DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 253 627 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 08 F 8/08
C 08 C 19/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 296 269 1 (22) 14.11.86 (44) 27.01.88

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD
(72) Heublein, Günter, Prof. Dr.; Hortschansky, Peter; Täger, Frank, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Polybutadienepoxiden

(55) Polybutadienepoxide, 1,4-Mikrostrukturanteil, 1,4 in situ Epoxidierung, H_2O_2, Carbonsäuren, Persäuren, Peressigsäure, Klebstoff-Füll- und Beschichtungssektor

(57) Zur nebenproduktfreien Herstellung von Polybutadienepoxiden mit vollständig funktionalisiertem 1,4-Mikrostrukturanteil werden Polybutadiene mit „in situ" aus H_2O_2 und aliphatischen Carbonsäuren erzeugten organischen Persäuren oder Peressigsäure epoxidiert. Die epoxidierten Produkte können in den bekannten typischen Anwendungsbereichen (Kleb- und Beschichtungssektor) sowie im Füllstoffsektor eingesetzt werden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Polybutadienepoxiden mit vollständig epoxidiertem 1,4-Mikrostrukturanteil unter Ausschluß von Nebenreaktionen, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Polybutadiene durch Umsetzung mit „in situ" aus H_2O_2 und aliphatischen Carbonsäuren erzeugten organischen Persäuren oder Peressigsäure in Gegenwart eines Lösungsmittels oder -gemisches in epoxidfunktionalisierte Polybutadiene überführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß Polybutadiene mit einem Gehalt an 1,4-Strukturen von 27–60 Mol.-% „in situ" mit H_2O_2/Ameisensäure oder H_2O_2/Essigsäure epoxidiert werden, wobei H_2O_2 in einer Menge von 1,00 Mol pro Mol Carbonsäure und in einer Menge von 1,00 Mol bis 1,50 Mol pro Mol Mol Doppelbindung in einer Menge von 1,00 Mol bis 1,50 Mol pro Mol Doppelbindung in einer Konzentration von 30 bis 40 % zum Einsatz kommt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß Polybutadiene mit einem Gehalt an 1,4-Strukturen von 60–98 Mol-% mit Peressigsäure epoxidiert werden, wobei die Peressigsäure in einer Menge von 1,00 bis 1,50 Mol pro Mol Doppelbindung und in einer Konzentration von 5 bis 25 % eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen aber auch aromatische und cycloaliphatische Solventien bzw. deren Gemische eingesetzt werden und die Umsetzung bei einer Temperatur von 40–50 °C vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß dem Epoxidierungegemisch ein Puffer, insbesondere $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ in einer Menge von 0,2 bis 0,4 Mol pro Mol Persäure zugesetzt wird und die organische Phase bei der Aufarbeitung mittels eines Na_2CO_3/Na_2SO_4-Gemisches getrocknet und entsäuert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybutadienepoxiden auf Basis von Polybutadienen unterschiedlicher Mikrostruktur.
Die erfindungsgemäß hergestellten Polybutadienepoxide können im Kleb-, Füllungs- und Beschichtungssektor und für zahlreiche Spezialapplikationen in Medizin, Mikroelektronik und Biotechnologie eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Überführung von olefinisch ungesättigten Verbindungen in die entsprechenden Epoxide durch Umsetzung mit Percarbonsäuren sind seit längerem bekannt.
So wurden durch Epoxidierung von Polybutadien und Polyisopren mit Perbenzoesäure (DE-AS 1038283), Peressigsäure (US-PS 3130207), Monoperphthalsäure (DE-AS 1111399; DE-OS 2542709), Percyclohexancarbonsäure (BE-PS 585341) u. a. funktionalisierte Polydiene hergestellt, welche zur Herstellung von Alkydharzen (US-PS 2893885) und Schmiermittelzusätzen (DE-OS 2554093) verwendet werden. Die der Epoxidierung vorausgehende Synthese der Percarbonsäuren entfällt, wenn sie „in situ" im Reaktionsgemisch aus H_2O_2 und der entsprechenden Carbonsäure erzeugt werden. Derartige Verfahren zur Epoxidierung von Dienpolymerisaten wurden in US-PS 2946756 bzw. US-PS 2959531 beschrieben, wobei meist in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern als Katalysatoren gearbeitet wird.
Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß das jeweils verwendete Epoxidierungsreagenz wenig oder nicht selektiv oxidierend auf die verschiedenartigen Mikrostrukturanteile (cis-1,4; trans-1,4 und 1,2) wirkt.
Weiterhin können bei den beschriebenen Epoxidierungsmethoden Nebenreaktionen durch saure Öffnung von Oxiranringen in der Polymerkette nicht ausgeschlossen werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur gesteuerten Herstellung von Polybutadienepoxiden mit vollständig epoxidiertem 1,4-Mikrostrukturanteil unter Ausschluß von Nebenreaktionen infolge Öffnung von Oxiranringen in der Polymerkette.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren z ur Herstellung von Polybutadienepoxiden zu entwickeln, wobei auf Reaktionsprodukte orientiert wird, die bei vollständig epoxidiertem 1,4-Mikrostrukturanteil nebenproduktfrei anfallen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Polybutadiene mit unterschiedlichem Gehalt an 1,4-Strukturanteilen und unterschiedlichen mittleren Molmassen durch Umsetzung mit „in situ" aus H_2O_2 und Ameisensäure bzw. Essigsäure erzeugten Persäuren oder durch Umsetzung mit Peressigsäure in Gegenwart eines Lösungsmittels in Polyepoxide mit vollständig funktionalisierten 1,4-Mikrostrukturanteil überführt werden. Erfindungsgemäß variiert der Gehalt an 1,4-Strukturen in den verwendeten Polybutadienen zwischen 27 und 98 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Ausgangsdoppelbindungen. Die „in situ"-Epoxidierung von Polybutadienen mit relativ geringem Gehalt an 1,4-Strukturen (27–60 Mol-%) führt zu Produkten mit vollständig und nebenproduktfrei epoxidiertem 1,4-Anteil. Dagegen wird der 1,4-Mikrostrukturanteil in Polybutadienen mit einem hohen Gehalt an 1,4-Strukturen (> 60 Mol-%) durch diese Verfahrensweise nicht mehr vollständig epoxidiert.
Erfindungsgemäß wird für solche Polymere ein technisches Gemisch aus Peressigsäure, Essigsäure, H_2O_2 und Wasser als Epoxidierungsmittel zum Einsatz gebracht.
Erfindungsgemäß wird H_2O_2 im Falle der „in situ"-Epoxidierung in einer Menge von 1,00 bis 1,50 Mol pro Mol Polydiendoppelbindungen und in einer Konzentration von vorzugsweise 30 bis 40% eingesetzt.
Als Carbonsäuren werden Ameisensäure und Essigsäure in einer Menge von 1,00 bis 1,50 Mol pro Mol Polydiendoppelbindungen und in einer Konzentration von 85–100% verwendet.
Erfindungsgemäß werden Polybutadiene mit hohem Gehalt an 1,4-Strukturen mit Peressigsäure epoxidiert, wobei die Peressigsäure in einer Menge von 1,00 bis 1,50 Mol pro Mol Doppelbindungen und in einer Konzentration von 5 bis 25% eingesetzt wird.
Dem Epoxidierungsgemisch wird erfindungsgemäß ein Puffer zugesetzt, wobei insbesondere $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ in einer Menge von 0,2 bis 0,4 Mol pro Mol Peressigsäure verwendet wird. Die Epoxidierung wird in einem Lösungsmittel durchgeführt. Besonders geeignet sind chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen wie $CHCl_3$, aber auch aromatische oder cycloaliphatische Solventien, in denen sich die Polybutadiene lösen. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die Konzentration der Lösung liegt zwischen 100 und 400 g $\cdot$ l^{-1}.
Erfindungsgemäß wird Polybutadien in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Bei einer bevorzugten Temperatur von 40 bis 50°C wird zu dieser Lösung unter Rühren das jeweilige Epoxidierungsmittel (mit darin gelöstem Puffer) zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 bis 4 h gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und anschließend mittels Absaugen durch eine mit einem Gemisch von Na_2CO_3 und Na_2SO_4 gefüllte G4-Fritte getrocknet und entsäuert. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Die erhaltenen klaren Polyepoxide sind verträglich mit anderen Kohlenwasserstoffen und zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität bei gleichzeitig guter Lagerstabilität aus.
Sie können in der bekannten Weise durch Ringöffnungsreaktionen weiter modifiziert werden und sind in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen einsetzbar.
Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern.

