

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 115555

Int. Cl. C 08 d 5/02

Kl. 39 c-25/05

Patentsøknad nr. 161 608 Inngitt 7. februar 1966

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. okt. 1968

Prioritet begjært fra: 12/2-65 og 21/1-66 Frankrike,
nr. 5370 og 46 686

Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, 16, Cours Albert - 1^{er}, Paris VIII^e, Frankrike.

Oppfinnere: Ingeniør Roland Cheritat, 1 bis, rue Louis Gourlet, Le Perreux, Seine, og
Ingeniør Jean-Claude Danjard, 18, rue St Nicolas, Paris 12^{ème}, Frankrike.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av epoxydert polybutadien.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av epoxydert polybutadien ved omsetning med monoperoxyfthalsyre. Fremgangsmåten utmerker seg særlig ved at den gir mulighet til direkte å fremskaffe den modifiserte polymer som et mikroflokkulerende bunnfall, som ved enkel filtrering kan skilles fra i form av et meget fint pulver.

Den kjemiske modifikasjon av polybutadien ved epoxydasjon har tidligere vært gjenstand for undersøkelser, og da basert på polybutadien med lav molekylvekt. Reaksjonen ble nesten alltid utført i oppløsning, slik som f. eks. beskrevet i D.A.S. nr. 1 111 399.

Det er også kjent at man kan epoxydere umettede makromolekylære stoffer i latexfase ved hjelp av monoperoxyfthalsyre. Således er i det franske patent nr. 1 383 947 gitt eksempler på slik epoxydasjon av naturgummi og polyklor-

propren. Det synes også å fremgå at man kan benytte polybutadien som grunnpolymer.

Også det britiske patent nr. 892 361 skal nevnes som foreslår som mulighet å anvende peroxyfthalsyre til epoxydasjon av forskjellige typer latex, men patentet gir intet eksempel på reaksjoner av denne art og anvender utelukkende peroxyeddiksyre.

Ved alle fremgangsmåter hvor grunnpolymeren foreligger i latexfase, forblir den modifiserte polymer i latexfase, eller mere sjeldent koagulerer den plutselig. I de fleste tilfeller må man derfor på et senere tidspunkt bringe den til koagulering hvis man ønsker å oppnå polymeren i tørr tilstand. For å fremme en riktig koagulering må man først behandle den med en stor mengde av et organisk ikke-oppløsende middel, slik som f. eks. aceton. Deretter vasker man den koagulererte masse under rinnende vann i en blandemaskin. På grunn av denne masses natur er det umu-

lig å oppnå en tilstrekkelig fjerning av forurensninger, og da særlig emulgeringsmidlene.

Fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse danner en vesentlig forenkling og gir også betydelige økonomiske besparelser. Man oppnår direkte en rekke tørre elastiske og ikke-elastiske produkter som i alminnelighet fremkommer i form av fint pulver. Disse produkter består av epoxydert polybutadien med høy molekylvekt, og har en modifikasjonsgrad som kan variere fra 10 til 100 %. De fremstilte polymerer kan underkastes kryssbinding ved hjelp av de vanlige vulkaniseringsmidler for polybutadien eller av reaksjonsmidlene for epoxybroen.

Epoxydasjonsmetoden karakteriseres ved en meget fleksibel anvendelsesmåte som åpner mulighet for å variere modifikasjonsgraden for polybutadien. Denne modifikasjonsgrad er desto større jo større forholdet monoperoxyfthalsyre til polybutadien er. Det blir da mulig når man på forhånd fastsetter en verdi for dette forhold, å fremstille en polymer som har en bestemt modifikasjonsgrad og følgelig holder bestemte spesifikasjoner.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skiller seg fra de tidligere anvendte metoder særlig ved at man oppnår den modifiserte polymer i form av mikroflokkulerende bunnfall, dvs. en spredning av ytterst små partikler som bare behøver å underkastes filtrering etter at man ved hjelp av en base har løst opp den fthalsyre som har dannet seg, og deretter vaske med vann på en meget enkel måte og meget effektiv måte. Deretter tørker man, og den modifiserte polymer fremtrer vanligvis i form av et pulver. For å oppnå denne mikroflokkulering, og dermed den epoxyderte polymer i form av mikroflokkulerende bunnfall som danner et vesentlig trekk ved oppfinnelsen, må man følge nedenfor angitte fremgangsmåte:

1) Stabilisering av det gummilignende polybutadien, i latexfase ved hjelp av en oppløsning av en ikke-ionisk såpe, for å unngå koagulering på grunn av persyre. Mengden av den ikke-ioniske såpe i oppløsningen må være slik at såpen foreligger i en mengde på 2—10 % av tørretraktet i latexen, beregnet på vekten. Den foretrukne mengde er 5 %.

