(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **156580 B**

P.B.

(21) Patentansøgning nr.: **5857/74**

(51) Int.Cl.[4] **C 08 G 75/14**

(22) Indleveringsdag: **11 nov 1974**

(41) Alm. tilgængelig: **13 maj 1975**

(44) Fremlagt: **11 sep 1989**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **12 nov 1973 US 414653** **22 jul 1974 US 490244**

(71) Ansøger: ***PRODUCTS RESEARCH & CHEMICAL CORPORATION; 2919 Empire Avenue; Burbank; California 91504; US,**

(72) Opfinder: **Jack Warren *Hutt; US, Hakam *Singh; US**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af mercaptan-afsluttede flydende polymere, flydende mercaptan-afsluttet polymer fremstillet ved fremgangsmåden, samt fremgangsmåde til fremstilling af faste, klæbningsfri, gummiagtige, elastomere polymere**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3397189

DK 156580 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af mercaptan-afsluttede flydende polymere uden reaktive olefiniske dobbeltbindinger, der kan hærdes til faste polysulfider, og som har fra 2-4 mercaptanendegrupper.

Der kan i dag fås et stort antal flydende polymere med reaktive endegrupper, hvilke flydende polymere kan hærdes til faste elastomere.

En nyttig endegruppe er mercaptangruppen, som følge af at den reagerer hurtigt ved stuetemperatur, og som følge af at svovl bibringer bestandighed mod ozonangreb.

Som eksempler på mercaptan-afsluttede flydende polymere kan der nævnes de, der er anført i USA-patentskrift nr. 2.466.963. De fra dette patentskrift kendte flydende polymere,betegnet polythiopolymercaptaner, er opbygget ved, at man

omsætter en polysulfidpolymer (A) med gentagelsesenheder valgt blandt -SRS- og $R'(S-)_x$, hvor S er et svovlatom, R er en gruppe med en svovl-tilknyttet valens på to, og R' er en gruppe med en svovl-tilknyttet valens lig med x, hvor x er et helt tal større end to, og hvor nævnte grupper er valgt blandt $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, der betegner et enkelt carbonatom, $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, der betegner to nabocarbonatomer, og $-\overset{|}{\underset{|}{C}}....\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, der betegner to carbonatomer knyttet til og adskilt af en mellemliggende struktur, med en forbindelse med formlen MPM, hvor P betegner oxygen eller svovl, og M er valgt blandt hydrogen, alkalimetaller, jordalkalimetaller og ammonium, og en acceptor for P i stand til at kombineres med P under reaktionsbetingelserne til dannelse af en stabil ikke-oxiderende forbindelse, hvorved der under nærmere angivne molforhold for reaktanterne og som følge af spaltning af polysulfidpolymeren ved -S- bindeled deri dannes en polymer (B) med en mindre middelmolekylvægt end for (A). De ud fra en således opnået, flydende polymer fremstillede hærdede materialer har imidlertid den fejl, at de er svage og har tendens til koldflydning og til at gå i stykker. Ved deres fremstilling ved en kondensationsproces er det endvidere nødvendigt med en dyr fjernelse af biprodukter.

En additionsproces er f.eks. beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.625.925, ved hvilken polythioler omsættes med polyolefiner til dannelse af mercaptan-afsluttede polyethere. Disse produkter er også svage, og fremgangsmåden til deres fremstilling indbærer anvendelse af store overskud af thioler, som senere må fjernes.

En fremgangsmåde, hvormed det forsøges at kombinere den kendte store styrke af polyurethaner med fordelene ved mercaptanendegrupper, er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.446.780. De fra dette patentskrift kendte flydende polymere, betegnet mercaptanholdige polymere urethanadditionsprodukter, har formlen

$$[(HS)_b\text{-}RO\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH]_a\text{-}R'$$

hvori R og R' er organiske grupper, hvoraf mindst én, fortrinsvis R', er af polymer natur, hvorhos polymerkæden med mellemrum kan være afbrudt af chalcogenatomer, f.eks. oxygen- og/eller svovlatomer, og/eller olefiniske grupper, og/eller urethangrupper, a er et helt tal fra 2 til 10, fortrinsvis 2, og b er et helt tal fra 1 til 10, fortrinsvis 1. De ud fra sådanne flydende polymere fremstillede hærdede produkter er imidlertid ikke blevet kommercielt anerkendte, da de er ustabile og ikke reproducerbare. De udviser overfladeklæbrighed og indeholder tilbageværende olefiniske grupper og hydroxylgrupper, som både er skadelige for de fysiske egenskaber og vejrbestandigheden.

En yderligere fremgangsmåde er f.eks. beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.662.023, ved hvilken der in situ dannes et polyen-thiol-coreaktionsprodukt, dvs. en urethanholdig olefin blandes med en polythiolester, og slutproduktet

er en fast elastomer.

Sådanne materialer er også ureproducerbare, og store vilkårlige overskud af tværbindinger indbygges i molekylet til sikring af tilstrækkelig hærdning under i praksis forekommende betingelser. Disse mercaptaners giftighed og skadelige lugt forhindrer desuden deres anvendelse.

De esterbindinger, der er til stede i de ifølge det nævnte patentskrift anvendte mercaptoestere er endvidere ustabile overfor vejrliget. Ydermere fremmer de til dannelse af urethan-precursoren anvendte tinkatalysatorer deres hydrolytiske nedbrydning ved udsættelse for vejrliget. I almindelighed har alle kendte mercaptanholdige polyurethaner vist sig at være ustabile ved lagring, idet de ændrer viskositet og mister deres evne til at hærde.

