

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 853652 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **853652**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 8/34
C08F 28/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.09.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.09.1985**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.03.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

25.09.1984 FR 8414666

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Societe Nationale Elf Aquitaine, Tour ELF, 2 Place de la Coupole, La Defense 6, F-92400 Courbevoie, RANSKA, (FR)
2 •Products Research & Chemical Corporation, 5430 San Fernando Road Glendale, CA, United States,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Labat, Yves, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Tyydyttämättömiin alkoholioetteihin perustuvia, uusia polymeereja.

Nya polymerer baserade på omättade alkoholtioetrar.

Tyydyttymättömiin alkoholitioeettereihin perustuvia uusia polymeerejä

Keksintö liittyy uudentyyppisiin tyydyttymättömiin polymeereihin tai kopolymeereihin, joissa on ainakin kaksi funktionaalista ketjunpääte- ja/tai haarautunutta tioeetteriryhmää; se käsittää pehmittimet, muovattavat massat ja muut tuotteet, joita näistä polymeereistä voidaan valmistaa. Viimeksi mainittujen valmistusmenetelmä kuuluu myös keksintöön.

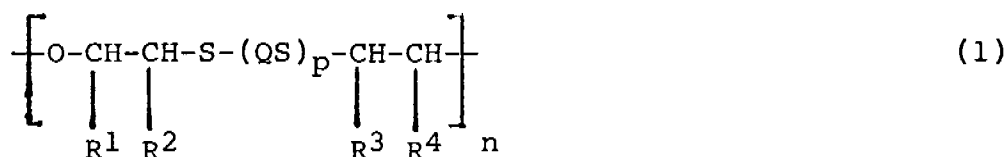
Tyydyttymättömät polymeerit ovat teollisesti erityisen kiinnostavia; ne muodostavat väliyhdisteitä, jotka voidaan niiden kaksoissidosten ansiosta saada funktionaalisiksi ja joiden kanssa voidaan saattaa reagoimaan yhdisteitä, joissa on jokin tyydyttymättömiin aineisiin nähden reaktiivinen ryhmä, jolloin saadaan määrättyjä polymeerejä; ne voidaan myös vulkanoida kaksoissidoksen tasolla. Tyydyttymättömät polymeerit, joiden ketjussa on tioeetteriryhmiä, ovat erityisen edullisia valmistettaessa polysulfideja, jotka on tarkoitettu mastiksien, tiivisteiden jne. valmistukseen.

Aikaisemmin tunnetaan lukuisia tyydyttymättömien polymeerien valmistusmenetelmiä, etenkin sellaisia, joissa tyydyttymättömiä yhdisteitä polymeroidaan keskenään.

Keksinnön mukaisessa tyydyttymättömien polymeerien tai kopolymeerien, jotka sisältävät ainakin kaksi tioeetteriryhmää, valmistuksessa kondensoidaan jokin tyydyttymätön alkoholitioeetteri polymeerien tai kopolymeerien (joita tekstissä nimitetään esipolymeereiksi) kanssa, joiden ketjussa on funktionaalisia pääteryhmittymiä tai haarautuneita ryhmittymiä, jotka reagoivat alkoholitioeetterin alkoholiosan kanssa.

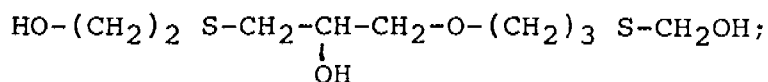
Tyydyttymättömän alkoholitioeetterin reagoiminen esipolymeerin kanssa tapahtuu yleensä 100-200°C:ssa, pääasiassa 120-180°C:ssa, jolloin vesi poistuu, jonkin sinänsä tunnetun katalysaattorijärjestelmän läsnäollessa. Tämä valmistaminen voidaan suorittaa lisäämällä uusia tyydyttymättömiä kaavan (3) mukaisia alkoholitioeettereitä koko jo muodostuneeseen tai muodostumassa olevaan polymeeriketjuun, jossa on funktionaalisia ketjunpääte- tai haarautuneita ryhmittymiä, jotka reagoivat tyydyttymättömien alkoholien kanssa. Tämä lisäys voidaan suorittaa dehydratoimalla seoksena glykolien kanssa (kuten US-patenttijulkaisussa n:o 4 366 307 koskien 1-hydroksi-3-tia-8-noneenia) tai yhdistämällä etukäteen muodostettujen polymeerien kanssa, joissa on funktionaalisina pääteryhminä OH-, isosyanaatti-, happo-, ester-, aldehydi-, happokloridi- tai muita ryhmiä. Kaksoissidos jää vapaaksi jonkin tyydyttymättömiin aineisiin reagoivan ryhmän sisältävien yhdisteiden kiinnittymistä varten.

