt.

Die Polymerisationen werden durch Einführen einer Lösung, die 6,75 g Holzharzsäure und 6,75 g Dibutyl-p-cresol, gelöst in 200 g flüssigem Butadien, enthält in den Reaktor und Vermischen mit dem Polybutadien während 10 Minuten beendet. Die Ergebnisse dieser Gruppe von Versuchen gehen aus der Tabelle III hervor.

Tabelle III

Beispiel	Polyme- risations- zeit, % Min.	% Umsatz	Mooney- Viskosität ML-4	DSV, dl/g	Molekular- gewicht $\times 10^3$ Mn	Mw	H. I.
16	2,25	13	95	3,26	205	646	3.2
17	1,5	18	102	3,04	174	631	3.8
18	3	36	98	3,18	178	618	3.5
19	6	60,5	115	3,55	190	729	3.8
20	3	63,5	124	3,41	198	654	3.3
21	6	71	114	3,59	216	744	3.5
22	30	92,5	125	3,24	163	576	3.5

Das Polymere Molekulargewicht steigt steil an, bis ein Umsatz von 13% erreicht ist und wahrscheinlich allmählich, bis ein Umsatz von ungefähr 40% erzielt worden ist. Wie ersichtlich, bleibt bei Umsätzen von ungefähr 40 bis 90% das Molekulargewicht praktisch gleichförmig bei Mooney-Viskositäten von 120 ± 5 . Diese Ergebnisse zeigen, daß das Nickelkatalysatorsystem mit seinem Kettenübertragungsmechanismus Polybutadien erzeugt, das ein relativ konstantes oder gleichmäßiges Molekulargewicht oberhalb eines Umsatzgrades von ungefähr 40% besitzt. Das Polymere Molekulargewicht steigt weder bei erhöhtem Umsatz noch längerer Polymerisationszeit, wie dies dann der Fall ist, wenn ein „lebendes“ oder „pseudo-lebendes“ Katalysatorsystem verwendet wird. Die Mikrostruktur der bei diesen Versuchen hergestellten Polybutadiene sind auch sehr gleichmäßig. Beispielsweise ergeben die FTIR (Fourier Transform Infrared)-Analysen unter Verwendung eines Nicolet 20 SC-Spektrophotometers für jedes der in den Beispielen 17 und 22 hergestellten Butadiene Werte von 98% cis-1,4-, 1% trans-1,4- und 1% 1,2-Polybutadien.

Beispiele 23 bis 27

Die Wirkung der Zugabe steigender Mengen an 1 Butan als Molekulargewichtsregulator auf die Mooney-Viskosität der Polybutadiene, die in dem in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Reaktor hergestellt worden sind, wobei ein vorgeformtes Nickelkatalysatorsystem verwendet wird, werden bei dieser Reihe von Experimenten untersucht.

Die eingehaltene Polymerisationsmethode ist sehr ähnlich derjenigen, wie sie in den Beispielen 6 bis 15 beschrieben wird. Bei den zur Durchführung dieser Versuchsreihe durchgeführten Methoden werden 900 g 1,3-Butadienmonomeres plus entweder 6,8 oder ungefähr 10% 1-Buten, wie aus Spalte 2 der Tabelle IV hervorgeht, in den Reaktor eingeführt und dann auf eine Temperatur von 50°C unter einem Druck von $3,8 \times 10^5$ Pa erhitzt. Die vorgeformten Katalysatoren, die zur Durchführung dieser Versuchsreihe eingesetzt werden, werden in den List-Reaktor ungefähr 30 Minuten nach ihrer Herstellung eingeführt. Diese vorgeformten Katalysatoren werden in verschlossenen 118 ml-Flaschen unter Mischen mittels eines Magnetstabes hergestellt. Die Katalysatorkomponenten werden mit einer Spritze in der folgenden Reihenfolge eingespritzt: (1) 1,3-Butadien in Hexan, (2) 25 Gew.-%ige (0,87 molar) Lösung vom Triisobutylaluminium