Det har nu uventet vist sig, at dersom man omhyggeligt udvælger katalysatorer, udelukker molekylært nitrogen og benytter en fremgangsmåde, ved hvilken alle endegrupper omdannes fuldstændigt til alene mercaptangrupper - uden nogen andre reaktive steder - opnår man polymere, som ved tværbindingstætheder i nærheden af nul giver stabile, tørre, seje, elastomere faste stoffer ved hærdning.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at man danner en reaktionsblanding, der i det væsentlige består af (1) en flydende polymerreaktant med 2-4 endestillede reaktive olefiniske dobbeltbindinger, (2) en initieringsvirksom mængde af en alkalisk initiator i form af en organisk amin uden arylgrupper og med en pK_b-værdi på højst 6 og (3) en svovlholdig reaktant valgt blandt en monomer organisk forbindelse med fra 2-3 mercaptanendegrupper, en flydende polymer med fra 2-3 mercaptanendegrupper eller hydrogensulfid, idet forholdet mellem svovlholdig reaktant og flydende polymerreaktant er ca. 1 mol svovlholdig forbindelse for hvert olefinækvivalent af flydende polymer, og (4) eventuelt en katalytisk effektiv mængde af en fri-radikal-initierende katalysator, og opvarmer til en temperatur mellem stuetemperatur og reaktanternes kogepunkt og i det væsentlige i fraværelse af nitrogen, indtil reaktionen er afsluttet som angivet ved de olefiniske dobbeltbindingers forsvinden.

F.eks. omsattes en polyoxypropylendiol med en molekylvægt på 4.000 med ét mol 2,4-tolylendiisocyanat for hvert ækvivalent hydroxyl. Derefter tilsattes der en ækvivalent mængde allylalkohol, og blandingen opvarmedes, indtil reaktionen var i det væsentlige afsluttet. Der tilsattes 1 mol 1,2-ethandithiol sammen med 0,5% peroxidkatalysator og 0,5% tetramethylguanidin. Efter 72 timers opvarmning til 60°C afkøledes blandingen og blandedes med en blyperoxidpasta. Produktet hærdede til et klæbningsfrit gummiagtigt fast stof med en momentan Shore-A-hårdhed på 10. Produktet havde stor forlængelse uden væsentlig tilbagevenden til den oprindelige form, hvilket viser kun ringe eller ingen tværbinding.

Opfindelsen angår også en mercaptan-afsluttet flydende polymer, der kan hærdes til et fast polysulfid og ikke indeholder reaktive olefiniske dobbeltbindinger, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvilken polymer, er ejendommelig ved, at den har den almene formel I (se krav 7), hvori x, y og z hver betegner et hydrogenatom, en carbonhydridgruppe, en alkoxy- eller phenoxygruppe eller halogenerede derivater heraf, r, s og t hver betegner et hydrogenatom, eller en lavere alkylgruppe, m er 1 eller 2, n er et helt tal fra 1 til 4, p er et helt tal fra 0 til 3, summen af n og p er fra 2 til 4, R' betegner en divalent organisk gruppe, R'' er grundkæden i en flydende polymer-precursor, R betegner en gruppe hidrørende fra en organisk polymercaptoforbindelse $R-(SH)_{m+1}$, og A betegner et fragment af en organisk olefinisk precursor-forbindelse med et aktivt hydrogenatom og med formlen II (se krav 7).

Under de ovenfor anførte betingelser er omdannelsen af materialerne (1) til mercaptanfunktionalitet så effektiv, at meget lave tværbindingstætheder giver ensartet hærdede produkter med stor hårdhed og sejhed.

Fra USA-patentskrift nr. 3.397.189 er det ganske vist kendt at fremstille mercaptan-afsluttede polymere ud fra en reaktionsblanding bestående af en polymer med endestillede reaktive olefiniske dobbeltbindinger, en alkalisk initiator og en dimercaptanforbindelse eller H_2S. Ved fremgangsmåden ifølge nævnte patentskrift har man imidlertid ikke erkendt, at det er nødvendigt, at reaktionen finder sted i nærværelse af en alkalisk initiator i form af en organisk amin uden arylgrupper og med en pK_b-værdi på højst 6, samt under udelukkelse af nitrogen, for at opnå de omhandlede flydende polymere med de ovennævnte fortrinlige egenskaber. Ved fremgangsmåden ifølge sidstnævnte patentskrift kan man desuden ikke opnå polyurethanpolymere, som tilfældet er ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, hvor man specielt kan opnå polyurethanpolymere med ovennævnte formel I.

I modsætning til de ensartet hærdede produkter, som opnås ved hærdning af de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede flydende polymere, opnås der ved de kendte fremgangsmåder ved anvendelse af de samme polymere precursor-glycoler hærdede produkter, som kan variere i vid udstrækning med hensyn til hærdningsgrad, hårdhed, overfladeklæbrighed, styrke, forlængelse osv., afhængig af de relative mængder af olefiniske endegrupper.

Grunden til at der ved de kendte fremgangsmåder opnås sådanne, i forskellige grad hærdede produkter er, at disse polymere precursor-glycoler kædeafsluttes med varierende mængder af olefiniske endegrupper. Sådanne glycoler giver, når de omsættes med f.eks. tolylendiisocyanat til tværbinding af dem, produkter med vidt forskellige fysiske egenskaber til trods for den kendsgerning, at der som udgangsmaterialer benyttes polyetherglycoler med tilsyneladende samme funktionalitet og samme hydroxyltal. Litteraturangivelser af samme funktionalitet og hydroxyltal

for højmolekylære polyoler karakteriserer dem ikke fuldstændigt. En typisk polyol vil have et vist antal hydroxylgrupper og varierende olefinendegrupper, såsom vinyl- og allylgrupper. Mængden af olefingruppeafslutning kan være så stor som 75%, men er normalt 25% eller mindre.