Esipolymeereistä, jotka reagoivat jonkin tyydyttymättömän alkoholipolytioeetterin kanssa ja jotka ovat erinomaisia raaka-aineita polysulfidien valmistuksessa, tunnetaan teollisuudessa erityisesti ne, jotka on valmistettu alkoholitioeettereistä. Niinpä onkin valmistettu polytioeettereitä, joissa on -OH-ketjunpääteryhmiä, kondensoimalla tiodiglykolia jonkin esteröintikatalysaattorin läsnäollessa, kuten US-patenttijulkaisuissa 3 312 743 ja 3 335 189 kuvataan. Muita poly-(alkoholitioeettereitä) on valmistettu kopolymeroimalla tiodiglykolia diolien kanssa, mitä on selitetty US-patenttijulkaisuissa 3 005 803, 3 985 708 ja 4 093 599. Polysulfidien valmistukseen käytettävien esipolymeerien valmistuksessa edistytettiin voimakkaasti kehittämällä polytioeetteri-alkoholien luokka, joiden etuna on se, että ne ovat nestemäisiä, kiteytymättömiä, kovettuvia ja kestävät vettä, liuottimia ja lämpöä. Näissä polymeereissä -OH-ryhmä on -S-atomin β -asemassa ja lineaarisen tai haarautuneen ketjun ryhmä on:



jossa Q on $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ tai $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, p:n ollessa 0 tai 1 ja n:n ollessa 8-200. Radikaalit R^1-R^4 ovat H-atomeja tai alempia alkyylejä: niiden hiiliatomien kokonaismäärän tulee olla sellainen, että polymeeri pysyy nestemäisenä, jolloin valinta on suoritettava sopivan kokeilun avulla.

Nämä US-patenttijulkaisussa 4 366 307 kuvatut esipolymeerit, joissa on OH-pääteryhmiä, kondensoidaan sitten kaavan $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2$ mukaisilla yhdisteillä ja erityisesti 1-hydroksi-3-tia-8-noneenilla; OH-ryhmä kondensoituu esipolymeerin OH-ryhmien kanssa ja tällöin saadaan tyydyttymätön polymeeri, jonka kanssa voidaan reagoittaa yhdistettä, joissa on jokin kaksoissidokseen reagoiva ryhmä. Mutta tällainen yhdiste on suhteellisen kallis ja sillä saadaan alkoholitioeetteripolymeerejä, joissa on vain yksi kaksoissidos pääteryhmänä; koska näitä polymeerejä ei saada riittävän funktionaaliseksi, jotta voitaisiin valmistaa tarpeeksi verkkoutuneita polysulfideja, joilla olisi haluttuja ominaisuuksia, on esipolymeeriin (1) lisättävä trioleja, kuten 1,5,13-trihydroksi-7-oksa-3,11-ditiatridekaania



Tämä yhdiste, joka on saatu antamalla merkaptoetanolin reagoida allyylyglysidyylieetterin kanssa, on kallis yhdiste, joka lisää siten esipolymeerin hintaa eikä se tuo mukanaan polysulfideissa erittäin käyttökelpoisia tioeetteriryhmiä. Näin siis US-patenttijulkaisussa 4 366 307 kuvattuihin alkoholitioeetteripolymeereihin liittyy tiettyjä haittoja.

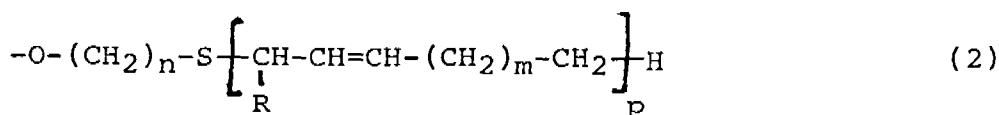
Polysulfidien valmistukseen tarkoitettuja esipolymeerejä,

25

joissa on di-isosyanaatti-pääteryhmittymiä, kuvataan US-patentissa n:o 3 923 748. Ne valmistetaan reagoittamalla polyglykoleja di-isosyanaatti-ylimäärän kanssa. Tämän patentin mukaan ketjunpäätteiden, joiden kanssa merkaptaanit voivat reagoida, tyydyttymättömyys aikaansaadaan lisäämällä jotakin tyydyttymätöntä alkoholia, kuten allyylialkoholia, joka ei tuo mukanaan S:ä.

Tämä keksintö tuo edellä mainittuun tekniikkaan parannuksen, jonka etuna on taloudellisempi tuotanto ja mahdollisuus valmistaa nopeammin kovempia muovautuvia eli elastomeerisiä massoja. Keksintö mahdollistaa polymeerien ominaisuuksien muuttelamisen tarpeen mukaan yksinkertaisesti muuttamalla molekyyli-suhteita niiden valmistuksessa käytettävien hydroksitia-alkeenien synteesin aikana. Sillä voidaan saada tyydyttymättömään polymeeriin suurempi määrä kaksois-sidoksia.

