



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.III.1965 (P 107 708)

Pierwszeństwo: 04.III.1964 Francja

Opublikowano: 10.VI.1968

396⁵ 23/00
Kl. 30-c-30-

MKP C 08 g 23/00

UKD

Twórca wynalazku: inż. Bernard Gourdon

Właściciel patentu: Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania siarkowych polimerów dienowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania siarkowych polimerów dienowych zawierających w cząsteczce grupy jednotiometylenowe.

Siarkę do tworzyw sztucznych wprowadza się rozmaitymi sposobami, najczęściej jednak niemożliwe jest dokonanie syntezy polimerów zawierających siarkę w określonej postaci, a zatem nie można ustalić budowy otrzymanych produktów, ani pozycji siarki w ich cząsteczkach.

Sposób według wynalazku umożliwia wprowadzanie do polimerów siarki w postaci ściśle określonej, a mianowicie w postaci grup $-\text{CH}_2\text{S}-$, przy czym ilość tych grup w makrocząsteczkach polimeru może być dowolnie regulowana, zwłaszcza w granicach 10—60% wagowych siarki.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu co najmniej jednego dienu z politioformaldehydem (politioeterem dwutiolowym) w obecności katalizatora polimeryzacji olefin lub dwuolefin, przy czym proces polikondensacji prowadzi się w emulsji. Jako politioformaldehyd stosuje się ciekły oligomer o wzorze $\text{HS}/\text{CH}_2\text{S}/\text{nH}$, w którym n oznacza liczbę 2—8, korzystnie 3—4.

Jako dien stosuje się butadien, pentadien, a zwłaszcza izopren, heksadien itp. sprzężony lub niesprzężony.

Produkty wytwarzane sposobem według wynalazku można również otrzymać przez zmieszanie powyższych politioeterów tiolowych z innymi sprzężonymi dwuolefinami na przykład z heksadienem

2

-1,3; heptadienem -1,3; oktadienem -1,3 i -3,5; metylo-6-heptadienem-1,3; dodekadienem-1,3 i -4,6; metylo-1-undekadienem-1,3; propylo-3-undekadienem-1,3; etylo-3-dekadienem-1,3; etylo-2-dekadienem-4,6; tetradekadienem-1,3; etylo-3-tetradekadienem-1,3; heptadekadienem-7,9; metylo-7-heptadekadienem-7,9; dokozaadienem-2,4.

Można również stosować niesprzężone dwuolefiny takie jak: heksadien-1,5; heptadien-1,5; oktadien-1,7; metylo-5-heptadien-1,5; metylo-2-oktadien-1,7; oktadien-1,6; etylo-8-dekadien-1,8; etylo-10-dodekadien-1,9; butylo-6-heksadekadien-2,10; dokozaadien-1,6 itd.

Reakcję polikondensacji prowadzi się w wodnej emulsji w obecności znanych składników stosowanych w tego typu polimeryzacji, takich jak emulgatory, środki zagęszczające jak alkohol poliwinylowy i sole mineralne, na przykład ortofosforan dwusodowy.

W sposobie według wynalazku stosuje się znane katalizatory typu rodnikowego, a zwłaszcza sole nadkwasów, nadtlutki, azobisalkilnitrile, oraz katalizatory typu utleniająco-redukcyjnego jak na przykład mieszaniny nadtlutków, siarczynu i soli żelazawej, które są szczególnie korzystne.

Polikondensację prowadzi się w temperaturze zwykle stosowanej w tego rodzaju procesach, a mianowicie w temperaturze 20—80°C, a zwłaszcza 40—60°C, w ciągu 10—40 godzin.

Podwyższenie temperatury prowadzi do zwiększenia

szenia zawartości siarki w otrzymanym produkcie; przedłużenie czasu ogrzewania prowadzi w tym samym kierunku.

Zawartość siarki w polimerze zależy również od typu użytego katalizatora i od ilości politioformaldehydu dodanego do dienów.

Przez regulowanie ilości politioformaldehydu uzyskuje się polimery o właściwościach różniących się mniej lub więcej wyraźnie od samych polidienów.

Według wynalazku stosuje się 0,1–10 moli politioformaldehydu na 1 mol dienu. Cenne produkty otrzymuje się stosując 0,5–2 moli ciekłego oligomeru politioformaldehydu na 1 mol dienu.