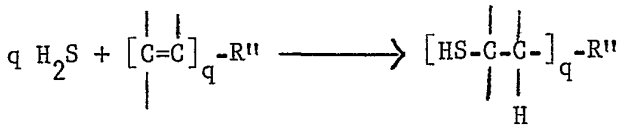
Omsætning af sådanne polyglycoler med overskud af diisocyanat efterfulgt af en umættet alkohol, som det gøres ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, vil give polymere, hvori alle endegrupperne er umættede. Da imidlertid noget af umættetheden hidrører fra vinylgrupper og noget fra allylgrupper, må deres aktivitet forventes at variere. Hvis polymere med denne type olefiniske dobbeltbindinger hærdes ved de hidtil kendte fremgangsmåder, såsom den i USA-patentskrift nr. 3.662.023, vil de forskelligartede grupper (f.eks. vinyl- og allylgrupper) reagere med vidt forskellige hastigheder, hvilket nødvendiggør lange tidsrum til fuldstændig hærdning. Det fremgår af USA-patentskrift nr. 3.662.023, at dette faktisk er tilfældet.

Det vil fremgå af det foregående, at det på det omhandlede område er ønskeligt at fremstille flydende mercaptan-afsluttede polymere, som giver ensartede resultater ved hærdning og har stor kemisk bestandighed, stor varme- og lysbestandighed, stor rivestyrke, klæbeevne og lav toxicitet.

Ifølge opfindelsen tilvejebringes der sådanne hidtil ukendte flydende mercaptan-afsluttede polymere til en forholdsvis lav pris, og sådanne polymere hærdes let til faste elastomere. Sådanne hærdede produkter er seje og elastiske og udviser fortræffelig stabilitet overfor ultraviolet lys og, hvad der er ligeså vigtigt, har forbedret vandbestandighed og elektrisk bestandighed, da polymeren ikke er forurenet med salte.

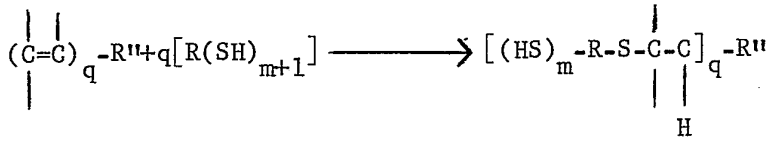
Den foreliggende opfindelse er bl.a. baseret på den overraskende erkendelse, at der kan fremstilles fortræffelige mercaptan-afsluttede polymere ved simpelt hen at gå ud fra velkendte og forholdsvis billige flydende polymere med fra 2-4 reaktive (endestillede) olefiniske dobbeltbindinger og omsætte disse polymere med hydrogensulfid eller organiske forbindelser med 2-3 reaktive SH-grupper (mercaptangrupper). Hydrogensulfid kan således reagere med sådanne flydende polymere med 2-4 olefiniske dobbeltbindinger til dannelse af den tilsvarende flydende mercaptan-afsluttede polymer, der har 2-4 mercaptanendegrupper. Den anvendte mængde hydrogensulfid er mindst ét mol for hvert ækvivalent flydende olefinisk polymer, dvs. alle de olefiniske dobbeltbindinger omsættes med hydrogensulfidet til dannelse af en polymer med kun endestillede eller reaktive mercaptangrupper.

Denne omsætnimg kan illustreres ved følgende reaktionsskema:



hvori q er et positivt helt tal fra 2-4, og R'' har den ovennævnte betydning.

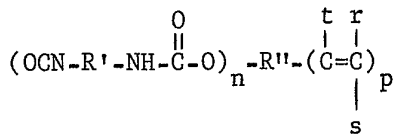
Den foreliggende opfindelse er desuden baseret på den erkendelse, at en flydende polymer med 2-4 endestillede (dvs. reaktive) olefiniske dobbeltbindinger kan reagere med en organisk forbindelse, der indeholder 2-3 mercaptangrupper og fortrinsvis 2 mercaptangrupper. Af økonomiske grunde vil den organiske forbindelse almindeligvis være en dimercaptan, da denne type forbindelse er lettere tilgængelig end trimercaptan. Alternativt kan den flydende polymer med 2-4 endestillede olefiniske dobbeltbindinger omsættes med en flydende polymercaptanpolymer. Den almene reaktion kan illustreres som følger:



hvori R, R'', m og q har de ovennævnte betydninger.

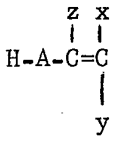
Den flydende udgangspolymer med 2-4 endestillede (reaktive eller funktionelle) olefiniske dobbeltbindinger kan være en vilkårlig flydende polymer. Det eneste kriterium for en sådan polymer er, at den indeholder fra 2-4 endestillede olefiniske dobbeltbindinger, men det foretrækkes, at polymeren har 2-3 dobbeltbindinger. Af sådanne polymere kan der nævnes polyethere, polyestere, polyacrylater og polyurethaner.

Hvis den særlige udgangspolymer ikke indeholder det nødvendige antal endestillede olefiniske dobbeltbindinger, kan, som anført ovenfor, sådanne olefiniske dobbeltbindinger tilføjes til polymeren ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. F.eks. er der talrige hydroxylholdige polymere (som desuden kan indeholde olefiniske endegrupper), der kan benyttes til dannelse af flydende polymere med 2-4 endestillede olefiniske dobbeltbindinger. F.eks. kan den flydende udgangspolymer være en polyesterglycol, som derefter omsættes med en organisk forbindelse med mindst to isocyanatgrupper (fortrinsvis to), hvorefter der tilsættes en organisk olefinisk forbindelse med et aktivt hydrogenatom, såsom en organisk alkohol eller en organisk sekundær amin, der indeholder én eller flere olefiniske dobbeltbindinger. Produktet fra det første reaktionstrin mellem isocyanatgrupperne og hydroxylgrupperne i polymeren (der desuden kan indeholde endestillede olefiniske grupper) kan f.eks. have følgende formel:

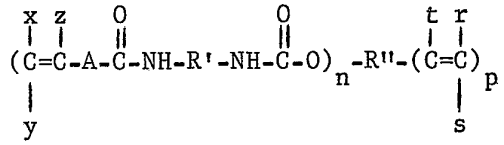


hvori R', R'', r, t, s, n og p har de ovennævnte betydninger.