Keksinnön mukaiset uudet tyydyttymättömät alkoholitioetteripolymeerit ovat tunnettuja pääte- ja/tai haarautuneista ryhmittymistä

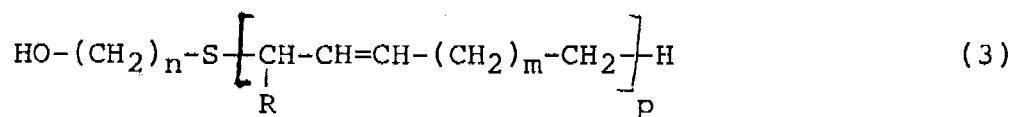


tai tällaisten ryhmittymien johdannaisista, jotka ovat muodostuneet jonkin ryhmän kiinnittyessä kaksoissidokseen tai kaksoissidoksiin. Näissä ryhmittymissä R on H tai jokin alkyylihaara, jonka hiiliatomien lukumäärä voi vaihdella, varsinkin 1-12, mutta on yleensä 1-6; m on 0-6, n on 1-10 ja mieluiten 2-6, p:n ollessa 1-10 ja useimmiten 1-3 kysymyksen ollessa helpoimmin saatavissa olevista tuotteista.

Itse asiassa kaksoissidoksen omaavia alkoholitioettereitä tunnetaan aikaisemmin, kuten edellä mainitussa US-patentissa n:o 4 366 307 on mainittu. Mutta näissä tunnetuissa tuotteissa kaksoissidos on tioetteriryhmän ketjun päässä,

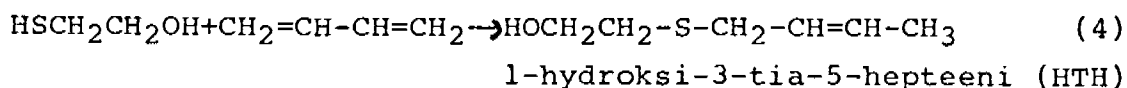
kun sen sijaan keksinnön mukaisissa polymeereissä ainakin yksi kaksoissidoksista on rikkiatomin β -asemassa eikä ketjunpäättteenä ole muuta kaksoissidosta. Lisäksi uusissa polymeereissä voi olla lukumäärältään p kaksoissidosta, jotka muuttavat tuotteen ja sen johdannaisten ominaisuuksia; juuri näillä uusilla tyydyttymättömillä alkoholitioeettereillä saadaan nämä edut.

Näitä tyydyttymättömiä alkoholitioeettereitä voidaan valmistaa taloudellisesti antamalla jonkin merkaptoalkoholin vaikuttaa johonkin konjugoituun diolefiiniin; juuri kahden kaksoissidoksen konjugoidussa asemassa näin käytetyssä dieenissä onkin keksinnön mielenkiinto. Yhdiste, jota käytetään uusien polymeerien valmistamiseen, vastaa siis kaavaa



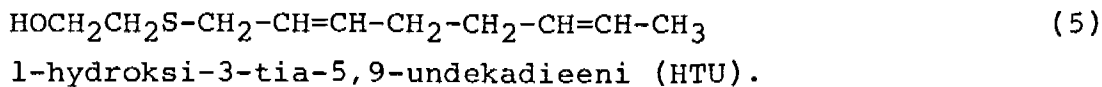
jossa R , n , m ja p tarkoittavat samaa kuin edellä kaavan (2) yhteydessä.

Seuraavassa kuvataan esimerkkinä eräitä tyydyttymättömiä alkoholitioeettereitä, jotka ovat erityisen käyttökelpoisia keksintöä toteutettaessa. Kysymykseen tulevat yhdisteet, jotka on saatu merkaptoetanolin reagoidessa butadieenin kanssa:



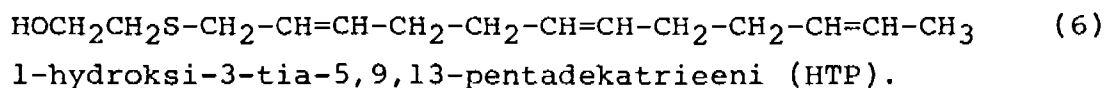
Tätä yhdistettä merkitään seuraavassa lyhennyksellä "HTH"; se vastaa kaavaa (3), jossa $n = 2$, $R = \text{H}$, $m = 0$, $p = 1$.

Toinen yhdiste, joka muodostuu edellisen rinnalla, etenkin silloin kun butadieenimooleja on lukumäärältään enemmän kuin 2 yhtä merkaptoetanolimoolia kohti, on



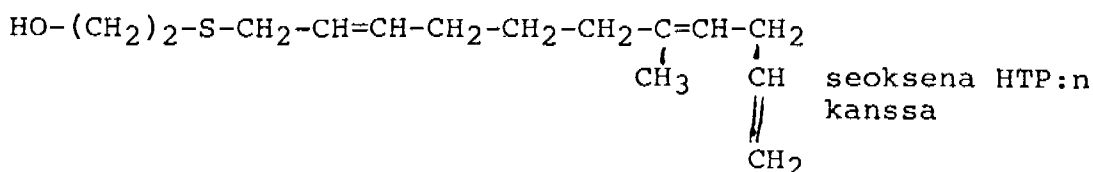
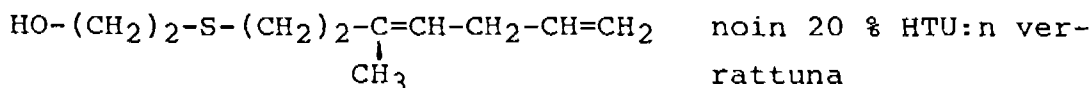
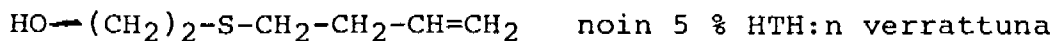
Se saadaan, kun yksi mooli butadieeniä lisätään edellä mainittuun HTH-yhdisteeseen; n, R ja m ovat samat kuin edellä, mutta p = 2.