(TIBAL) in Hexan, (3) entweder 0,05 oder 0,1 molare Lösung von Nickeloctanoat in Hexan und (4) 0,50 molare Lösung von $\text{HF} \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ in Hexan. Ungefähr 0,16 phm dieses Katalysatorsystems werden verwendet, um die Polymerisationen zu initiieren. In dem hergestellten Katalysatorsystem werden ungefähr 0,60 mmHg TIBAL, ungefähr 0,025 mmHg NiOct und ungefähr 1,5 mmHg $\text{HF} \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ verwendet.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Tabelle IV zusammengefaßt. Wie ersichtlich ist, werden mit steigender Menge an vorliegendem 1-Buten die Mooney-Viskositäten der hergestellten Polymeren niedriger.

Tabelle IV

Beispiel	Konzentration an 1-Buten	Polymerisationszeit Minuten	Ausbeute	Mooney-Viskosität ML-4	DSV, dl/g
23	6 %	8	61 %	114	3,45
24	8 %	9	67,5 %	101	3,14
25	8 %	13	45 %	99	3,30
26	10 %	25	70 %	75	3,10
27	9,9 %	21	92 %	63	ND

ND = nicht ermittelt

Beispiele 28 bis 33

Diese Gruppe von Versuchen wird unter Verwendung des in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Reaktors durchgeführt. Bei dieser Gruppe von Versuchen werden 6% 1-Buten zu 900 g trockenem 1,3-Butadien zugegeben, das bei jedem der Versuche polymerisiert. Nickelkatalysatoren werden getrennt für jeden Versuch hergestellt. Diese vorgeformten Katalysatoren werden hergestellt durch Zugabe und Vermischen der folgenden Komponenten in einer verschlossenen 118-ml-Flasche: (1) 18,7 ml Hexan, (2) 13,3 ml einer 20,4 Gew.-%igen Lösung von 1,3-Butadien in Hexan, (3) 9,2 ml einer 0,87 molaren Lösung von Triisobutylaluminium in Hexan, (4) 4,0 ml einer 0,05 molaren Lösung von Nickeloctanoat in Hexan und (5) 41,7 ml einer 0,48 molaren Lösung von Fluorwasserstoff-Dibutyletherat in Hexan. Diese Katalysatoren werden ungefähr 18 Stunden lang bei 24°C zum Altern stehen gelassen, worauf 78 ml abgezogen und in den Reaktor eingeführt werden, welcher das 1,3-Butadien und 1-Buten bei 50°C enthält. Die zugesetzte Katalysatormenge beträgt 0,48 mmHg TIBAL, 0,012 mmHg NiOct und 1,2 mmHg $\text{HF} \cdot \text{Bu}_2\text{O}$. Auf diese Weise beträgt die Menge des verwendeten Katalysators (TIBAL, NiOct und HF) ungefähr 0,123 phm. Die Hauptvariable bei dieser Gruppe von Versuchen ist der Prozentsatz der Umwandlung (oder die Polybutadienausbeute, die in Spalte 4 der Tabelle V ausgeführt ist). Jede Polymerisation bei dieser Reihe von Versuchen wird absichtlich durch Einführen der Stabilisierungsmittel aus Harzlösung und Dibutyl-p-cresol in flüssigem Butadien beendet. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe gehen aus der Tabelle V hervor und zeigen, daß das verwendete Nickelkatalysatorsystem Polybutadien in Gegenwart von 1-Buten erzeugt, die relativ gleichmäßige oder konstante Mooney-Viskositäten von 102 ± 5 innerhalb eines breiten Umsatzbereiches besitzen.