Da den flydende polymer, der indeholder endestillede hydroxylgrupper, også kan indeholde endestillede olefiniske dobbeltbindinger, kan den opnåede forbindelse også indeholde endestillede olefiniske dobbeltbindinger. Disse dobbeltbindinger er disponible til reaktion med den mercaptanholdige forbindelse, og da der yderligere anvendtes en organisk forbindelse med mindst to isocyanatgrupper som ét af udgangsmaterialerne, bliver der også mindst én isocyanatgruppe tilbage, der kan reagere med en organisk olefinisk forbindelse med et aktivt hydrogenatom, f.eks. allylalkohol, methylallylamin, methylallylalkohol, diallylamin, hydroxyethylacrylat osv.), hvilken organiske olefiniske forbindelse har følgende formel:



hvori A, z, x og y har de ovennævnte betydninger. Ved denne reaktion dannes følgende forbindelse:



hvori A, R', R'', x, y, z, r, s, t, n og p alle har de ovennævnte betydninger.

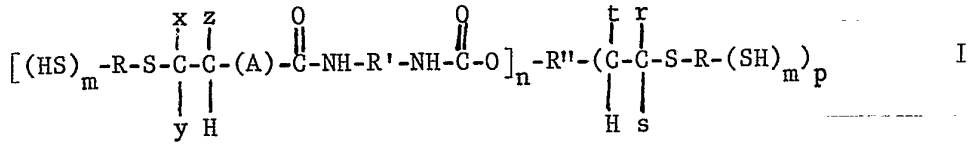
Det skal bemærkes, at de foretrukne forbindelser dannet ved ovennævnte reaktion er de, hvori A kan gengives ved D-B, hvori B er O eller en N-(lavere alifatisk)-gruppe, og D er en lavere alkylenester-, lavere alkylenether-, lavere alkylen- eller lavere halogeneret alkylengruppe.

Af det ovenstående fremgår det klart, at der ved den foreliggende opfindelse kan anvendes mange forskellige flydende polymere, der indeholder 2-4 dobbeltbindinger, og, hvad der er vigtigst, sådanne polymere kan fremstilles ved den ovenfor beskrevne fremgangsmåde ved omsætning af polymere, der indeholder endestillede hydroxylgrupper, med en diisocyanatforbindelse og omsætning af den opnåede polymere med en organisk olefinisk forbindelse, der indeholder et aktivt hydrogenatom. De fleste isocyanatforbindelser har været anvendt med godt resultat og

indbefatter alle de difunktionelle produkter, såsom tolylendiisocyanat, diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,6-hexamethylendiisocyanat og dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat.

De specielle flydende polymere, der har været anvendt med godt resultat, er polyoxypropylen-polyoler, polyoxypropylen-polyoxyethylen-copolymer-polyoler, polyoxypropylenpolymere med op til 75% (f.eks. 50%) olefinisk afslutning, polycaprolacton-polyoler, polyoxytetramethylen-polyoler og polyester-polyoler.

Når de olefin-afsluttede polymere omsættes med en organisk polymercaptanforbindelse, kan der dannes mercaptan-afsluttede polymere med følgende formel:



I

hvori x, y, z, r, s, t, m, n, p, R, R', R'' og A har de ovennævnte betydninger.

Af forbindelser, der har vist sig nyttige som kilder for de organiske polymercaptanforbindelser (dvs. organiske forbindelser med fra 2-3 mercaptangrupper), kan der f.eks. nævnes dimercaptoalkaner med fra 2-12 carbonatomer, dimercaptoarylethere og dimercaptoalkylethere med fra 2-12 carbonatomer. Af specielle forbindelser, der har vist sig nyttige, kan der nævnes 1,6-dimercaptohexan, 1,2-dimercaptoethan, β,β'-dimercaptodiethylether og p,p'-mercaptomethyldiphenyloxid.

Foruden anvendelse af organiske polymercaptanforbindelser som eksemplificeret ovenfor omfatter opfindelsen også anvendelse af en flydende polymer som kilde for mercaptangrupper. F.eks. er der med godt resultat anvendt mercaptanafsluttede polyethere, såsom de der er eksemplificeret i USA-patentskrift nr. 3.431.239, samt mercaptan-afsluttede polysulfider, såsom de der er anført i spalte 1 i USA-patentskrift nr. 3.138.573.

En væsentlig reaktionsbetingelse er den uventede erkendelse, at det er absolut nødvendigt at forhindre molekylært nitrogen i at komme i kontakt med reaktanterne under reaktionen. Dette kan opnås ved at omrøre reaktanterne langsomt til undgåelse af enhver hvirveldannelse i de flydende reaktanter. Derefter hæver man fortrinsvis temperaturen og afbryder omrøringen. Ved at gå frem på denne måde undgår man i det væsentlige, at noget af nitrogenet kommer i kontakt med nogen af reaktanterne undtagen på overfladen, hvilket har vist sig ikke at forstyrre reaktionen.

Det er også vigtigt ved den foreliggende opfindelse at tilvejebringe et korrekt forhold mellem olefin og mercaptan. Ifølge opfindelsen er det nødvendigt, at der anvendes mindst ca. 1 mol di- eller trimercaptanforbindelse for hvert olefinækvivalent. Dette forhold er nødvendigt for at sikre, at hver olefinisk dob-

beltbinding afsluttes med den pågældende mercaptan. Hvis der f.eks. anvendes mindre end 1 mol mercaptanforbindelse for hvert ækvivalent olefinisk forbindelse, er den opnåede polymer ikke en mercaptan-afsluttet flydende polymer, men snarere en delvis hærdet thioether. Én af grundene hertil er, at én af mercaptangrupperne reagerer med den olefiniske dobbeltbinding, medens den anden eller de andre mercaptangrupper reagerer med andre olefiniske dobbeltbindinger.

Som anført ovenfor skal den omhandlede reaktion foregå ved visse specifikke forhold og i det væsentlige i fraværelse af molekylært nitrogen. Desuden er visse forbindelser nødvendige for at initiere og katalysere reaktionen.