Toinen sarja tyydyttymättömiä alkoholitioeettareita muodostuu etenkin silloin, kun butadieenimoolia on enemmän kuin 3 yhtä merkaptotetanolimoolia kohti; ne ovat tuotteita, joissa on enemmän kuin 2 kaksoissidosta, erityisesti:



Tämä trieeni tai sen isomeerit muodostuvat kasvavina määrinä butadieeni/merkaptotetanolisuhteen kasvaessa, etenkin sen ylittäessä 3. Tässä kertoimet n, m ja R ovat samat kuin edellä, mutta p = 3.

Näiden kolmen yhdisteen isomeerejä on olemassa, mutta tuotteiden edellä mainittu rakenne on yleisesti hallitsevana. Niinpä esiintyy erityisesti isomeerejä, joissa on vinyylipääteryhmä ja jotka on identifioitu NMR-analyysillä, kuten:



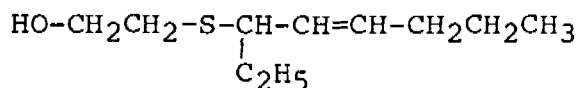
1-hydroksi-3-tia-10-metyyli-5,10,13-tetradekatrieeni

jolloin HTH, HTU ja HTP voidaan erottaa tislauksen jälkeen

seoksesta isomeereineen.

Tämä alkoholitioeettereiden rakennevalikoima antaa mahdollisuuden vaihdella hyödyllisesti keksinnön mukaisten näistä tuotteista valmistettujen polymeerien ominaisuuksia. Tätä varten voidaan muunnella dieenin/merkaptotalkoholin moolisuhdetta alkoholitioeettereitä valmistettaessa tai mahdollisesti saatujen tuotteiden erotushetkellä, kuten edellä mainittiin; näiden esituotteiden käyttö muodostaa kuitenkin erään mielenkiintoisen suoritusmuodon.

Muilla dieeneillä kuin butadieeneillä reaktiot kehittyvät samalla tavalla, mutta mahdollisten isomeerien lukumäärä on luonnollisesti suurempi. Seuraavassa kuvataan esimerkkinä ensimmäistä yhdistettä, 1-hydroksi-3-tia-4-etyyli-5-noneenia



joka saadaan 3,5-oktadieenistä ja merkaptotetanolistä; kaavaan (2) verrattuna tässä on $n = 2$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $m = 2$, $p = 1$.

Keksinnön mukaisten tyydyttymättömien polymeerien ja kopolymeerien pääsovellutuksena on elastomeeristen eli muovautuvien tuotteiden ja pehmittimien valmistaminen tio-yhdistepolymeereihin perustuvia elastomeerejä varten.

Saadut tyydyttymättömät polymeerit voidaan välittömästi vulkanoida elastomeerimassoina peroksiedeilla tai säteilyttämällä. Näihin tyydyttymättömiin polymeereihin voidaan myös kiinnittää uudelleen reaktiokykyisiä funktionaalisia ryhmiä antamalla niiden reagoida yhdisteiden kanssa, joissa on jokin tyydyttymättömien aineiden kanssa reagoiva ryhmä. Näin on asianlaita esimerkiksi merkaptaanien kohdalla, joilla saadaan tyydyttyneitä rikkituotteita, joita voidaan käyttää pehmittiminä tai öljyn lisäaineina. Tyyppiä

$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OR}^1)$, jossa R^1 = alkyyli, olevaa merkaptaania käyttämällä voidaan valmistaa polymeerejä, joissa on funktionaalinen siloksaaniryhmä. Näin on asianlaita myös tyydyttymättömien polymeerien reagoidessa ditiolien kanssa, jolloin muodostuu merkaptaanipääteryhmän omaavia polymeerejä, jotka ovat erityisen haluttuja kylmäretikuloitaessa klassillisilla hapettimilla, kuten MnO_2 :lla, PbO_2 :lla ja muilla, saumausaineita ja mastikseja valmistettaessa, erityisesti rakennusosalalla, kaksinkertaisia ikkunalaseja valmistettaessa.

Ditioleista, joita voidaan käyttää reagoimaan tyydyttymättömien polymeerien kanssa, mainittakoon:

$\text{HS}(\text{CH}_2)\text{SH}$; $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$; $\text{HS-CH}_2\text{S-CH}_2\text{SH}$; $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$;
 $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$; $\text{HS-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$;
 $\text{HS}(\text{CH}_2)_4\text{-O-CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_4\text{SH}$; $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$,
 luettelon olematta kuitenkaan rajoittava.