Tabelle V

Beispiel	Konzentration an 1-Buten	Polymerisationszeit Minuten	Ausbeute	Mooney-Viskosität ML-4	$\text{Mn} \times 10^3$
28	6,0 %	10	20 %	100	241
29	6,1 %	8	37 %	102	298
30	6,1 %	20	60 %	104	283
31	5,8 %	20	68 %	107	295
32	6,0 %	20	74 %	105	216
33	5,9 %	25	90 %	97	286

Beispiele 34 bis 36

Diese Gruppe von Versuchen wird als Vergleichsbeispiele durchgeführt, um die Schwierigkeiten zu zeigen, die auftreten, wenn Katalysatoren auf der Basis von Neodym verwendet werden. Das bei dieser Gruppe von Versuchen eingesetzte Neodym-System wird hergestellt in einer mit trockenem Stickstoff gespülten und verschlossenen 230-ml-Enghalsflasche, die einen Magnetrührer enthält, und zwar durch Einspritzen der folgenden Komponenten mit Spritzen in der folgenden Reihenfolge: (1) 52 ml einer 18,8 Gew.-%igen Lösung von Butadien in Hexan, (2) 120 ml einer 25 Gew.-%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Hexan, (3) 11,2 ml einer 10,7 gew.-%igen Lösung von Neodymoctanoat in Hexan und (4) 5 ml einer 25 gew.-%igen Lösung von Ethylaluminiumdichlorid in Hexan. Die Katalysatorkomponenten in der Flasche werden kontinuierlich mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt, während langsam das Neodymoctanoat und das Ethylaluminiumdichlorid zugegeben werden. Da die gebildete Lösung während der Zugabe des Neodymoctanoats warm wird, wird die Flasche in einen Becher mit Eiswasser auf einem Magnetrührer gestellt, um die Temperatur auf 20 bis 30°C zu halten, während das Neodymoctanoat und das Ethylaluminiumdichlorid zugesetzt wird. Die hergestellte vorgewärmte Lösung wird durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur während über zwei Wochen (384 Stunden) „altern“ gelassen.

Das 1,3-Butadien wird in dem Reaktor unter Anwendung einer Methode polymerisiert, die sehr ähnlich der in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben ist. Der Reaktor wird auf 50°C erwärmt und ein Druck von $3,8 \times 10^5$ Pa wird eingehalten. Dann werden 31 ml des gealterten vorgeformten Neodymkatalysatorsystems in den List-Reaktor eingeführt. Es wird kein Molekulargewichtsregulator zur Durchführung der Beispiele 34 und 35 verwendet. 11,2 Gew.-% 1-Buten, bezogen auf die Gesamtmenge an ungesättigten vorliegenden Kohlenwasserstoffen, werden als Molekulargewichtsregulator im Beispiel 36 verwendet. Die Menge des bei jedem der Versuche dieser Versuchsgruppe zugeführten Katalysators wird zu ungefähr 2,6 mmHg Diisobutylaluminiumhydrid, 0,135 mmHg Neodymoctanoat und 0,135 mmHg Ethylaluminiumdichlorid berechnet.

Bei der Durchführung dieser Versuchsgruppe wird die Temperatur manuell auf $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durch Steuerung der Kühlmittelfließgeschwindigkeit durch die Kühlschlange gesteuert, welche den verdampfenden Butadiendampf kondensiert und ihn erneut in den Reaktor zurückführt. Die Ergebnisse dieser Versuchsgruppe gehen aus der Tabelle VI hervor.

Tabelle VI

Beispiel	Konzentration an 1-Buten	Polymerisa- tionszeit, Minuten	Ausbeute	Mooney- Viskosität ML-4
34	0 %	5	60 %	27
35	0 %	13	89 %	62
36	11,2 %	18	80 %	74

Die Geschwindigkeit der Polymerisation in Beispiel 36, die in Gegenwart von 1-Buten durchgeführt wird, ist etwas niedriger als die Geschwindigkeit der Polymerisation gemäß der Beispiele 34 und 35. Aus diesem Grunde läßt man die Polymerisation in Beispiel 36 während insgesamt 18 Minuten ablaufen, bevor sie beendet wird. Die Polymerisationen in dieser Versuchsreihe werden absichtlich nach den angegebenen Polymerisationszeiten beendet durch Zugabe von 7 ml 2,4,6-tris-(Dimethylaminomethyl)-phenol und 6,75 g Dibutyl-p-cresol, gelöst in 200 g flüssigem Butadien plus 5 ml Isopropanol.