Otrzymaną emulsję lateksową koaguluje się przez dodanie ketonu, alkoholu lub innego środka koagulującego. Aceton w celu koagulacji — zastosowano w przykładach I i III, a alkohol metylowy w przykładzie V.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu. W przykładach tych opisano wytwarzanie produktów kauczukowatych drogą polikondensacji emulsyjnej w cylindrycznym emulgatorze z turbiną emulgującą i z systemem chłodniczym, umożliwiającym utrzymanie temperatury w żądanej wysokości.

Przykład I. Wychodzi się z mieszaniny o składzie: 400 g wody destylowanej, 40 g świeżo destylowanego izoprenu, 160 g ciekłego oligomeru politioformaldehydowego, zawierającego ogółem w swej cząsteczce 3,5 grupy CH_2S , 20 g oleinianu sodowego, 10 g alkoholu poliwinylowego, 10 g ortofosforanu dwusodowego.

Przez wymieszanie wyżej wymienionych składników powstaje stała emulsja, do której wprowadza się 5 g azobisisobutyronitrylu. Miesza się dalej i utrzymuje temperaturę 40°C. Następnie mieszaninę ochładza się i otrzymany lateks wlewa do naczynia z acetonem; na dnie naczynia zbiera się kauczukowata masa, którą przemywa się parokrotnie acetonem. Suchy produkt zawiera 30% wagowych siarki.

Przykład II. W sposób opisany w przykładzie I, prowadzi się polikondensację 80 g politioformaldehydu jedynie z 40 g izoprenu. Otrzymany produkt zawiera około 17% siarki.

Przykład III. Wychodzi się z mieszaniny o składzie: 500 g wody, 125 g oligomeru, 68 g izoprenu, 20 g oleinianu sodowego, 10 g alkoholu poliwinylowego, 10 g ortofosforanu dwusodowego.

Jako katalizatora używa się 5 g nadsiarczanu potasowego.

Po 22-godzinnej reakcji w temperaturze 55°C otrzymuje się przez koagulację lateksu w acetonie masę o wyglądzie kauczukowatym, zawierającą 37,25% siarki; temperatura mięknięcia 130°C, temperatura topnienia 190°C; rozkład rozpoczyna się w temperaturze 220°C.

Przykład IV. Wychodzi się z mieszaniny: 500 g wody, 68 g izoprenu, 125 g oligomeru, 20 g oleinianu sodowego, 20 g alkoholu poliwinylowego, 10 g ortofosforanu dwusodowego, 5 g nadsiarczanu potasowego, 5 g azobisisobutyronitrylu.

Po 21-godzinnej mieszaniu w temperaturze 55°C otrzymuje się przez koagulację w alkoholu mety-

lowym, produkt o wyglądzie kauczukowatym, zawierający 43% siarki, topiący się w temperaturze 150°C, o temperaturze mięknięcia 135°C; rozkład rozpoczyna się w temperaturze 200°C.

Przykład V. Mieszanina do polimeryzacji zawiera: 160 g izoprenu, 40 g oligomeru, 400 g wody, 5 g „Texaponu” (marka fabryczna) i katalizator o składzie: 2 g nadtlenku benzoilu, 2 g siarczynu sodowego, 0,5 g soli żelazawej. Reakcję prowadzi się w temperaturze 30°C przez 15 godzin.

Po koagulacji uzyskuje się masę o wyglądzie kauczukowatym, zawierającą 34% siarki.

Przykład VI. 500 g wody, 10 g oleinianu sodowego, 10 g alkoholu poliwinylowego, 5 g ortofosforanu dwusodowego, 68 g izoprenu, 97,5 g tego samego oligomeru tioformaldehydowego co i w przykładach poprzednich. Katalizator — nadsiarczan potasowy 5 g. Stosuje się tu 1 mol izoprenu na $\frac{1}{2}$ mola oligomeru. Po 20-godzinnej reakcji, otrzymuje się produkt, zawierający 8% siarki. Po 42-godzinnej reakcji w temperaturze 50°C produkt zawiera 17% siarki.

Przykład VII. Stosuje się ten sam sposób postępowania jak w przykładzie VI, z tym samym katalizatorem, ale na 1 mol izoprenu (45 g) użyto 1 mol oligomeru (130 g). Inne składniki bez zmian.