Tämäntyyppisiä polymeerejä on kuvattu US-patentissa 4 366 307: polymeeriketju, joka muodostuu ryhmistä, joissa rikki on funktionaalisen pääteryhmän OH β -asemassa, kondensoidaan 1-hydroksi-3-tia-8-noneenin eli "HTN":n kanssa. Koska tässä alkoholitioeetterissä on vain yksi kaksoissidos ketjun päätteenä, joudutaan mainitun patentin mukaisen polymeerin sisältämien molekyylien joukossa käyttämään trifunktionaalista yhdistettä, 1,5,13-trihydroksi-7-oksa-3,11-ditia-tridekaania (allyyliglysidyylietteri-yhdiste, joka on peräisin merkaptetaanolin ja allyyliglysidyylietterin reaktiosta), jonka funktionaalisuus on korkea, jotta saadaan tuotteita, jotka kovettuvat riittävästi silloitettaessa.

Keksinnön mukaisten uusista tyydyttymättömistä alkoholitioeettereistä valmistettujen polymeerien ja kopolymeerien etuna on, että tuovat yhdisteille, joissa on 2 tai 3 kaksoissidosta, mahdollisuuden lisätä suuremman määrän merkaptaaniannettua molekyylipainoa ja viskositeettia käytettäessä, mahdollistaen näin erinomaisten retikulointiominaisuuksien

aikaansaamisen tarvitsematta käyttää jotakin trifunktionaalista yhdistettä.

Näin voidaan siis tarvittaessa valmistaa polyfunktionaalisia polymeerejä. Kuten edellä kuvattiin, on olemassa myös erilaisia funktionaalisia isosyanaatti-ryhmiä sisältäviä esipolymeerejä, joita saadaan helposti molekyylipainoltaan vaihtelevien glykolisten tai triolisten reagoitessa di-isosyanaattien kanssa (US-patentti 3 923 748). Vapaat isosyanaattiryhmät voivat reagoida tyydyttymättömien alkoholitioetereiden kanssa, jolloin saadaan keksinnön mukaisia polymeerejä, joissa on ainakin 2 tyydyttymättömää ryhmää, jotka voivat reagoida ditiolisten kanssa, jolloin saadaan funktionaalisia merkaptaaniryhmiä sisältäviä polymeerejä, jotka voidaan sitten vulkanoida.

Näiden tyydyttymättömien alkoholitioetereiden muita etuja kuvattiin tämän tekstin alussa: edulliset tuotantokustannukset ja jokseenkin kvantitatiivinen tyydyttymättömien tuotteiden saanto, jopa yhdisteillä, joissa on yksi ainoa kaksoissidos.

Keksintöä kuvataan sitä rajoittamatta seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1 - Polymeerin valmistus "HTH":a käyttäen

Lämpömittarein ja sekoittimin varustettuun 20 litran reaktoriin, joka voi toimia tyhjöolosuhteissa, pannaan:

- tiodiglykolia: 7770 g eli 63,7 moolia
- hydroksietyylihydroksipropyylisulfidia: 3330 g eli 24,5 moolia
- 1,5,13-trihydroksi-7-oksa-3,11-ditiatridekaania: 540 g eli 2 moolia (HDT)
- 1-hydroksi-3-tia-5-hepteeniä: 1320 g eli 20 moolia (HTH)
- katalysaattoriseosta: trifenyylifosfiittia (140 g) ja tiodifenolia (30 g).

Lämpötila nostetaan 150°C:een ja sitten 180°C:een vähittäin aikaansaadussa tyhjössä, jolloin muodostunut vesi saadaan poistetuksi.

Reaktio lopetetaan, kun reaktioseoksen hydroksyytiluku on alle 7.

Saadaan 10 270 g tuotetta, joka jäädytetään sekoittaen 80°C:een ja siihen lisätään 1149 g (7,46 moolia) dimerkapto-dietyylisulfidia ja 110 g radikaalikatalysaattoria, atso-bis-isobutyronitriiliä, johon on liitetty erästä emäk-sistä yhdistettä, tetrametyyliguanidiinia: 10 g.

Reaktion jälkeen 80°C:ssa saadaan nestemäinen polymeeri, jo-ka verkkoutuu tavanomaisten hapetuskatalysaattorien läsnäol-lessa:

polymeeriä	56 osaa
ftaaliesteri-pehmitintä	12 osaa
MnO ₂	10 osaa
hiilimustaa	10 osaa
muita täyteaineita	12 osaa

Saadulla massalla on seuraavat ominaisuudet:

Shore-kovuus: 50

murtolujuus: 22×10^5 Pa

murtovenymä: 250 %.

Esimerkki 2 - Polymeerin valmistus "HTU":a käyttäen

Tilavuudeltaan 2 litran pyörivään haihduttimeen pannaan:

- tiodiglykolia: 805 g eli 6,60 moolia
- hydroksitiaundekadieeniä (HTU): 93 g eli 0,85 moolia
- sitten katalysaattorijärjestelmä:
 - trifenyylifosfiittia: 13 g
 - tiodifenolia: 3 g.

