

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52532

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 14.II.1964 (P 103 738)

Pierwszeństwo: 19.II.1963 dla zastrz. 1
Wielka Brytania

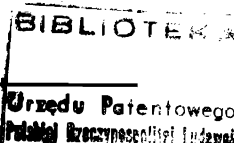
Opublikowano: 5.XII.1967

Kl.

39 ^{63, 1/12} ~~25/65~~

MKP C 08 ^{1/12}

UKD



Właściciel patentu: The International Synthetic Rubber Company Limited
Southampton, Hampshire (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania kopolimeru szczepionego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania szczepionego kopolimeru z polimeru butadienu i nienasyconego oleju organicznego lub jego pochodnej.

Szczepione kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane do wyrobu środków uszczelniających, kitów, płyt przekładkowych, środków powłokowych, na przykład przy wyrobie ulepszonych żywic alkidowych, pokostów, lakierów i środków do obróbki drewna. Kopolimery te można również stosować w przemyśle gumowym i tworzyw sztucznych oraz do wzmacniania syntetycznych i naturalnych żywic, na przykład bitumu, smoły i kalafonii.

Znany jest sposób wytwarzania szczepionych kopolimerów, polegający na tym, że do łańcucha polimeru tworzącego szkielet wprowadza się monomer. Szczepienie przeprowadza się przez dyspergowanie monomeru w roztworze, emulsji lub w laktosie polimeru, często w podwyższonej temperaturze, po czym zapoczątkowuje się reakcję za pomocą wolnorodnikowego katalizatora albo przez doprowadzanie energii przez naświetlanie promieniami X lub gamma.

Kopolimery wytworzone sposobem według wynalazku stanowią nowy rodzaj kopolimerów szczepionych i otrzymuje się je przez wprowadzanie cząsteczek oleju do szkieletu utworzonego przez polimer lub kopolimer butadienu.

Sposób według wynalazku polega na ogrzewaniu

2

mieszaniny polimeru butadienu i nienasyconego oleju organicznego lub jego pochodnej w temperaturze 50—350 °C, a korzystnie 50—290 °C. Jako nienasycone oleje organiczne stosuje się na przykład oleje roślinne, jak olej lniany, sojowy, palmowy, kukurydziany, tungowy lub oliwkowy, pochodne tych olejów, jak odwodniony olej rącznikowy, oleje z wszelkich morskich organizmów żywych, jak tran lub olej wielorybi.

Jako polimer stosuje się polibutadien, a korzystnie polibutadien mający zasadniczo cząsteczki nierozgałęzione i całkowicie wolny od żelu. Jako polimer można tu też stosować kopolimer butadienu z innymi dienami, na przykład z izoprenem lub z monomerami olefinowymi, jak na przykład styren, akrylonitryl itp, w którym udział butadienu przekracza 50% w stosunku molowym.

Najodpowiedniejsze są kauczuki polibutadienowe, otrzymane w roztworze przy użyciu litoalkilów jako inicjatorów. Typowym przykładem jest tu dostępny w handlu produkt, wytwarzany przez firmę Firestone Synthetic Rubber & Latex Co. Limited pod nazwą „Diene”. Analiza wykazuje, że ten typ polibutadienu jest prawie zupełnie nierozgałęziony i liniowy, a zawiera w przybliżeniu 6—10% układu 1,2 oraz 30—60% układu cis 1,4, zaś reszta jest typu trans 1,4. Stosunek ten zależy całkowicie od warunków, w jakich ten polibutadien jest przygotowywany, na przykład od stężenia katalizatora i temperatury reakcji polimeryzacji. Zasadniczo liniowy

polibutadien rozpuszcza się łatwo w nienasyconych olejach. Inne polibutadieny, jak na przykład otrzymane metodą emulsyjną, mają inną budowę przestrzenną i zwykle nie są pozbawione żelu, toteż nie rozpuszczają się tak łatwo. Niemniej jednak można i z nich wytwarzać zgodnie z wynalazkiem polimery szczepione.