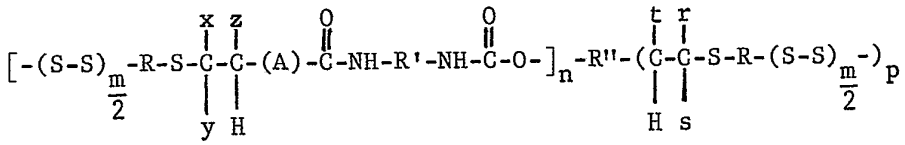
Et af de væsentligste træk ved den foreliggende opfindelse er nødvendigheden af at anvende en stærkt alkalisk initiator. Som eksempler på sådanne stærkt alkaliske initiatorer kan der nævnes organiske aminer, såsom heterocycliske tertiære aminer (f.eks. diazabicyclo-(2,2,2)-octan), og substituerede guanidiner med mindst ét tertiært nitrogenatom, såsom lavere-alkylsubstituerede guanidiner. Det er af afgørende betydning, at den alkaliske initiator er en base med en pK_b på 6,0 eller mindre og uden arylgrupper, da svage initiatorer, såsom svage aminer (f.eks. anilin og dimethylanilin), er virkningsløse.

Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen som angivet i krav 2-5.

Den anvendte mængde af alkalisk initiator er væsentlig, og det er almindeligvis ønskeligt at anvende mindst ca. 0,01 vægt% og fortrinsvis ca. 0,05 vægt%, idet den begrænsende faktor med hensyn til den maksimale mængde er indvirkningen på stabiliteten af den dannede mercaptanpolymer under oplagring og anvendelse.

Det er sædvanligvis ønskeligt at anvende en fri-radikal-initierende katalysator, såsom en peroxidkatalysator (f.eks. tert.-butylperbenzoat) sammen med den alkaliske initiator. Mængden af fri-radikal-initierende katalysator kan variere, men det foretrækkes, at der anvendes fra 0,1 til 1,0 vægt%, beregnet på reaktanterne. Mængder på over 1% sammen med den alkaliske initiator ved reaktionen bevirker i for vidtgående grad oxidation af mercaptangrupperne til disulfider, hvilket resulterer i tab af udgangsmercaptanen og for tidlig oxidation af den endelige polymer til disulfid, hvorved der fremkaldes gelering af materialet.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede mercaptan-afsluttede polymere hærdes let til faste, elastomere polymere med oxidationsmidler, epoxider eller gummivulkaniseringsmidler. Oxidationshærdning i fra 5 minutter til 8 timer ved stuetemperatur gennemføres let til opnåelse af elastiske elastomere med høj styrke af følgende almene sammensætning:



hvori m, n, p, x, y, z, r, s, t, A, R, R' og R" har de ovennævnte betydninger.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåden til fremstilling af faste, klæbningsfri, gummiagtige, elastomere polymere, hvilken fremgangsmåden er ejendommelig ved, at man hærder den flydende polymer med ovenstående formel I ved blanding af den med et oxidationsmiddel i en mængde på fra 3-20 vægtdele pr. 100 vægtdele flydende polymer, eller en støkiometrisk mængde epoxid, eller et gummivulkaniseringsmiddel, og lader blandingen henstå, indtil der er dannet en fast hærdet polymer med en Rex-hårdhed på mindst 10.

Det hærdede produkt ifølge opfindelsen må have en Rex-hårdhed på mindst 10 (ved 24°C) og fortrinsvis højere. Det er ved at bestemme Rex-hårdheden af det endelige hærdede produkt, at man kan bestemme, hvorvidt mellemproduktet (dvs. den uhærdede mercaptan) er tilfredsstillende eller ej. Det skal bemærkes, at udtrykket "Rex-hårdhed" som anvendt her og i det følgende er det samme som den inden for polymerområdet velkendte "Shore A hårdhed".

Den væsentlige betydning af at anvende den korrekte alkaliske initiator vil fremgå af nedenstående tabel I, der vedrører forsøg, hvori de mercaptan-afsluttede polymere, opnået ved omsætning af 100g olefin-afsluttet polymer (eksempel 3) med 7,2 g β,β'-dimercaptodiethylether, hærdedes med en blyperoxidpasta. Reaktionerne ved forsøg 1-5 lod man fortsætte i 5 dage, medens reaktionerne ved forsøg 6-8 kun fik lov at fortsætte i 1 dag. Den anvendte mængde amin var 0,1 g til forsøg 2-5 og 0,05 g til forsøg 6-8, og den anvendtes sammen med t-butylperbenzoat i en koncentration på 0,05%.

Tabel I

Forsøg nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Anvendt amin	ingen	Dimethyl-anilin	DABCO®*	dimethyl-dodecyl-amin	dimethyl-benzyl-amin	TMG**	TMG	TMG
Reaktions-temperatur	60°C	60°C	60°C	60°C	60°C	21°C	38°C	60°C
Reaktions-tid (dage)	5	5	5	5	5	1	1	1
Hårdhed***	-6	0	10	4	-3	18	24	28

* DABCO® = diazabicyclo-(2,2,2)-octan

** TMG = tetramethylguanidin

*** Hårdhed = hårdhed, i Rex, af hærdet produkt.

Som det fremgår af ovenstående tabel skal den alkaliske initiator vælges korrekt, da reaktionen ellers mislykkes, som det ses af Rex-hårdheden af det endelige hærdede produkt.

Det samme er tilfældet, når der sættes nitrogen til reaktionsblandingen. Når en reaktion udføres i det væsentlige i fraværelse af nitrogen, har det endelige hærdede produkt f.eks. en Rex-hårdhed på 34. Når der tilsættes nitrogen, men i øvrigt anvendes de samme betingelser og reaktanter, forbliver det endelige hærdede produkt en væske med en viskositet på 200-300 Pa·s. Det ses således, at både den alkaliske initiator og fraværelsen af molekylært nitrogen er af væsentlig betydning ved den foreliggende opfindelse.