Beispiel 1
Bei einer Temperatur von 50°C werden in einem temperierbaren Rührkolben 54,1 g eines Polybutadiens mit 27 Mol-% 1,4-Strukturen und einer mittleren Molmasse von $\bar{M}_n$ = 5600 (BUNA-Plastikator 32–80) in 216,4 g $CHCl_3$ gelöst und zusammen mit 54,1 g (1,0 Mol pro Doppelbindung) 85%iger Ameisensäure vorgelegt. Unter langsamen Rühren werden im Verlauf von 1 h 113,4 g (1,0 Mol pro Doppelbindung) 30%iges H_2O_2 gleichmäßig eindosiert. Nach beendeter Dosierung wird der Ansatz noch 3 h bei 50°C gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt und durch eine mit Na_2CO_3 und Na_2SO_4 gefüllte G4-Fritte gesaugt. Nach Vakuumtrocknung und Titration mit HBr/Eisessig wird ein Produkt mit 27,48% epoxidierten Doppelbindungen und mit einem Oxiransauerstoffgehalt von 7,35% erhalten.

Beispiel 2
30 g eines Polybutadiens mit 80 Mol-% 1,4-Strukturen und einer mittleren Molmasse von $\bar{M}_n$ = 5000 (anionisch mit n-Butyllithium in Toluen polymerisiert) werden in 70 g $CHCl_3$ vorgelegt. Zu dieser Lösung wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 22,6 g $NaOOCCH_3 \cdot 3H_2O$ in 632,9 g 8%iger Peressigsäure unter ständigem Rühren bei einer Temperatur von 45–50°C zugetropft. Anschließend wird noch 4 h bei 45°C gerührt. Die organische Phase wird nach der Isolierung analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Das Produkt enthält bei 80% epoxidierten Doppelbindungen 19,50 Ma.-% Oxiransauerstoff.

Beispiel 3
54 g eines Polybutadiens mit 98 Mol-% 1,4-Strukturanteil (Polyöl-HÜLS, $\bar{M}_n$ = 1800 g $\cdot$ mol^{-1}) werden in 162 g $CHCl_3$ gelöst und auf 40°C temperiert. Hierzu wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 37,2 g Natriumacetat $\times$ $3H_2O$ in 1140 g 8%iger Peressigsäure unter ständigem Rühren zugetropft. Dabei ist die Temperatur unter 45°C zu halten.
Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 4 h bei 40–45°C gerührt. Nach erfolgter Abtrennung der organischen Phase wird diese entsprechend Beispiel 1 aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt zeigt vollständigen Doppelbindungsumsatz und einen Oxiransauerstoffgehalt von 22,26%.