Toimimalla edellisen esimerkin olosuhteissa saadaan 1011 g tuotetta, jonka hydroksyylliluku on 6. Tyydyttymätön polymeeri käsitellään 80°C:ssa 178,6 g:lla (1,16 moolilla) dimerkaptodietyyylisulfidia radikaalikatalysaattorin ja emäksisen yhdisteen, tetrametyyliguanidiinin, läsnäollessa.

Saadaan polymeeri, jonka viskositeetti on 155 poisia 25°C:ssa. Tämä polymeeri sisällytetään seuraavaan koostumukseen:

- polymeeriä	47 osaa
- pehmitintä	15 osaa
- MnO ₂ :a	15 osaa
- hiilimustaa	10 osaa
- muita täyteaineita	13 osaa.

Saadaan retikuloinnin jälkeen seuraavat tulokset:

- Shore-kovuus: 52
- murtolujuus: 26×10^5 Pa
- murtovenymä: 250 %.

Huomattakoon, että tämä polymeeri syntetisoitiin käyttämättä trifunktionaalista yhdistettä (HTD).

Esimerkki 3 - "HTH" + "HTU" -seos

2 litran vetoiseen haihduttimeen pannaan:

- tiodiglykolia: 777 g eli 6,37 moolia
- hydroksietyylihydroksipropyylisulfidia: 333 g eli 2,45 moolia
- HTH + HTU -seosta: 141 g eli 0,551 moolia HTH:a ja 0,366 moolia HTU:a
- 1,5,13-trihydroksi-7-oksa-3,11-ditiatridekaania: 41 g eli 0,151 moolia
- katalysaattoriseosta: 13,5 g trifenyylifosfaattia ja 3 g tiodifenolia.

Seoksen lämpötila nostetaan 150°C:sta 180°C:een vähittäisessä tyhjössä ja saadaan 1014 g tyydyttymätöntä nestemäistä polymeeriä, jonka hydroksyylliluku on 5.

Tyydyttymätön polymeeri saatetaan sitten reagoimaan 80°C:ssa ditiolin kanssa eli 120 g:n kanssa dimerkaptodietyyylisulfidia (0,78 moolia) radikaalikatalysaattoria käyttäen.

Saadaan polymeeri, jolla on merkaptani-pääteryhmä ja jonka viskositeetti on 25°C:ssa 300 poisia ja joka retikuloinnilla antaa elastomeeripolymeerin, jonka Shore-kovuus on 51.

Esimerkki 4

Lämpömittarilla varustettuun 20 litran reaktoriin pannaan:

- tiodiglykolia: 614 g
 - hydroksietyylihydroksipropyylisulfidia: 260 g
 - 1-hydroksi-3-tia-5,9,13-pentadekatrieeniä "HTP": 120 g
- ja sitten katalysaattorijärjestelmä: trifenyylifosfiittia (11 g) ja tiodifenolia (2 g).

Lämpötila nostetaan 150°C:sta 180°C:een vähittäisessä tyhjössä, jolloin muodostunut vesi saadaan poistetuksi. Reaktion päättyessä saadaan hydroksyylliluvuksi 4. Otetaan talteen 786 g polymeeriä.

Saatu tyydyttymätön polymeeri käsitellään 80°C:ssa 1,26 moolilla merkptoetyylisulfidia. Saadaan polymeeri, jonka SH-pitoisuus on 4 % ja viskositeetti 800 poisia. Tästä polymeeristä, joka on valmistettu käyttäen MnO₂:a hapetuskatalysaattorina, saadaan elastomeeriä, jonka Shore-kovuus on 48.

Esimerkki 5

20 litran reaktoriin pannaan 10 165 g (1,752 moolia) polyoksipropyleenitriolia, jonka molekyylipaino on 5800, ja 915 g (5,256 moolia) tolueenidi-isosyanaattia. Reaktorin lämpöti-

la nostetaan 80°C:een ja reaktion annetaan tapahtua, jolloin saadaan polymeeriä, jonka NCO-jäännöspitoisuus on 1,96 %. Reaktoriin lisätään 742 g (4,9 moolia) tyydyttymättömiä alkoholeja, jotka vastaavat merkaptoetanolibutadieeni-reaktion reaktioseosta, joka saatiin pääasiassa kaavan (4) mukaan.

Lisätään saatuun tyydyttymättömään polymeeriin 1206 g (7,1 moolia) 1,8-dimerkapto-3,5-dioksaoktaania ja annetaan reagoida 60°C:ssa radikaalikatalysaattorin läsnäollessa.

Saadaan funktionaalisia merkaptaaniryhmiä sisältävä polymeeri, jonka viskositeetti on 800 poisia 25°C:ssa.

Silloittamalla mineraalioksidoilla saadaan elastomeerimassa, jonka Shore-kovuus on 40.

Esimerkit 6-9

Toistetaan esimerkin 4 mukainen valmistusmenetelmä, mutta korvataan "HTP" kullakin kerralla samalla moolimäärällä "HTH":a, "HTU":a tai "HTN":a. Nämä hydroksitia-alkeenit on tislattu ennen niiden käyttöä.