Diese Versuchsgruppe zeigt, daß das Molekulargewicht (Mooney-Viskosität) des Polymeren bei Verwendung der Neodymkatalysatorsysteme eine Funktion des Umsatzgrades und/oder der Dauer der Polymerisation ist. Dies steht natürlich im Gegensatz zu Massepolymerisationen, bei welchen die erfindungsgemäßen Nickelkatalysatorsysteme verwendet werden, da ihre Verwendung ein Polymeres mit einem relativ gleichmäßigen Molekulargewicht bedingt, das nicht von der eingehaltenen Polymerisationszeit abhängt. Das Beispiel 36 zeigt die Tatsache, daß Polybutadien, das in Massepolymerisationen erzeugt worden ist, wobei ein Neodymkatalysatorsystem verwendet wird, durch die Zugabe von 1-Buten nicht in seinem Molekulargewicht herabgesetzt oder gesteuert werden kann. Es ist daher nicht möglich, Polymere mit dem gleichen Molekulargewicht und der gleichen Molekulargewichtsverteilung bei verschiedenen Umsatzgraden unter Einsatz von Neodym (oder anderen Seltenen Erden)-Katalysatorsystemen bei kontinuierlichen Polymerisationen von reinem 1,3-Butadien herzustellen. Es ist sehr wichtig, daß man in der Lage ist, derartige Polymere herzustellen, die eine gleichmäßige oder beständige Verarbeitbarkeit und physikalische Eigenschaften besitzen. Es handelt sich dabei um einen einzigartigen Vorteil, der durch Anwendung des erfindungsgemäßen Nickelkatalysatorsystems erzielt werden kann, da hohe Umsätze unter seinem Einsatz erreicht werden können, wobei gleichzeitig die Molekulargewichte unter Verwendung eines Molekulargewichtsregulators, wie 1-Buten, gesteuert werden können.

Beispiele 37 bis 39

Diese Gruppe von Versuchen wird durchgeführt unter Verwendung des in den Beispielen 1 bis 5 beschriebenen Reaktors. Die Polymerisationstemperatur für diese Experimente beträgt 60°C. Die vorgeformten Katalysatoren werden in einer Weise hergestellt, die der in den Beispielen 28 bis 33 beschriebenen ähnlich ist, mit der Ausnahme, daß eine höhere Katalysatormenge zur Durchführung dieser Versuchsgruppe eingesetzt wird. Die Katalysatormenge, die bei dieser Versuchsgruppe verwendet wird, ist 0,80 mmHg TIBAL, 0,02 mmHg NiOct und 2,0 mmHg HF · Bu₂O.

Der Hauptunterschied oder signifikanteste Unterschied bezüglich der Bedingungen, die zur Durchführung dieser Versuchsreihe eingehalten werden, besteht darin, daß das in Beispiel 39 verwendete 1,3-Butadienmonomere nicht frisch vor der Einführung in den Reaktor destilliert wird. Eine dampfphasenchromatographische Analyse einer Probe dieses Butadiens zeigt, daß es ungefähr 3500 ppm 4-Vinyl-1-cyclohexen (Butadiendimeres) enthält. Die Beispiele 37 und 38 werden unter Einhaltung von Bedingungen, die denjenigen des Beispiels 39 ähnlich sind, durchgeführt, mit der Ausnahme, daß das Butadien frisch destilliert wird und praktisch kein Butadiendimeres enthält.

Die Ergebnisse dieser Versuchsgruppe sind in der Tabelle VII zusammengefaßt. Die Kombination aus 1-Buten und 4-Vinyl-1-cyclohexen gemäß Beispiel 39 bedingt eine signifikante Herabsetzung des Molekulargewichts auf eine Mooney-Viskosität von 65 gegenüber einem Wert von 98, der erhalten wird im Falle der Polymeren, die in Gegenwart von nur 1-Buten als Kettenübertragungsmittel hergestellt werden. Vielleicht gibt es eine synergistische Wirkung, die 4-Vinyl-1-cyclohexen auf 1-Buten als Molekulargewichtsregulator ausübt.