Po 26-godzinnej reakcji uzyskuje się polimer zawierający 31,6% siarki, który nie topi się wyraźnie, ale mięknie w temperaturze 110–120°C; rozkład rozpoczyna się w temperaturze 260°C.

Przykład VIII. Stosuje się te same warunki i stosunki ilościowe jak poprzednio, czas również 26 godzin. Jedynie temperatura wynosi 30°C. Uzyskuje się produkt zawierający jedynie 19% siarki.

Przykład IX. Zachowując warunki z przykładu VII, zmienia się stosunki ilościowe, a mianowicie stosuje się 1 mol izoprenu na 2 mole politioformaldehydu. Uzyskuje się tym razem produkt zawierający 33% siarki, po 26-godzinnej reakcji w temperaturze 50°C.

Przykład X. Katalizator z przykładu VII zastępuje się układem: 5 g nadsiarczanu potasowego i 5 g azobisisobutyronitrylu, przy zachowaniu stosunku 1 mol oligomeru tioformaldehydu na 1 mol izoprenu.

Po 26-godzinnej ogrzewaniu w temperaturze 50°C uzyskuje się produkt zawierający 42,5% siarki. Dodatek azobisisobutyronitrylu przyspiesza reakcję.

Przykład XI. Izopren z przykładu X zastępuje się butadienem-1,3 stosując 54 g tego dienu na 195 g politioformaldehydu ciekłego $\text{HS/CH}_2\text{S/nH}$, w którym średnia wartość n wynosi 3,5.

Po 24-godzinnej ogrzewaniu w temperaturze 50°C uzyskuje się polimer o zawartości siarki 39,6%.

Przykład XII. Przeprowadza się polimeryzację heksadienu-1,5 z politioeterem dwutiolowym w emulsji zawierającej: 500 g wody destylowanej, 82 g heksadienu-1,5, 172 g oligomeru politioformaldehydowego ciekłego (politioeterdwutiolowy) o wzorze $\text{HS/CH}_2\text{S/}_3\text{H}$, 10 g oleinianu sodowego, 5 g alkoholu poliwinylowego. Do tej stałej, dobrze mieszanej emulsji dodaje się 10 g azobisisobutyronitrylu, utrzymując jednocześnie temperaturę 55°C z dobrą

chłodnicą zwrotną. Następnie podnosi się temperaturę do 70°C i utrzymuje ją przez okres 15-godzin. W końcu tego okresu otrzymany lateks koaguluje się i utworzoną kauczukową masę myje i suszy. Zawiera ona 37% wagowych siarki.

Przykład XIII. Przygotowuje się emulsję analogiczną do emulsji z poprzedniego przykładu, z tym samym katalizatorem, ale z 68 g dwuwinylo-
metanu (pentadien-1,4) zamiast 82 g heksadienu-1,5. Po 20-godzinnym mieszaniu turbinowym w temperaturze 45°C i podwyższeniu pod koniec mieszania temperatury do 70—80°C, uzyskuje się przez koagulację w metanolu, kauczukową masę zawierającą 39,5% wagowych siarki.

Przykład XIV. Polimeryzację prowadzi się w emulsji analogicznej do emulsji z przykładu XIII, w której dwuwinylo-
metan zastąpiono 96 g dwumetylo-2,5-heksadienu-1,5. Po 20 godzinnym ogrzewaniu w temperaturze 70°C uzyskuje się przez koagulację w metanolu, masę zawierającą 34,2% wagowych siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarkowych polimerów dienowych, przez zmieszanie co najmniej jednego

dienu z politioformaldehydem (politioeterem dwutiolowym) w obecności katalizatora polimeryzacji olefin lub dwuolefin i pozostawienie tej mieszaniny do wytworzenia się polimeru, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w emulsji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 20°—80°C, korzystnie 40°—60°C.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator rodnikowy lub utleniająco-redukcyjny.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako dien stosuje się butadien, pentadien lub heksadien sprzężony lub niesprzężony.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako politioformaldehyd stosuje się ciekły oligomer zawierający 2—8 grup o wzorze CH_2S .
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się 0,1—10 moli korzystnie 0,5—2 moli politioformaldehydu na 1 mol dienu.
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że otrzymaną emulsję lateksową koaguluje się przez dodanie ketonu, alkoholu lub innego środka koagulującego.