Saaduista polymeereistä jäännösoksihydriilit poistettiin käsittelemällä tolueenidi-isosyanaatilla, lukuunottamatta esimerkkiä 8.

Kovettaminen suoritettiin 24 tunnin ajan 25°C:ssa käyttämällä MnO_2 :a seuraavassa tuloksia koskevassa taulukossa esitettyinä painoprosenttimäärinä.

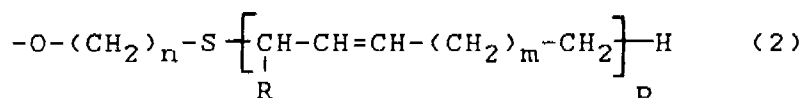
T u l o k s e t

Esimerkki n:o	6	7	8	9
Käytetty tyydyttymätön alkoholitioeetteri	HTH	HTU	HTU	HTN
Sen molekyylipaino	4000	6000	4000	3000
Viskositeetti poisia	780	370	150	390
MnO ₂ %	42	40	49	42
Kovettuneen massan Shore-kovuus	30	39	42	22

Voidaan todeta, että keksinnön mukaisia ryhmiä, HTH tai HTU, sisältävät polymeerit kovettuvat paljon paremmin kuin jos nämä ryhmät korvataan tunnetun menetelmän mukaisilla HTN-ryhmillä (US-patentti 4 366 307 esimerkki 1).

Patenttivaatimukset

1. Polyolien, tiapolyolien, polytiolien ja/tai di-isosyanaattien polykondensaatiosta syntyvä polymeeri tai kopolymeeri, jossa on vähintään kaksi tioetteriryhmää, **tunnettu** siitä, että sen ketjussa on seuraavan kaavan mukaisia pääte- ja/tai haararyhmiä



joissa R on H tai jokin alkyyli, jossa on 1-12 hiiliatomia, m on 0-6, n on 1-10 ja p on 1-10.

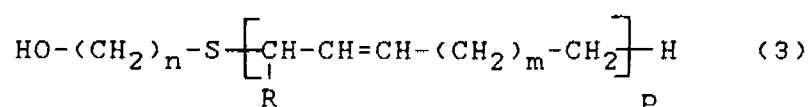
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri tai kopolymeeri, **tunnettu** siitä, että R on H tai jokin alkyyli, jossa on 1-6 hiiliatomia, n on 2-6 ja p on 1-3.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeri tai kopolymeeri, **tunnettu** siitä, että sen ketjussa on samalla kertaa useammanlaisia mainituista ryhmistä, etenkin sellaisia, joissa p = 1, p = 2 ja p = 3.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeri tai kopolymeeri, joka on saatu kondensoimalla tiodiglykolia hydroksietyylihydroksipropyylisulfidin ja jonkin tyydyttymättömän alkoholitioetterin kanssa, **tunnettu** siitä, että tioetteriryhmät on johdettu 1-hydroksi-3-tia-5-hepteenistä, 1-hydroksi-3-tia-5,9-undekadieenistä, 1-hydroksi-3-tia-5,9,13-pentadekatrieenistä tai useista näistä yhdisteistä samanaikaisesti.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen polymeeri tai kopolymeeri, **tunnettu** siitä, että se sisältää lisäksi ryhmiä, jotka on johdettu 1-hydroksi-3-tia-6-hepteenistä, 1-hydroksi-3-tia-6-metyyli-6,9-dekadieenistä, 1-hydroksi-3-tia-10-metyyli-5,10,13-tetradekatrieenistä tai useasta näistä yhdisteistä.

6. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukaisen polymeerin tai kopolymeerin valmistamiseksi kondensoimalla jotakin tyydyttymätöntä tioeetterialkoholia sellaisen polyoli-, tiapolyoli-, polytioli- ja/tai di-isosyanaattipolymeerin kanssa, joka sisältää hydroksyyli-, isosyanaatti-, happo-, ester-, aldehydi- tai happokloridipääte- tai haararyhmiä 100-200 °C:n lämpötilassa, kondensaatiokatalysaattorin läsnäollessa, **tunnettu** siitä, että tyydyttymätön alkoholieetteri on tyyppiä



jossa R tarkoittaa H-atomia tai jotakin alkyyliä, jossa on 1-12 hiiliatomia, n on 1-10, m on 0-6 ja p on 1-10.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että R on H tai alkyyli, jossa on 1-6 hiiliatomia, n on 2-6 ja p on 1-3.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kondensaatio suoritetaan seokselle useita tyydyttymättömiä alkoholitioeettereitä, joiden p-arvot ovat erilaiset.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytettyjen tyydyttymättömien alkoholitioeettereiden seos muodostuu raakatuotteesta, joka on saatu reagoimalla 1-10 moolia konjugoitua dieeniä jonkin merkaptoalkoholin kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että konjugoitu dieeni on butadieeni ja merkaptoalkoholi on merkaptoetanoli.