Som såpe kan man f. eks. velge ethylenpolyoxyder eller glykolpolyestere av fettalkoholer.

2) Fortynning av latexen, hvis nødvendig, inntil tørrstoffinnholdet er 10 % eller høyere, men helst mellom 10 og 15 %.

3) Dråpevis tilsetning under konstant omrøring av en bestemt mengde oppløsning på 10—15 % monoperoxyfthalsyre, idet foretrukne konsentrasjon er 10—11 %.

4) Nøytralisering av den dannede fthalsyre, hvorefter man filtrerer, vasker og tørker.

De angitte betingelser bør helst følges meget nøyaktig hvis man vil oppnå den modifiserte polymer i form av mikroflokkulerende bunnfall. For å oppnå denne polymer i form av mikroflokkulerende bunnfall må man nemlig utelukkende benytte monoperoxyfthalsyre eller dennes derivater. De andre anvendelige persyrer, som f. eks. peroxyeddiksyre, fører ikke til noen mikroflokkulering selv om de øvrige betingelser blir fulgt.

Dessuten har monoperoxyfthalsyre den fordel i forhold til de vanlige persyrer at den går over til fthalsyre som faller ut. Det er nemlig slik at persyrene spalter seg under epoxydasjonen og gir den tilsvarende syre, som da virker som katalysator. Ethylenoxydbroene i den vandige oppløsning åpnes da til hydroxybindinger, hvorved en for stor og uønsket mengde av hydroxyestere eller glykoler kan oppstå. Dette skjer i langt mindre grad med monoperoxyfthalsyren som går over til fthalsyre som er uoppløselig i vann og derfor faller ut og skiller seg fra reaksjonsmiljøet. Når epoxydasjonen er avsluttet, nøytraliseres fthalsyren med en base, f. eks. soda, slik at den løser seg opp. På filteret har man da kun den modifiserte polymer.

Man må også påse at mengden av ikke-ionisk såpe ikke blir mindre enn 2 % av tørrstoffinnholdet i latexen, fordi latexen ellers plutselig ville koagulere. Med en mengde større enn 10 % vil man kunne utføre fremgangsmåten, men i så tilfelle ville dette være uheldig økonomisk sett.

På den annen side er det påkrevet at latexens tørrstoffinnhold minst er 10 %. Under 10 % oppnår man ikke mikroflokkulering og polymeren forblir i form av latex. Over 15—20 % opptrer en grovere flokkulering og de polymerpartikler som oppstår i spredningen blir større og stadig vanskeligere å vaske. Jo høyere forholdet blir, jo mere ligner disse partikler en koagulert masse. Dessuten blir epoxydasjonen mindre ettersom partiklene er større, fordi reaksjonen blir mere ufullstendig i agglomeratens kjerner. Selv om oppfinnelsen kan anvendes med meget høyere konsentrasjoner, bør man derfor ikke gå ut fra latex som inneholder mere enn 20 % tørrstoff.

Videre må konsentrasjonen for peroxyfthalsyreoppløsningen som tilsettes dråpevis være lik eller større enn 10 %. Under denne konsentrasjon vil polymeren forbli i form av latex med mindre man ønsker meget høye epoxydasjonsforhold. Oppad er begrensningen 15 % på grunn av denne persyres oppløselighet i vann.

Som utgangspolymeren anvendes polybutadien, og særlig den som har en molekylvekt mellom 100 000 og 400 000. Man kan f. eks. anvende en polybutadien som er fremstilt ved kald emulsjonspolymerisering. Når polybutadienet tas direkte ut fra fremstillingen foreligger den i latexfase og inneholder 15—30 % tørrstoff. I de fleste tilfeller må man derfor fortynne den. I alminnelighet gjør man dette etter tilsetning av såpen. Man kan imidlertid fortynne før eller etter såpetilsetningen.