Korzystnie jest, jeżeli ciężar cząsteczkowy użytego polimeru polibutadienowego wynosi 2.000 — 200.000, chociaż można stosować polimery o mniejszym i większym ciężarze cząsteczkowym. Zgodnie z wynalazkiem, przy otrzymywaniu szczepionego kopolimeru stosuje się 5—99% oleju i 95—1% polibutadienu. Jeżeli zawartość oleju wynosi 85—95%, wówczas nie ma potrzeby stosowania dodatkowego rozpuszczalnika. Przy innym składzie może być konieczne użycie rozpuszczalnika w celu zmniejszenia lepkości mieszaniny. Typowymi rozpuszczalnikami, które mogą być tu stosowane, są węglowodory lub chlorowane węglowodory, na przykład ksylen, toluen, benzyna lakowa, dekalina, tetralina i o-dwuchlorobenzen.

Korzystne dla procesu szczepienia w niskiej temperaturze może być stosowanie katalizatora, na przykład związku tworzącego wolny rodnik. Dobrymi katalizatorami są tu nadtlenki lub wodoronadtlenki jak na przykład nadtlenek benzylu, wodoronadtlenek kumenu, nadtlenek dwukumylu, wodoronadtlenek trzeciorzędowego butylu.

Fakt, że proces szczepienia zachodzi, może być wykazany przez próbę wyekstrahowania nienasyconego oleju, na przykład oleju lnianego, acetonem, po przeprowadzeniu procesu według wynalazku. Jeżeli mieszanina nie przereagowała z polibutadienem, wówczas olej lniany lub inny olej nienasycony może być łatwo wyekstrahowany, natomiast jeżeli nastąpiło szczepienie, wtedy olej nie może być w pełni wyekstrahowany. Od 5 do 50% użytego oleju zwykle szczepi się na polibutadienie. Aczkolwiek nadmiar oleju może być usunięty przez ekstrakcję, jak wyżej podano, to jednak zazwyczaj ekstrakowanie to jest zbędne, gdyż szczepiony polimer, ogólnie biorąc, może być stosowany z dowolnym nadmiarem oleju.

Badania w podczerwieni również wskazują na to, że między dwoma składnikami mieszaniny reakcyjnej zachodzi chemiczne powiązanie. Innym dowodem szczepienia jest wynik porównania warstewek odlanych z nieprzereagowanych mieszanin polibutadienu z olejem lnianym i podobnych mieszanin przereagowanych. Pierwsze z nich tworzą po dodaniu suszek warstewki zamglone, podczas gdy warstewki z mieszanin przereagowanych są w tych samych warunkach zupełnie czyste. Ta cecha ma duże znaczenie dla przemysłu środków powłokowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach.

Przykład I. 10 części „Diene 35 S”, będącego polibutadienem o lepkości około 35 M L₄ w temperaturze 100 °C, oznaczonej metodą Mooney'a, rozpuszcza się w temperaturze 100 °C w 90 częściach alkalicznie rafinowanego oleju lnianego. Otrzymuje się roztwór o lepkości 960 puazów w temperaturze 20 °C. Roztwór ten ogrzewa się i utrzymuje w tem-

peraturze 250 °C przez 3,5 godziny, co powoduje osiągnięcie lepkości 50 puazów. Część roztworu, przed ogrzaniem go do temperatury 250°, traktuje się acetonem w dużym nadmiarze w celu wyekstrahowania nieprzereagowanego oleju lnianego. Po trzykrotnej ekstrakcji suszy się nierozpuszczalną pozostałość. Analiza wykazuje, że pozostałość ta składa się zasadniczo z niezmienionego „Diene 35 S”. Badania te prowadzi się metodą analizy w podczerwieni, oznaczania liczby jodowej oraz lepkości.

Produkt, otrzymany po 3,5 godzinach ogrzewania w temperaturze 250 °C, traktuje się w podobny sposób acetonem. Po sześciu oraz dwunastu ekstrakcjach acetonem nierozpuszczalna pozostałość nie jest podobna do pierwotnego polimeru. Stanowi ona substancję oleistą i jak wykazuje widmo w podczerwieni, jest to produkt reakcji oleju lnianego z polibutadienem.