Tabelle VII

Beispiel	1-Buten, Gew.-%	Polymerisations- zeit, Min.	Umsatz	Mooney- Viskosität	DSV, dl/g
37	6,1	16,0	69	98	5,02
38	6,2	6,5	46	98	4,3
39	6,0	5,5	71,5	65	2,75

Beispiele 40 bis 45

Butadienmonomeres wird in der Weise getrocknet, daß es als Dampf durch eine mit Calciumsulfat gefüllte Säule geschickt wird. 100g Butadien werden jeweils in eine Reihe von sechs mit trockenem Stickstoff gespülten Enghalsflaschen mit einem Fassungsvermögen von 960 ml, die einen Magnetrührer enthalten, eingefüllt. Die Flaschen werden mit einer Kautschukdichtung und einem perforierten Metallkronenverschluß verschlossen. Flüssiges 1-Buten wird durch die Kautschukdichtung und einem perforierten Metallkronenverschluß verschlossen. Flüssiges 1-Buten wird durch die Kautschukdichtung in das Butadienmonomere unter Verwendung einer mit einem Absperrhahn versehenen Spritze eingespritzt. Die Menge an in jede Flasche eingeführtem 1-Butadien geht aus der zweiten Spalte von Tabelle VIII hervor.

Die drei Katalysatorkomponenten werden durch die Kautschukverschlüsse nach der „in situ“-Methode wie folgt eingespritzt: (1) 0,5 ml eines 0,5molaren Triethylaluminiums in Hexanlösung, (2) 0,3 ml entweder einer 0,05m-Lösung von Nickeloctanoat oder Nickelnaphthenat in Hexan und (3) 0,6 ml einer 0,5m-Lösung von Bortrifluorid-Dibutyletherat in Pentan. Die Inhalte dieser Flaschen werden geschüttelt und dann werden die Flaschen in ein 45°C-Wasserbad oberhalb eines magnetischen Rührers gestellt. Das Rühren wird nach ungefähr 15 Minuten infolge einer zu hohen Viskosität unterbrochen. Anfänglich scheinen kleine unlösliche feste Teilchen des Polymeren in dem Monomeren (zwei Phasen) aufzutreten, die Viskosität steigt jedoch ziemlich schnell und es kann auch nur eine einzige Phase vorliegen. Butadien diffundiert offensichtlich schnell durch das Polymere zu dem Katalysator. Eine feste Masse aus dem Polymeren, die etwas mit nichtumgesetztem Monomeren angequollen ist, liegt nach einer einstündigen Polymerisation vor. Es sind einige (3 bis 10) ml einer Flüssigkeit oben auf dem festen Polymeren vorhanden. 20ml eines Hexans, das 5 Gew.-% Harzsäure und 2,6 di-tert.-Butyl-p-cresol enthält, werden in die Polymeren, die nach den Beispielen 42, 43 und 45 hergestellt worden sind, nach 1 Stunde und in die anderen drei Polymeren (Beispiele 40, 41 und 44) nach 2 Stunden eingespritzt, um die Polymerisationen zu beenden. Die Polymeren werden in Luft unter Vakuum getrocknet, um nichtpolymerisiertes Butadien, das 1-Buten, das Hexan und das Pentan zu entfernen. Die Polymerausbeuten sowie die Angaben des Molekulargewichts (Mooney-Viskosität und DSV) gehen aus der Tabelle VIII hervor.