Fremgangsmåderne ifølge opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler, idet dog eksempel 1 og 3 belyser fremstillingen af den som udgangsmateriale (1) ved fremgangsmåden ifølge krav 1 anvendte flydende polymerreaktant, og idet eksempel 9-13 kun belyser fremgangsmåden ifølge krav 10.

Eksempel 1

Fremstillingen af et olefin-afsluttet produkt udførtes som følger. Til 1500 g polyoxypropylentriol med en molekylvægt på 4500, og kun få eller ingen umættede endegrupper, og et hydroxyltal på 33,3 sattes 174 g 2,4-tolylendiisocyanat. Blandingen holdtes ved 49°C i 24 timer. Den derved opnåede prepolymer blandedes med 58 g allylalkohol, og man lod blandingen henstå ved 70°C i yderligere 72 timer. Der opnåedes en triolefin-afsluttet polymer.

Eksempel 2

Olefin-afsluttet polyether fra eksempel 1	100 g
β,β'-dimercaptodiethylether	8,0 g
t-butylperbenzoat	0,5 g
tetramethylguanidin	0,05 g

Fremstillingsmåde: Først rørtes materialerne langsomt sammen (uden hvirvelstrømsdannelse) i en polyethylenbeholder. Blandingen tildækkedes og anbragtes i en 60°C varm ovn i 16 timer uden omrøring. Infrarød analyse viste, at alle olefingrupperne var omdannet. Slutproduktet havde en viskositet på 156 Pa·s og en hårdhed på 30 Rex efter hærdning med blyperoxidpasta.

Eksempel 3

I dette eksempel anvendtes 2000 g af en ækvimolær blanding af en polyoxypropylentriol (molekylvægt 6000) og en polyoxypropylendiol (molekylvægt 4000)

med 5% endestillede olefiniske dobbeltbindinger. Til denne blanding sattes 166 g 2,4-tolylendiisocyanat. Den opnåede blanding henstilledes i 24 timer ved 49°C Den opnåede prepolymer blandedes med 55,5 g allylalkohol, og man lod blandingen henstå ved 71°C i 72 timer. Der opnåedes en olefin-afsluttet polymer.

Eksempel 4

Olefin-afsluttet polymer fra eksempel 3	100 g
β,β'-dimercaptodiethylether	7,2 g
t-butylperbenzoat	0,5 g
tetramethylguanidin	0,05 g

Efter opvarmning på nøjagtig samme måde som i eksempel 3 viste infrarød analyse en 100% omdannelse af olefingrupper. Produktet havde en viskositet på 250 Pa·s, og efter hærdning med blyperoxidpasta havde det en endelig Rex-hårdhed på 35.

Eksempel 5

Til 1500 g af den i eksempel 1 anvendte trifunktionelle polyoxypropylentriol sattes 174 g 2,4-tolylendiisocyanat. Efter 24 timer ved 49°C blandedes blandingen med 116 g hydroxyethylacrylat til opnåelse af en acrylisk afslutning. 145 g β,β'-dimercaptodiethylether og 0,75 g tetramethylguanidin blandedes med polymeren, og blandingen holdtes ved 49°C natten over uden omrøring. Den opnåede polymer underkastedes hurtig hærdning med blyperoxidpasta og bariumoxidkatalysatorpasta til opnåelse af et sejt polysulfidgummi med en Rex-hårdhed på 40.

Eksempel 6

1000 g polyoxytetramethylendiol (molekylvægt 2000) blandedes med 174 g 2,4-tolylendiisocyanat ved en temperatur på 49°C. Efter 24 timers forløb tilsattes der 58 g allylalkohol, og blandingen opvarmedes i 72 timer til 70°C. Det opnåede produkt blandedes langsomt (uden hvirvelstrømsdannelse) med 145 g β,β'-dimercaptodiethylether, 9,0 g t-butylperbenzoat og 0,6 g tetramethylguanidin. Produktet holdtes i 48 timer ved 70°C uden omrøring. Den opnåede polymer hærdede til et klæbningsfrit gummiagtigt fast stof med den i eksempel 2 anvendte pastaformige blydioxid-accelerator.

Eksempel 7

Til 1500 g af den i eksempel 3 beskrevne olefin-afsluttede polymer sattes 700 g af et Thiokol®-polysulfid, LP-8.* Den uforenelige blanding blandedes langsomt med 100g toluen, 9 g t-butylperbenzoat og 0,8 g tetramethylguanidin. Blandingen opvarmedes til 60°C i 72 timer uden omrøring. Ved afslutningen af dette tidsrum fjernedes opløsningsmidlet i en filmfordamper med afstryger ved

149°C. Det opnåede produkt var nu en meget viskos, homogen væske. Der fandtes intet olefin ved infrarød analyse. Ved hærdning med blydioxid dispergeret i hydrogeneret biphenyl og bariumoxid hærdede det til et blødt polysulfidgummi.

*Thiokol®-polysulfid, LP-8 har formlen

$$HS-(RSS)_m-CH_2-CH_2-SH$$

hvori R er $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$, og
m er et sådant tal, at molekylvægten er 4000.

Eksempel 8

Til 1732 g af det i eksempel 1 fremstillede olefin-afsluttede produkt sattes 94 g 1,2-dimercaptoethan, 9 g t-butylperbenzoat og 0,9 g tetramethylguanidin. Blandingen opvarmedes i 48 timer til 60°C uden omrøring. Den opnåede væske hærdede til et polysulfid med blydioxidpasta og bariumoxidkatalysator til en Rex-hårdhed på 40.