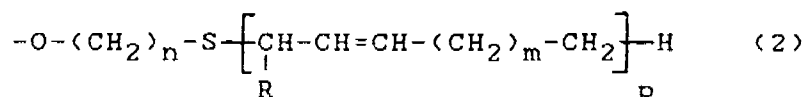
11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukaisen polymeerin tai kopolymerin käyttö muovi- tai elastomeerimateriaalien valmistukseen, **tunnettu** siitä, että polymeeri tai kopolymeri saatetaan reagoimaan merkaptaanin kanssa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että merkaptaanireaktion jälkeen tuote kovetetaan MnO_2 :n ja/tai PbO_2 :n avulla.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukaisen polymeerin tai kopolymerin käyttö, **tunnettu** siitä, että tuotetaan materiaalia, joka on kovetettu hapettimen tai säteilyn avulla.

Patentkrav

1. Ur polykondensation av polyoler, tiapolyoler, polytioler och/eller di-isocyanater resulterande polymer eller kopolymer, som åtminstone innehåller två tioetergrupper, **käntecknad** av att dess ked innehåller ändgrupper och/eller förgrenade grupper med följande formel



där R är H eller en alkyl med mellan 1 och 12 kolatomer, m är 0-6, n är 1-10 och p är 1-10.

2. Polymer eller kopolymer enligt patentkravet 1, **käntecknad** av att R är H eller en alkyl med mellan 1 och 6 kolatomer, n är 2-6 och p är 1-3.

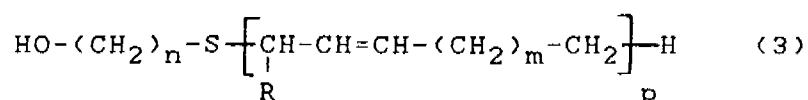
3. Polymer eller kopolymer enligt patentkravet 1 eller 2, **käntecknad** av att dess ked samtidigt har flera av nämnda grupper, företrädesvis sådana, där $p = 1$, $p = 2$ och $p = 3$.

4. Polymer eller kopolymer enligt något av patentkraven 1-3, som erhållits genom kondensation av tiodiglykol med hydr-

oxietylhydroxipropylsulfid eller en omättad alkoholtioeter, **kännetecknad** av att tioetergrupperna har härletts ur 1-hydroxi-3-tia-5-hepten, 1-hydroxi-3-tia-5,9-undekadien, 1-hydroxi-3-tia-3,9,13-pentadekatrien eller flera av dessa föreningar samtidigt.

5. Polymer eller kopolymer enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den dessutom innehåller grupper, som härletts ur 1-hydroxi-3-tia-6-hepten, 1-hydroxi-3-tia-6-metyl-6,9-dekadien, 1-hydroxi-3-tia-10-metyl-5,10,13-tetradekatrien eller ur flera av dessa föreningar.

6. Förfarande för framställning av en polymer eller kopolymer enligt något av patentkraven 1-5 genom kondensation av en omättad tioeteralkohol med en sådan polyol-, tiapolyol-, polytiol- och/eller di-isocyanatpolymer, som innehåller hydroxyl-, isocyanat-, syra-, ester-, aldehyd- eller syrakloridändgrupper eller sådana förgrenade grupper vid en temperatur av mellan 100 och 200 °C i närvaro av en kondensationskatalysator, **kännetecknat** av att den omättade alkoholtioetern är av typ



där R betecknar en väteatom eller en alkyl med mellan 1 och 12 kolatomer, n är 1-10, m är 0-6 och p är 1-10.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, **kännetecknat** av att R är väte eller en alkyl med mellan 1 och 6 kolatomer, n är 2-6 och p är 1-3.

8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, **kännetecknat** av att kondensationen genomförs med en blandning av flera omättade alkoholtioetrar, vars p-värden är olika.

19. 11. 1977

9. Förfarande enligt patentkravet 7, **kännetecknat** av att de använda omättade alkoholtioetrarnas blandning utgörs av en råprodukt, som erhållits genom att omsätta mellan 1 och 10 mol konjugerad dien med en merkaptoalkohol.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, **kännetecknat** av att den konjugerade dienen är butadien och att merkaptoalkoholen är merkaptoetanol.

11. Användning av en polymer eller kopolymer enligt något av patentkraven 1-5 för framställning av plast- eller elastomermaterial, **kännetecknad** av att polymeren eller kopolymeren omsätts med en merkaptan.

12. Användning enligt patentkravet 11, **kännetecknad** av att produkten efter merkaptanreaktionen härdas med hjälp av MnO_2 och/eller PbO_2 .

13. Användning av en polymer eller kopolymer enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknad** av att ett material produceras, som härdats medelst ett oxidationsmedel eller genom bestrålning.

19. 11. 1977

19. 11. 1977

HYV. LÄHT.

Hak.n:o 853652

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 4366307, C08G 75/00, P 4289864, C08F 7/28,
P 3717618, C08d 9/08

Merkittäse hakemusjulkaisun (esim. saatav. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Heimo Koskinen

Allekirjoitus