Tabelle VIII

Beispiel	1-Buten, Gew.-%	Aus- beute	Mooney- viskosität	DSV, dl/g	Gel, Gew.-%
40	0	90	114	4,1	5
41	2,7	95	76	2,9	0
42	2,7	79	77	3,0	0
43	5,6	80	52	2,6	0
44	8,5	89	40	2,45	1
45	8,4	74	33	2,5	10

Die Ausbeuten, die während einer einstündigen Polymerisation erhalten werden, betragen 74 bis 80% gegenüber 89 bis 95%, welche nach zwei Stunden erhalten werden. Das Ausmaß des Umsatzes in diesem Bereich beeinflußt weder die Mooney-Viskositäten noch die DSV (vgl. die Ergebnisse des Beispiels 41 mit denjenigen des Beispiels 42 und die Ergebnisse des Beispiels 44 mit denjenigen des Beispiels 45), und die Polymeren sind im wesentlichen gelfrei. Andererseits nehmen beide Viskositäten mit zunehmenden Mengen an zugeführtem 1-Buten ab.

Beispiel 46

Eine Reaktor/Extruder-Einheit, die zwei parallele Rührerwellen enthält, die „über/unter“ angeordnet sind, wird zur Durchführung dieses Versuchs verwendet. Beide Rührer besitzen einen Durchmesser von 10,2 cm und sind durch ein Paar abgeschrägter Gegendrucklager verankert und ragen in den Reaktor durch hydraulisch unter Druck stehende Öldichtungen hinein. Die 81 cm und 122 cm langen Wellen weisen vier Abschnitte auf. Der erste Abschnitt ist ein 20 cm langer Transportabschnitt mit engen tiefen Gewindegängen an der Rückseite eines jeden Rührers zum wirksamen Transport von Material in Abstromrichtung weg von der Öldichtungsfläche in Richtung auf die Reaktionszone. Der zweite Abschnitt ist eine 53 cm lange Reaktionszone, die einen laminaren Transport ermöglicht. Dieser Abschnitt besteht aus 2,54 cm breiten Paddeln, die an einer Welle befestigt sind, wobei jede Paddellagerorientierung um 15° von dem vorangegangenen Paddel verschieden ist. Diese Ausgestaltung bedingt eine graduelle 360°-Einfachspirale auf jedem Rührer längs der Länge der 53,3 cm langen Reaktionszone. Der dritte Abschnitt, der als Transportzone dient, enthält einen kurzen 7,6 cm langen tiefgefurchten Schneckenabschnitt. Er transportiert das erzeugte Polymere von der Reaktionszone weg. Der vierte Abschnitt, der als Entnahmezona dient, besteht aus einer einfachen 40,6 cm langen Abfuhrschnecke mit einem Durchmesser von 5,1 cm mit einem flachen einfachen Schneckengang mit einer Tiefe von 0,23 cm. Diese Einfachschnecke ist direkt mit der unteren der Rührerwellen verbunden. Die obere Rührerwelle erstreckt sich durch den Transportabschnitt, die Reaktionszone und die Transportzone, jedoch nicht in die Entnahmezona.

Der Reaktor/Extruder ist derartig ausgestaltet, daß die Rührer Polymeren von den Reaktorwänden von dem anderen Rührer wegweisen. Der Reaktor selbst ist von einem aus zwei Abteilen bestehenden Mantel umgeben und ein dritter Mantel umfaßt die einzige Entnahmeschnecke. Die zwei Reaktormantelsegmente sind gekoppelt und mit einem Kühlelement-Kühlmittel/Dampf-Wärmeaustauscher verbunden, der eine Temperaturregelung zwischen -4°C und 121°C ermöglicht. Diese Kapazität wird nur zum Erhitzen während des Starts und zum Abkühlen während des Abstopps verwendet. Der Mantel für die einzige Schnecke ist direkt mit einer Kühlmittelzufuhr verknüpft und besitzt nur ein Kühlvermögen. Eine gewisse Abkühlung ist während des Betriebs erforderlich, um die Wärme abzuführen, die auf die mechanische Arbeit durch die Entnahmeschnecke in der Abzugszone erzeugt wird. Die Reaktionszone besitzt ein Volumen von 6 Litern, wobei ungefähr 4 Liter als tatsächliches Arbeitsvolumen dienen, so daß 2 Liter Dampfraum in dem Reaktor vorhanden sind. Die Einheit wird durch ein durch einen 10PS-Motor angetriebenes Antriebsband mit variabler Geschwindigkeit angetrieben. Die Leistungsaufnahme wird durch ein inline-Wattmeter gemessen. Der Antrieb ermöglicht 29 bis 230 Upm, obwohl die Ausgestaltung der Entnahmeschnecke derart ist, daß keine Zunahme der Durchsatzkapazität bei Geschwindigkeiten von mehr als 70 Upm erzielt wird. Die Innentemperatur