Den polybutadien som anvendes i etterfølgende eksempler har en molekylvekt på ca. 300 000. Analysen viser ca. 85 % 1—4 bindinger (70 % trans og 15 % cis og 15 % 1—2 bindinger. Bromtallet angir ca. 0,95 dobbeltbindinger for 4 carbonatomer. Som allerede anført kan man epoxydere polybutadiener av forskjellige strukturer hvor man blant annet har et større antall cis-bindinger.

Den anvendte monoperoxyfthalsyre er teknisk peroxyfthalsyre slik som den oppnås ved fremstilling uten rensning. Den inneholder ca.

60 % rent produkt, 30 % natriumsulfat og 10 % fthalsyre.

Den tekniske persyre løses opp i vann og den uoppløselige fthalsyre skilles fra ved filtrering. Det natriumsulfat som blir igjen sammen med persyren hindrer ikke epoxydasjonreaksjonen, og det er ikke nødvendig å rense syren ytterligere. Det er derfor mulig å utføre syntesen av mono-peroxyfthalsyren ved den klassiske metode i alkalisk vandig miljø, og avslutte syntesen når man oppnår en vandig oppløsning av persyre som da direkte får reagere med den umettede polymer, dvs. uten ekstrahering, tørking eller rensning av persyren.

Reaksjonstemperaturen er fortrinnsvis romtemperatur, også av økonomiske grunner. Imidlertid kan man aktivere reaksjonen ved å bruke temperatur på 60° C eller mere, eller man kan sinke reaksjonen ved å anvende temperaturer på 5° C eller mindre.

Reaksjonsforløpet justeres ved dosering av den mengde persyre som spaltes i løpet av behandlingen, og ved å bestemme ethylenoxydbroene og det totale oxygen i den tørre epoxyderte polymer.

Persyremengden bestemmes ved jodtitrering. Ethylenoxydbroene bestemmes ved fortynning og ved å la polymeren esse i pyridinhydroklorid for så å bestemme saltsyreoverskuddet.

Det totale oxygen bestemmes etter den såkalte Jouan-universalskala etter UNTERZAUCHER-metoden. Disse analyser viser at $\frac{2}{3}$ av dobbeltbindingene for en fastsatt modifikasjonsgrad i alminnelighet omdannes til ethylenoxydbroer, og resten forblir i form av hydroxyl og estere. Reaksjonsutbyttet uttrykt i global modifikasjonsgrad er tilnærmet 100 %.

De fremstilte produkter viser forskjellige fysikalske egenskaper fra elastomerer til harpikser, med mellomstadier som semi-elastomerer og semi-harpikser. De epoxyderte polymerer ifølge oppfinnelsen er termoherdende i nærvær av bi- eller polyfunksjonelle midler, og har den fordel at de forener de epoxyderte harpiksers spesielle egenskaper med gummiens.

Produktene oppnås i form av mikroflokkuierende bunnfall. Man har tidligere ikke oppnådd epoxyderte gummilignende polymerer i denne form.

Det har hittil ikke vært mulig å fremstille liknende epoxyderte polymerer i fin pulverform. Tidligere ble slike polymerer fremstilt ved en malings- eller knusebehandling og forble meget grovt.

De modifiserte polymerer kan, alt etter epoxydasjonsgraden, anvendes som harpikser eller elastomerer. Som elastomerer kan de anvendes hvor det kreves motstand mot bøyningkrefter ved relativt lave temperaturer, eller hvor man ønsker en god klebeevne til tre eller metall.

De følgende eksempler vil ytterligere illustrere oppfinnelsen.

Eksempel 1:

Fremstilling av en epoxydert polybutadien med en modifikasjonsgrad på 15 % av de opprinnelige dobbeltbindinger.

Man stabiliserer latexen med 10 % av en 20 % oppløsning av en ikke-ionisk såpe (f. eks. EMULPHOR 0), og man fortynner den til et tørrstoffinnhold på ca. 10 %.

Til 100 ml av denne stabiliserte og fortynnede latex tilsetter man dråpevis, i løpet av ca. 1 time og under stadig omrøring, 50 ml av en peroxyfthalsyreoppløsning inneholdende 10 % rent produkt. Denne oppløsning, hvis gehalt kontrolleres ved jodtitrering før hver reaksjonsserie, fremstilles ved å løse opp 20 gram teknisk produkt i 100 gram vann og filtrering etter at oppløsningen er rørt om i noen minutter.

