



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230613

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 14 06 82
/21/ /PV 4377-82/

/32//31//33/ Právo přednosti od 17 06 81
/WP C 08 K/230 858/ Německá demokratická
republika

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/56,
C 08 K 5/12,
C 08 F 36/02

(75)

Autor vynálezu

HUBE HARRY dipl. chem., HALLE-NEUSTADT, METZ ORTWIN,
ANTONOVÁ ELISABETH dr. dipl.-chem., SCHKOPAU /NDR/

(54) Způsob přípravy homopolymerů nebo kopolymerů dienů s koncovými epoxidovými skupinami

1

Vynález se týká způsobu přípravy homopolymerů nebo kopolymerů dienů s koncovými epoxidovými skupinami reakcí polydiendikarboxylových kyselin s bifunkčními epoxidovými sloučeninami v přítomnosti katalyzátorů.

Tento katalyzátor katalyzuje pouze reakcí karboxylu s epoxidovou skupinou až na odpovídající ester, přes nějž je diepoxidová sloučenina spojena s dienem. Druhá epoxidová skupina diepoxidu zůstává zachována a vyskytuje se v dienovém polymeru jako koncová skupina. Nízkomolekulární polybutadieny s epoxidovými skupinami jsou podle molekulových hmotností výchozí látky kapalné až vazké, dají se snadno síťovat konvenčními tvrdidly pro epoxidy a jsou vhodné k zpracování na lepidla, povlaky, odlévací hmoty a pro elastifikaci duromerů.

Je známo, že oxidace dvojných vazeb v dienových polymerech může vést k tvorbě epoxidových skupin. Jako oxidační činidla se osvědčily perkyseliny, přičemž jednu z nejstarších možností reakce představuje reakce podle Priležajeva /Chem. Ber., 42, 4 811 /1909/ a 59, 194 /1926//.

Epoxidace nízkomolekulárního polybutadienu může proběhnout ve hmotě, zatímco výškomolekulární polybutadieny vyžadují přídavek rozpouštědel /Fitzgerald, SPE Journal 13 Nr. 1, 22 /1957//.

Takovéto reakce probíhají statisticky ve všech polymerních řetězcích. Epoxidové skupiny jsou proto v nich rozděleny náhodně. Z toho vyplývají známé nevýhody při tvorbě sítě, které popsal podrobně French /Rubber Chemistry and Technology, 42 /1969/ 1, S. 71/. Přitom je třeba u popsané reakce vždy počítat s rozštěpením epoxidového kruhu a z toho vyplývající tvorby jiných nežádoucích skupin.

230613

Patent USA 945 851 popisuje přípravu polymerů obsahujících vedle koncových epoxidových skupin rovněž hydroxylové skupiny. Jako výchozí polymery se používají konjugované dieny se 4 až 12 uhlíkovými atomy v molekule. Polymery s koncovými reaktivními skupinami vznikají polymerací monomerů s organickými alkalokovovými sloučeninami, které obsahují 1 až 4 atomy alkalického kovu, zejména lithia.

Živý polymer se nechá reagovat se sloučeninou, která obsahuje epoxidovou a karboxylovou, popřípadě další epoxidovou skupinu. Přídavkem kyselin dojde k náhradě alkalického kovu v polymeru vodíkovým atomem, takže vznikne polymer, který má jak koncové epoxidové, tak i hydroxylové skupiny.

Ukázalo se, že u tohoto způsobu vznikají převážně polymery s koncovými hydroxylovými skupinami. Polymery s epoxidovými skupinami vznikají jen v nevýznamném množství. Píše se o tom rovněž v přihlášce NSR DOS 2 333 307, v níž je popsána příprava polybutadienových diolů aniontovou polymerací a následnou funkcionalizací živých polymerů halogenalkylenoxidy nebo polyepoxydy. Reakční směs se uvede do styku s monoepoxydy. V přihlášce NSR DOS 3 014 008 je popsán způsob přípravy vytvrditelné hmoty na bázi epoxidové pryskyřice reakcí karboxypolybutadienu s velkým přebytkem epoxidové pryskyřice. Jelikož se nepoužívá katalyzátor, je třeba použít vysokou teplotu, čímž je možno způsobit zesíťení během reakce. Vzhledem k vysokému přebytku epoxidové pryskyřice /až 30násobek na množství COOH skupin/ je tento způsob neekonomický.