wird an vier Stellen längs des Reaktors durch Thermoelemente gemessen, die fluchtend mit den Reaktorinnenwänden montiert sind. Ein Meßgerät, das an dem Düsenflansch montiert ist, ermöglicht eine Überwachung des Extruderdrucks. Ein mechanisches Kugelventil ist an dem Ende der Abnahmezone installiert, sodaß die Ausgangsöffnung gedrosselt oder vollständig verschlossen werden kann.

Eine Hauptkomponente des zur Durchführung dieses Experiments eingesetzten Reaktor/Extruders ist seine Rückflußkühlkapazität, die in der Lage ist, die 622 BTU an Wärme zu entfernen, die pro 0,45 kg erzeugtem Polybutadien (18,7 kcal/Mol) erzeugt worden sind. Dieses Kühlvermögen wird durch ein Rückflußsystem ermöglicht, das aus einem vertikalen Kühler besteht, der direkt oberhalb der Reaktionszone befestigt ist. Er ermöglicht die Kondensation der Dämpfe und ihre Rückführung in die Reaktionszone in einer Geschwindigkeit, die ihrer Erzeugung äquivalent ist.

Der Katalysator, der zur Durchführung dieses Experiments eingesetzt wird, wird in einem mit einem Rührer versehenen 114-l-Tank vorgeformt. Jede der Katalysatorkomponenten wird gewogen und in den Tank in Metallzylindern eingeführt. Der Tank wird zuvor mit etwa 27,2 kg trockenem Toluol gefüllt und jede der Katalysatorkomponenten wird in den Tank in der folgenden Reihenfolge eingeführt: 1,3-Butadien (als Vorformungsmittel), Triethylaluminium, Nickeloctanoat und Bortrifluorid. Nachdem alle Katalysatorkomponenten zugesetzt worden sind, wird weiteres Toluol zugegeben, um die Endkonzentration der aktiven Katalysatorkomponenten in Toluol auf 2 Gew.-% zu bringen. Das Molverhältnis Butadien/TEAL/NiOct/BF₃ · Et₂O beträgt 25/9,6/1,0/8,3. Die Katalysatorlösung in dem Tank wird während der Katalysatorherstellung, während der Alterungsperiode und während der Verwendungsperiode des Katalysators gerührt. Der Katalysator wird während 24 Stunden gealtert, bevor er verwendet wird.

Der Reaktor/Extruder wird zur Herstellung von Polybutadien mit hohem cis-1,4-Gehalt nach einem kontinuierlichen Verfahren verwendet. Durchschnittlich 5,9 kg pro Stunde reines 1,3-Butadien, das 1,5% 1-Buten enthält, werden kontinuierlich in den Reaktor/Extruder während 25 Stunden eingeführt. Die hergestellte Katalysatorsuspension wird in die Beschickungszone des Reaktor/Extruders mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,73 kg pro Stunde eingeführt, um die beabsichtigte Katalysatormenge von 1,15 mmhgm TEAL, 0,12 mmhgm NiOct und 1,0 mmhgm BF₃ · Et₂O für eine Gesamtkatalysatorcharge von 0,246 phm zur Verfügung zu stellen. Die Polymerisationstemperatur, die in der Reaktionszone aufrechterhalten wird, beträgt 69 ± 2°C.