Reaksjonen fortsetter i 5 timer etter at reaksjonsmidlet er tilsatt ved romtemperatur og under stadig omrøring. Under disse betingelser kan noen vesentlig temperaturøkning ikke iakttas.

Etter en stund inntreffer en meget fin flokkulering i latexen. Denne flokkulering er vesentlig fordi den gir mulighet til å samle den epoxyderte polybutadien ved enkel filtrering etter at man har nøytralisert den fthalsyre som har dannet seg ved spaltningen av peroxyfthalsyren. Hvis flokkuleringen er for grov, gir det seg utslag på epoxydasjonen. Det er derfor vesentlig at man følger de ovenfor angitte fortynningsbetingelser.

Nøytraliseringen skjer ved hjelp av soda som tilsettes i et mindre overskudd, dvs. i nærværende tilfelle 30 ml 10 % soda.

Den epoxyderte polymer vaskes med vann på filteret inntil den er nøytral, og deretter tørkes den i et ventilert varmeskap i 48 timer ved 40° C.

Analysen av det epoxyderte oxygen og det totale oxygen viser at av de 15 dobbeltbindinger (pr. 100) hvis modifikasjon var forutsatt, har 10 virkelig endret seg til ethylenoxydbroer, mens de 5 øvrige må ha gitt hydroxyl og muligens estere.

Den epoxyderte polymer er en lyst farget elastomer som kan behandles i en blandemaskin for gummi. Den kan vulkaniseres med bifunksjonelle midler som virker på epoxygruppene, og det vulkaniserte produkt forblir fullstendig elastisk.

Eksempel 2:

Fremstilling av en epoxydert polybutadien med en modifikasjonsgrad på 45 % av de opprinnelige dobbeltbindinger.

Fremgangsmåten er generelt den samme som angitt i eksempel 1, men for 100 ml 10 % latex anvender man 150 ml 10 % persyre, og man nøytraliserer etter avsluttet reaksjon med 90 ml 10 % soda.

Det oppnådde produkt er et lyst pulver som er adskillig hårdere enn det fra eksempel 1, men fremdeles med elastiske egenskaper.

Eksempel 3:

Fremstilling av en epoxydert polybutadien med en modifikasjonsgrad på 75 % av de opprinnelige dobbeltbindinger.

Fremgangsmåten er som angitt i eksempel 1, men for 100 ml 10 % latex anvendes 250 ml 10 % persyre, og man nøytraliserer med 150 ml 10 % soda.

Produktet er et lyst, hardt pulver som ser ut som en harpiks.

Av det foranstående fremgår at ved en modifikasjonsgrad under ca. 25 % forblir elastisitetsegenskapene hos den opprinnelige polybutadien praktisk talt uforandret. Produktene kan blant annet bearbeides i blandemaskiner for gummi. Hvis modifikasjonsgraden ligger mellom ca. 25 og 50 % får man harpikslignende pulvere som dog beholder en viss elastisitet. Er modifikasjonen over 50 % blir pulveret adskillig hårdere, og kan blant annet støpes.

Alle de fremstilte produkter kan underkastes kryssbinding i varm tilstand ved hjelp av de midler man vanligvis anvender for termoherdende epoxyharpikser.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av epoxydert polybutadien i form av mikroflokkulerende bunnfall som deretter oppnås i form av fint

pulver etter nøytralisering, vaskning og filtrering, karakterisert ved at en latex av polybutadien som inneholder minst 10 % tørrstoff, og som er stabilisert med en ikke-ionisk såpe i en mengde på 2—10 % av tørrstoffets vekt, tilsettes dråpevis og under konstant omrøring til en 10—15 % vandig oppløsning av monoperoxyfthalsyre.

2. Fremgangsmåte etter krav 1, karakterisert ved at den ikke-ioniske såpe anvendes i en mengde på 5 vektsprosent av latexens tørrstoffinnhold.

3. Fremgangsmåte etter krav 1 og 2, karakterisert ved at der anvendes en latex med tørrstoffinnhold mellom 10 og 15 %.

4. Fremgangsmåte etter krav 1—3, karakterisert ved at peroxyfthalsyren anvendes i en konsentrasjon på 10—11 %.

Anførte publikasjoner:

— — —