Výše uvedené nevýhody jsou odstraněny nebo podstatně sníženy u způsobu přípravy homopolymerů nebo kopolymerů dienu s koncovými epoxidovými skupinami reakcí polydiendikarboxylových kyselin s bifunkčními epoxidovými sloučeninami v přítomnosti katalyzátorů podle vynálezu, který spočívá v tom, že se použijí epoxidové sloučeniny v jednomolárním přebytku v poměru ke karboxylové skupině, a že se jako katalyzátor použije 0,5 až 5,0, s výhodou 0,1 až 2,5 hmotnostních procent chrom /III/-3,5-diisopropylsalicylátu, vztaženo na množství polybutadiendikarboxylové kyseliny, a že reakce proběhne při teplotách v rozmezí 40 až 90 °C, s výhodou 45 až 65 °C, za atmosférického tlaku v atmosféře ochranného plynu, během 8 až 12 h, s výhodou 8 až 10 h.

Jako homopolymeru dienu lze použít polybutadien o molekulové hmotnosti v rozmezí od 7 000 do 700. Jako kopolymeru dienu lze použít kopolymer butadienu se styrenem nebo akrylonitrilem s výše uvedenou molekulovou hmotností, přičemž tyto homopolymery nebo kopolymery mají na konci polymerních řetězců karboxylové skupiny. Lze je připravit jak aniontovou, tak radikálovou roztokovou polymerací. Funkcionalita polybutadiendikarboxylových kyselin se pohybuje kolem hodnoty 2. U homopolymerů nebo kopolymerů butadienu o molekulové hmotnosti 700 až 7 000 lze reakci karboxylových koncových skupin s epoxidovými skupinami provádět bez přídavku rozpouštědel ve hmotě. Při vyšší molekulové hmotnosti je účelné provádět reakci ve vhodném inertním rozpouštědle, například toluenu.

Jako diepoxid se dá použít zejména diglycidéter 4,4'-dihydroxydifenyl-2,2'-propanu /bisfenol A nebo dian/ prodáváný pod obchodním označením EG 34, výrobce VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht". Rovněž jsou vhodné i jiné bifunkční epoxidy. Epoxidová pryskyřice EG 34 je kapalná a snadno mísitelná s nízkomolekulárními polybutadiendikarboxylovými kyselinami.

Podle vynálezu je třeba pro přípravu nízkomolekulárních dienových polymerů s koncovými epoxidovými skupinami molární poměr mezi epoxidovou a karboxylovou skupinou od 2 do 1. Tím je zajištěno, že jedna epoxidová skupina bifunkční epoxidové sloučeniny reaguje s 1 karboxylovou skupinou nízkomolekulárního dienu na ester a druhá epoxidová skupina zůstává na epoxidové sloučenině navázaná na konec dienového polymeru. Předpokladem pro tento průběh reakce je, že hydroxylová skupina, vytvořená otevřením epoxidového kruhu se nezesíťuje s přebytkem epoxidem a nevytváří éterové můstky tak, že nevznikne pevný produkt. Tato další reakce s přebytkem epoxidem je charakteristická pro homopolymeraci epoxidů v přítomnosti terciárních aminů jako katalyzátorů.

Podle vynálezu se tedy používá selektivně působící katalyzátor, který katalyzuje jen reakci karboxylové skupiny se skupinou epoxidovou, přičemž vzniká ester. Nekatalyzuje však výše popsanou následnou reakci.

Ukázalo se, že pro tento účel lze použít chrom /III/-3,5-diisopropylsalicylát, dále zkráceně nazývaný CrDIPS, a to v dávkování 0,5 až 5 hmotnostních procent, vztaženo na polybutadien dikarboxylovou kyselinu. Tento katalyzátor je tmavě zelená krystalická látka, která se rozpouští snadno v mnoha organických rozpouštědlech a v malém množství i v polybutadien-dikarboxylových kyselinách.

Je účelné, když se katalyzátor před přidáním k reakční směsi rozpustí, aby se dosáhlo jeho lepšího rozdělení, v dioctylftalátu. Vzniklé produkty jsou podle molekulové hmotnosti použitých dienových polymerů kapalné až vazké.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že s jeho pomocí lze získat nízkomolekulární kapalné polybutadieny s koncovými epoxidovými skupinami, které lze snadno síťovat konvenčními tvrdidly pro epoxidy. Tyto polymery jsou vhodné pro zpracování na lepidla, povlaky, odlévací hmoty a pro elastifikaci duromerů. Způsob podle vynálezu je jednodušší a ekonomičtější.