Die Polymererzeugungsgeschwindigkeit ist konstant, jedoch mechanisch auf ungefähr 5,4 kg pro Stunde begrenzt. Man schätzt, daß eine 11 bis 14 Minuten dauernde Verweilzeit in dem Reaktor/Extruder gegeben ist. Trotz dieser sehr kurzen Reaktionsperiode schwankt der Feststoffgehalt des extrudierten Produkts von 71 bis 79%. Dies entspricht einem Monomerumsatz von 87 bis 97%. Eine Kopfraumanalyse eines typischen Extrudats zeigt, daß Toluol, der Katalysatorträger, 58% des Kohlenwasserstoffs in der Probe, Hexan, das Abstoppmittel und der Antioxidationsmittelträger, 32% und Butadien nur 8% ausmachen. Ein Wasserdampfstrippen und daher eine Entwässerung und Trocknen des Polymeren sowie ein Abtrocknen von nichtumgesetztem Monomeren sind nicht notwendig. Die kleine Menge an restlichem Kohlenwasserstoff in dem Polymeren wird durch Durchschicken durch einen Extruder/Verflüchtiger entfernt.

Polybutadien mit konstanter Qualität wird mit einer konstanten Geschwindigkeit erzeugt. Die Tabelle IX zeigt, daß ein Polymeres mit einer Mooney-Viskosität von 56 mit einer Standardabweichung von nur 3,9 erzeugt wird. In ähnlicher Weise wird eine Produktionsgeschwindigkeit von 5,2 kg pro Stunde mit einer Abweichung von 0,2 kg pro Stunde aufrechterhalten. Die DSV des Polymeren ist etwas gering, jedoch sehr beständig und beträgt im Durchschnitt 2,85 mit einer Standardabweichung von 0,12.

Tabelle IX
Zusammenfassung einer kontinuierlichen Arbeitsweise

Verfahren	Min.	Max.	Durchschnitt	δn
Produktionsgeschwind. (kg/Std.)	4,8	5,6	5,2	0,2
Buten-1-Menge (%)	—	—	1,5	—
Katalysatormenge (phm)	0,20	0,34	0,26	0,03
Abstoppmittelmeng (phr)	0,69	1,86	1,30	0,27
Antioxidationsmittelmeng (phr)	0,81	1,98	1,19	0,23
Mittlere Reaktortemp. (°C)	66	71	68	—
Reaktordruck (Pa)	730 × 10 ³	786 × 10 ³	813 × 10 ³	—
Schneckengeschwindigkeit (Upm)	62	68	68	—
Verweilzeit (Minuten)	10,7	13,6	12,0	0,55
Butadienumsatz (%)	87,3	97,3	92,3	—
Produkt	Min.	Max.	Durchschnitt	δn
Mooney-Viskosität	46,0	65,0	56,0	3,9
DSV	2,68	3,09	2,85	0,12
Gel (%)	0,85	4,04	2,21	0,96
ML/DSV	17,2	21,1	19,7	—

n = Standardabweichung

Während eines 25stündigen Betriebs werden 119 kg eines Polybutadiens mit hohem cis-1,4-Gehalt ohne Wasserdampfverbrauch erzeugt. Die physikalischen Eigenschaften des erzeugten Polymeren sind denjenigen eines Polybutadiens äquivalent, das in Lösung unter Einsatz des gleichen Katalysators hergestellt worden ist. Mechanisch steht der Energieverbrauch des Reaktor/Extruders in einer direkten Beziehung sowohl zu der Produktviskosität als auch zu der Erzeugungsgeschwindigkeit. Eine Menge von 5,2 kg pro Stunde im Falle eines Polymeren mit einer Mooney-Viskosität von 56,5 bei einem gegebenen Feststoffgehalt braucht der Reaktor/Extruder durchschnittliche 3,5 Kilowatt. Dies entspricht einer Energiezufuhr von ungefähr 0,30 Kilowatt pro Stunde pro 0,45 kg des Polymeren oder nur 30% der maximalen Leistungsaufnahme des 10PS-Motors.