I de ovenfor anførte eksempler på foretrukne udførelsesformer var den anvendte særlige diisocyanatforbindelse tolylendiisocyanat. Man har imidlertid også anvendt andre diisocyanatforbindelser til omsætning med den flydende udgangspolymer med endestillede hydroxylgrupper til dannelse af den tilsvarende isocyanat-afsluttede polymer, som derefter kan omsættes med en alkohol eller amin med et aktivt hydrogenatom og olefiniske dobbeltbindinger. Af eksempler på sådanne organiske polyisocyanatforbindelser kan der nævnes 1,6-hexamethylendiisocyanat, diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 4,4'-biphenylendiisocyanat, dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, isophorondiisocyanat, og diphenyl-3,3'-dimethoxy-4,4'-diisocyanat. Af det ovenstående fremgår det, at R'' i de ovenfor anførte formler kan betegne mange forskellige substituenter og herunder alifatiske grupper med fra 2-12 carbonatomer, cycloalifatiske grupper og arylgrupper.

De mercaptan-afsluttede flydende polymere ifølge opfindelsen varierer i molekylvægt fra ca. 1000 til 15000 og har en viskositet ved 25°C på mindre end 1000 Pa.s og fortrinsvis på mindre end 500 Pa.s.

De mercaptan-afsluttede flydende polymere ifølge opfindelsen kan let hærdes ved stuetemperatur til faste gummiagtige polysulfid-elastomere med en Rex-hårdhed på mindst 10. Hærdningen kan foretages ved anvendelse af et oxidationsmiddel, såsom blydioxid, zinkperoxid, bariumperoxid, mangandioxid og alkalimetal- eller jordalkalimetaldichromater. Disse oxidationsmidler kan anvendes i mængder på fra 3-20 vægtdele pr. 100 vægtdele flydende mercaptanpolymer og fortrinsvis fra ca. 3-10 vægtdele pr. 100 vægtdele flydende mercaptanpolymer.

En anden gruppe hærdningsmidler, der er nyttige ved den foreliggende opfindelse, er epoxider, såsom epoxyharpikser dannet ved kondensation af epichlor-

hydrin og bisphenol A. Den mængde epoxid, der skal anvendes til gennemførelse af hærdning ved stuetemperatur, er omtrent den støkiometriske.

En yderligere gruppe hærdningsmidler, der er nyttige til hærdning af de hidtil ukendte flydende mercaptan-afsluttede polymere ifølge opfindelsen til faste, klæbningsfrie, gummiagtige elastomere polymere, er gummivulkaniseringsmidler, såsom svovl og zinkoxid. Disse vulkaniseringsmidler kan blot blandes med de flydende mercaptan-afsluttede polymere til opnåelse af hurtig hærdning. Den nødvendige mængde af sådanne vulkaniseringsmidler til opnåelse af god hærdning er ikke kritisk.

De ovennævnte hærdningsmidler kan anvendes til hærdning af de flydende polymere ifølge opfindelsen enten som todelssystemer eller éndelssystemer. Ved éndelssystemet kan polymererne ifølge opfindelsen anvendes som én del stabil flydende komposition, der kan hærdes fuldstændigt uden omrøring, i overensstemmelse med USA-patentskrift nr. 3.255.017. Nedenfor er der anført eksempler på éndelssystemer.

Eksempel 9

Den i eksempel 4 fremstillede mercaptan-afsluttede polymer oparbejdedes som følger:

	Vægtdele
Mercaptanpolymer fra eksempel 4	100
Calciumcarbonat, fældet	10
Titandioxid	10
Mercaptosilan, A-189 *	1
Calciumperoxidpasta, 50% i "Aroclor"	20
Bariumoxidpasta, 50% i "HB-40"	5

*Mercaptosilan, A-189 er triethylmercaptosilan

Den ovenstående sammensætning er et stabilt, i én emballage foreliggende materiale, der hærder ved udsættelse for fugtighed i luften til et godt gummimateriale med følgende egenskaber:

Gennemhærdning, 1/8", stuetemperatur, 50% relativ fugtighed.	72 timer
Hårdhed, Rex	40
Vejrbestandighed	Fortræffelig, ingen revnedannelse eller misfarvning (seks uger i weatherometer)
Vedhæftning	God på glas og aluminium.

Eksempel 10

Den følgende sammensætning behøver ikke fjernelse af vand for stabilitetens skyld, men hærdes ved hjælp af luftens oxygen:

	Vægtdele
Mercaptanpolymer fra eksempel 4	100
Calciumcarbonat, fældet	100
Titandioxid	10
Tetramethylguanidin	0,5
Oxidationskatalysator	0,5

Det ovennævnte produkt, der også er et stabilt, i én emballage foreliggende materiale hærdes, når det udsættes for atmosfæren, endnu hurtigere end produktet i eksempel 9 til opnåelse af et sejt og elastisk gummimateriale, som udviser fortræffelig stabilitet over for ultraviolet lys.

Eksempler på todelssystemer er anført nedenfor.

Eksempel 11

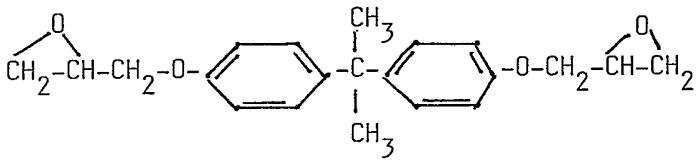
		Vægtdele
Del A:	Mercaptanpolymer fra eksempel 7	100
	Calciumcarbonat, fældet	200
	Diphthalatester (plastificeringsmiddel)	100
	Titandioxid	10
	Vand	2
Del B:	Calciumperoxid	10
	Hydrogeneret biphenyl	10
	Calciumhydroxid	2

Blandingen af del A og B hærdede natten over til et produkt med gode elastiske egenskaber og fremragende vejrbestandighed.

Eksempel 12

		Vægtdele
Del A:	Mercaptanpolymer fra eksempel 8	100
	Calciumcarbonat	200
	Diphthalatester (plastificeringsmiddel)	100
	Titandioxid	10
	Diazabicyclo-(2,2,2)-octan ("DABCO"®)	1
	Vand	10
Del B:	Epoxyharpiks (Epon 828)*	10

*Epoxyharpiksen (Epon 828) har formlen



De ovennævnte to dele undergik efter sammenblanding en god hærdning natten over ved stuetemperatur til et fast produkt med gode elastiske egenskaber og gode vedhæftningsegenskaber.