P ř í k l a d 1

Do jednolitrové baňky s třemi hrdly, opatřené teploměrem a míchadlem se vpravilo 300 g polybutadiendikarboxylové kyseliny o $M_n = 2\ 600$, 3,15 % COOH, 84 g epoxidové pryskyřice EG 34 s 0,5 epoxidekvivalentem/100 g a 6 g CrDIPS, rozpuštěného ve stejném množství dioctylftalátu. Obsah baňky se zahřeje ve vodní lázni na 60 °C a intenzivně se míchal 10 h při této teplotě pod atmosférou argonu. Získalo se 390 g vazkého tmavě zeleného polybutadienu, obsahujícího koncové epoxidové skupiny. Produkt neměl žádné COOH skupiny, obsah epoxidových skupin byl 2,3 % a molekulová hmotnost 3 700. Produkt byl plně rozpustný v toluenu a pomocí 11 hmotnostních procent dipropylentriaminu, vztaženo na obsah epoxidových skupin, ho bylo možno zesíťovat při pokojové teplotě na elastickou hmotu.

P ř í k l a d 2

Do baňky podle příkladu 1, bylo vpraveno 200 g téže polybutadiendikarboxylové kyseliny, 56 g epoxidové pryskyřice EG 34, 4 g CrDIPS, rozpuštěného ve stejném množství dioctylftalátu a 200 g toluenu. Reakce probíhala stejně jako v příkladu 1. Po skončení reakce byl toluen odstraněn na vakuové rotační odparce při 50 °C a vakuu 3 torry. Stejně jako v příkladu 1 byl získán vazký tmavozelený polybutadien s koncovými epoxidovými skupinami. Obsah COOH skupin byl 0,07 hmotnostních procent, obsah epoxidových skupin 1,96 hmotnostních procent, molekulová hmotnost 3 500. Tento produkt byl stejně jako v příkladu 1 síťovatelný dipropylentriaminem při pokojové teplotě.

Ze srovnání obou příkladů vyplývá, že konverze ve hmotě je podstatně vyšší než v přítomnosti rozpouštědla. Produkt získaný v příkladu 2 je zvláště vhodný pro takové účely použití, kde je třeba rozpustných produktů, například v průmyslu nátěrových hmot.

P ř í k l a d 3

Způsobem podle příkladu 1 se postupovalo s tou výjimkou, že se místo polybutadienkarboxylové kyseliny použilo 300 g kopolymeru butadienu a styrenu /23 hmotnostních procent styrenu, $M_n = 3\ 000$, 2,85 % COOH/ a 76 g epoxidové pryskyřice EG 34 a 6 g CrDIPS, rozpuštěného ve stejném množství dioctylftalátu. Reakční podmínky byly stejné jako v příkladu 1. Získalo se 300 g tmavozeleného, medovitého produktu, majícího následující parametry:

žádné skupiny COOH, obsah epoxidových skupin 2,03 %, $M_n = 4\ 200$. Produkt se nechá síťovat běžnými tvrdidly pro epoxidy.

P ř í k l a d 4

Postupovalo se stejně, jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se namísto polybutadiendikarboxylové kyseliny použilo 300 g kopolymeru z butadienu a akrylonitrilu /25 % akrylonitrilu, $M_n = 2\ 800$, obsah COOH skupin 3,14/ a 84 g epoxidové pryskyřice EG 34, jakož i 6 g CrDIPS, rozpuštěných ve stejném množství dioktylfthalátu. Reakční podmínky odpovídaly reakčním podmínkám z příkladu 1. Získalo se 390 g tmavozeleného, vysoce viskózního produktu, majícího následující parametry: obsah COOH skupin žádný, obsah epoxidových skupin 2,28 %, $M_n = 3\ 900$. Zesíťování bylo možné obvyklými tvrdidly pro epoxidové pryskyřice.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy homopolymerů nebo kopolymerů diendů s koncovými epoxidovými skupinami reakcí polydiendikarboxylových kyselin s bifunkčními epoxidovými sloučeninami v přítomnosti katalyzátorů, vyznačený tím, že se použijí epoxidové sloučeniny v jednomolárním přebytku v poměru ke karboxylové skupině, a že se jako katalyzátor použije 0,5 až 5,0, s výhodou 0,1 až 2,5 hmotnostních procent chrom /III/-3,5-diisopropylsalicylátu, vztaženo na množství polybutadiendikarboxylové kyseliny, a že reakce proběhne při teplotách v rozmezí 40 až 90° Celsia, s výhodou 45 až 65 °C, za atmosférického tlaku v atmosféře ochranného plynu, během 8 až 12, s výhodou 8 až 10 h.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako bifunkční epoxidová sloučenina použije diglycidéter dianu.
3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že reakce probíhá v přítomnosti rozpouštědla.