Przykład II. 10 części polibutadienu „Diene 35 S” rozpuszcza się w 90 częściach surowego oleju lnianego o temperaturze 100 °C. Roztwór ogrzewa się w ciągu godziny do 250 °C i otrzymany produkt rozpuszcza w benzynie lakowej. Następnie dodaje się 0,5% ołowiowych i 0,05% suszek kobaltowych, w przeliczeniu na składniki nielotne i z roztworu sporządza warstewkę. W ciągu nocy wysycha ona tak, że w dotknięciu jest sucha oraz całkowicie czysta.

Przykład III. Powtarza się przykład II, stosując olej sojowy zamiast oleju lnianego. Otrzymuje się podobne wyniki.

Przykład IV. Powtarza się przykład II, utrzymując materiał w temperaturze 250 °C tak długo, aż lepkość w temperaturze 20 °C wynosi 1200 puazów. Trwa to 15 godzin. Otrzymuje się podobne wyniki.

Przykład V. 10 części polibutadienu „Diene 35 S” i 90 części oleju lnianego rozpuszcza się w 100 częściach benzyny lakowej, dodaje 1 część wodoronadtlenku kumenu i ogrzewa roztwór utrzymując go 10 godzin w temperaturze 150 °C. Po ostudzeniu dodaje się suszki jak w przykładzie II i roztwór rozlewa na szklanej płycie. Warstewka wysycha w ciągu nocy i jest całkowicie czysta.

Przykład VI. Podobne wyniki otrzymuje się powtarzając przykład II i zamiast „Diene 35 S” stosując niepełzną polibutadien o lepkości Mooney'a około 35 M L₄ w temperaturze 100 °C, znany pod marką „Diene 35 NF”.

Przykład VII. Powtarza się przykład II, stosując roztwór kopolimeru zawierającego 86% butadienu i 14% styrenu o lepkości istotnej w benzenie w temperaturze 20 °C równej 1,5. Otrzymuje się podobne wyniki.

Przykład VIII. Wyniki zasadniczo podobne do osiąganych przy postępowaniu opisanym w przykładzie VI uzyskuje się, stosując roztwór kopolimeru, zawierającego 99,95% butadienu i 0,05% dwuwinylobenzenu o lepkości istotnej w benzenie w temperaturze 20 °C równej 2,6.

Przykład IX. Powtarza się czynności opisane w przykładzie II, lecz zamiast polibutadienu „Diene 35 S” stosuje się dostępną w handlu emulsję niskocząsteczkowego, spolimeryzowanego kopolimeru sty-

renu z butadienem, znanego pod nazwą „Flosbrene LV” firmy American Synthetic Rubber Corporation. Otrzymuje się wyniki podobne do wyżej opisanych, jedynie warstewka schnie wolniej.

Przykład X. 10 części polibutadienu „Diene 35 S” rozpuszcza się w 90 częściach kwasu olejowego w temperaturze 100 °C. Roztwór ogrzewa się 6 godzin w temperaturze 250 °C i po ochłodzeniu wylewa mieszaninę do dużego nadmiaru acetonu. Kauczukowy kopolimer przeszczepiony oddziela się jako frakcję nierozpuszczalną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimeru szczepionego **znamienny tym**, że mieszaninę polimeru butadienu i nienasyconego oleju organicznego lub pochodnej tego oleju, z ewentualnym dodatkiem znanego katalizatora wolnorodnikowego, ogrzewa się w temperaturze 50—350 °C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

ogrzewanie prowadzi się w temperaturze 150—290 °C.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako nienasycony olej organiczny stosuje się olej roślinny.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako olej roślinny stosuje się olej lniany, sojowy, oliwkowy, palmowy, kukurydziany lub tungowy.
5. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako pochodną nienasyconego oleju organicznego stosuje się odwodniony olej rącznikowy.
6. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako nienasycony olej organiczny stosuje się olej z organizmów morskich.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako olej z organizmów morskich stosuje się tran lub olej wielorybi.
8. Odmiana sposobu według zastrz. 1—7, **znamienna tym**, że polimer butadienu i nienasycony olej organiczny, ewentualnie z dodatkiem katalizatora wolnorodnikowego, ogrzewa się w rozpuszczalniku.