Eksempel 13

	Vægtdele
Mercaptanpolymer fra eksempel 8	100
Zinkoxid	40
Svovl	4
* "Tetrone A" (accelerator)	1

* "Tetrone A" er dipentamethylenthiuramtetrasulfon.

Den ovennævnte blanding undergik en god hærdning på 16 timer ved stuetemperatur til et produkt med en hårdhed på 10-15 Rex og med en forlængelse på 200%.

I det i eksempel 9 eksemplificerede endelssystem dispergeres der grundigt i polymeren et latent hærdningsmiddel for polymeren, som aktiveres ved tilstedeværelsen af fugtighed. Ligeledes dispergeres der grundigt i polymeren et vandopløseligt henflydende accelereringsmiddel, der er beregnet til at tiltrække og absorbere fugtighed fra omgivelserne og til at fremskynde hærdningen af polymeren ved hjælp af hærdningsmidlet. Polymeren kan først tørres til fjernelse af al fugtighed, eller det henflydende accelereringsmiddel kan hensigtsmæssigt også være et tørringsmiddel til tørring af polymeren. Alternativt kan polymeren have grundigt dispergeret i sig et enkelt tørrende, henflydende, latent hærdnings- og accelereringsmiddel, som er indrettet til at tørre polymeren, tiltrække og absorbere fugtighed fra omgivelserne, hærde polymeren, når det aktiveres ved tilstedeværelse af fugtighed, og fremskynde hærdningen af polymeren. De nævnte omgivelser kan omfatte en vandmasse eller en gasmasse, der i det væsentlige kun indeholder fugtighed, såsom atmosfærisk luft med normalt fugtighedsindhold.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af mercaptan-afsluttede flydende polymere uden reaktive olefiniske dobbeltbindinger, der kan hærdes til faste polysulfider, og som har fra 2-4 mercaptanendegrupper, kendetegnet ved, at man danner en reaktionsblanding, der i det væsentlige består af (1) en flydende polymerreaktant med 2-4 endestillede reaktive olefiniske dobbeltbindinger, (2) en initieringsvirksom mængde af en alkalisk initator i form af en organisk amin uden arylgrupper og med en pK_b-værdi på højst 6 og (3) en svovlholdig reaktant valgt blandt en monomer organisk forbindelse med fra 2-3 mercaptanendegrupper, en flydende polymer med fra 2-3 mercaptanendegrupper eller hydrogensulfid, idet forholdet mellem svovlholdig reaktant og flydende polymerreaktant er ca. 1 mol svovlholdig forbindelse for hvert olefinækvivalent af flydende polymer, og (4) eventuelt en katalytisk effektiv mængde af en fri-radikal-initierende katalysator, og opvarmer til en temperatur mellem stuetemperatur og reaktanternes kogepunkt og i det væsentlige i fraværelse af nitrogen, indtil reaktionen er afsluttet som angivet ved de olefinske dobbeltbindingers forsvinden.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at reaktionsblandingen indeholder en katalytisk effektiv mængde af en fri-radikal-initierende katalysator i en mængde på fra 0,1-1,0 vægt%.

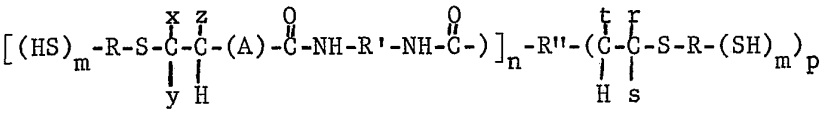
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendetegnet ved, at den fri-radikal-initierende katalysator er et peroxid.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at peroxidet er tert.-butylperbenzoat.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den alkaliske initiator anvendes i en mængde på fra 0,01-0,1 vægt%.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, kendetegnet ved, at den organiske amin er en heterocyclisk tertiær amin eller en lavere-alkylsubstitueret guanidin med mindst ét tertiært nitrogenatom.

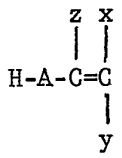
7. Flydende mercaptan-afsluttet polymer, der kan hærdes til et fast polysulfid og ikke indeholder reaktive olefinske dobbeltbindinger, fremstillet ifølge krav 1, kendetegnet ved, at den har formlen:



I

hvori x, y og z hver betegner et hydrogenatom, en carbonhydridgruppe, en alkoxy- eller phenoxygruppe eller halogenerede derivater heraf, r, s og t hver betegner

et hydrogenatom eller en lavere alkylgruppe, m er 1 eller 2, n er et helt tal fra 1-4, p er et helt tal fra 0-3, summen af n og p er fra 2-4, R' betegner en divalent organisk gruppe, R'' betegner grundkæden i en flydende polymer-precursor, R betegner en gruppe hidrørende fra en organisk polymercaptoforbindelse $R-(SH)_{m+1}$, og A er et fragment af en organisk olefinisk precursorforbindelse med et aktivt hydrogenatom og med formlen:



II

8. Flydende polymer ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at R betegner en alkylengruppe med fra 2-12 carbonatomer, en arylethergruppe, en alkylenethergruppe med fra 2-12 carbonatomer, en alkylenestergruppe med fra 2-12 carbonatomer eller en arylgruppe.

9. Flydende polymer ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at A har formlen D-B, hvori B er O eller en (lavere alifatisk)-gruppe, og D er en lavere alkylenester-, lavere alkylenether-, lavere alkylen- eller halogeneret lavere alkylengruppe.

10. Fremgangsmåde til fremstilling af faste, klæbningsfri, gummiagtige, elastomere polymere, k e n d e t e g n e t ved, at man hærder den flydende polymer ifølge krav 7 ved blanding af den med et oxidationsmiddel i en mængde på fra 3-20 vægtdele pr. 100 vægtdele flydende polymer, eller en støkiometrisk mængde epoxid, eller et gummivulkaniseringsmiddel, og lader blandingen henstå, indtil der er dannet en fast hærdet polymer med en Rex-hårdhed på mindst 10.