



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57774

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VIII.1965 (P 110 491)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.IX.1969

396³,5/04
Kl. ~~39 b, 3~~

MKP C 08 c

C08d, 5/04
UKD

Twórca wynalazku: dr inż. Ryszard Tadeusz Sikorski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania chlorowanych kopolimerów butadienowo-styrenowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania chlorowanych kopolimerów butadienowo-styrenowych.

Kopolimery butadienu ze styrenem, zwane „Buna-S”, posiadają w części butadienowej meru wiązania podwójne, które przy bezpośrednim wykorzystaniu tych kopolimerów są przyczyną stosunkowo szybkiego starzenia się takich wyrobów na drodze autooksydacji. Do wielu celów, jak na przykład w lakiernictwie, Buna-S ma także ograniczone zastosowanie, spowodowane głównie małą rozpuszczalnością w typowych rozpuszczalnikach, dużą lepkością roztworów, a również złą przyczepnością do wielu typów podłoża.

Chlorowanie Buni-S pozwala nie tylko na wyeliminowanie powyższych wad, ale również stwarza możliwość nadania kopolimerowi nowych i cennych właściwości. Zablockowanie wiązań podwójnych w Buni-S przy pomocy atomów chloru w znacznym stopniu zmniejsza szybkość starzenia kopolimeru przez samoutlenianie, nadaje mu dobrą rozpuszczalność w licznych rozpuszczalnikach organicznych, jak na przykład w czterochloroku węgla, ksylenie i innych, w których roztwory chlorowanej Buni-S są nawet 100-krotnie mniej lepkie od identycznych roztworów Buni-S przed chlorowaniem. Powłoki otrzymane z chlorowanych kopolimerów butadienowo-styrenowych posiadają cenne właściwości ochronne, jak odporność na działanie czynników atmosferycznych, chemicznych, w czym

2

nie ustępują powszechnie znanym powłokom z chlorowanego kauczuku naturalnego.

Chlorowanie prowadzi się różnymi sposobami, z których najważniejsze polegają na przepuszczaniu przez chlorowany roztwór chloru gazowego, przy ogrzewaniu mieszaniny do podwyższonej temperatury i często w obecności katalizatora lub inicjatora.

Chlorowanie kopolimerów butadienu ze styrenem jest procesem trudnym do opanowania, gdyż kopolimery te wykazują bardzo dużą skłonność do usieciowywania się w trakcie procesu chlorowania. Usieciowane produkty nie mogą być następnie przetwarzane i posiadają jedynie ograniczone zastosowanie.

Sposób chlorowania kopolimerów butadienu ze styrenem według wynalazku wad tych nie posiada, tak że produkty chlorowania są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych, mieszają się z licznymi innymi polimerami i plastyfikatorami oraz są topliwe.

Sposób chlorowania według wynalazku uwzględnia stwierdzone zależności skłonności chlorowanego kopolimeru do żelowania i usieciowywania, od temperatury, stopnia polimeryzacji, stosunku molowego poszczególnych składników kopolimeru, oraz zawartości układów 1, 2-butadienowych w kopolimerze. Nieżelowane produkty chlorowania kopolimerów ze styrenem otrzymuje się albo rozpoczynając chlorowanie w temperaturze poko-

jowej i w miarę zwiększania się zawartości chloru w kopolimerze, podnosząc ją do około 60–70°C, albo chlorując od początku w temperaturze około 60°C i w krótszym czasie, w przypadku użycia do chlorowania kopolimerów o ciężarze cząsteczkowym niższym od około 10 000, albo o zawartości co najmniej 5% układów 1, 2-butadienu, obok układów 1, 1-butadienu w kopolimerze, względnie używając kopolimerów zawierających powyżej 30% styrenu. Otrzymuje się tą drogą liczne produkty chlorowania kopolimerów butadienu ze styrenem, w zależności od użycia wyjściowego kopolimeru, oraz stopnia przereagowania z czynnikiem chlorującym. Produkty te są niepalne, względnie co najmniej samogasnące, rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, mieszają się z plastifikatorami jak na przykład z ftalanem trójkresylowym i w zależności od ilości styrenu są bardziej lub mniej twarde i elastyczne. We wszystkich przypadkach najlepsze rezultaty uzyskuje się przy całkowitym zablokowaniu wiązań podwójnych w kopolimerze. Produkty takie zawierają tym więcej chloru im więcej w nich znajduje się butadienu i tak na przykład przy zawartości 20% butadienu produkt taki zawiera około 13% chloru, a przy zawartości 70% butadienu — około 40% chloru.

Chlorowanie prowadzi się licznymi środkami chlorującymi, a zwłaszcza chlorkiem siarczyny. Chlorowaniu poddaje się około 1%-owy roztwór kopolimeru w benzenie. Chlorowanie prowadzi się w ten sposób, że do roztworu kopolimeru dodaje się 4-krotnie molowy nadmiar środka chlorującego, zwłaszcza chlorku siarczyny, w stosunku do reagującej ilości kopolimeru, w przeliczeniu na ilość występujących w nim wiązań podwójnych. Mieszaninę pozostawia się następnie w temperaturze pokojowej w ciągu 21 do 200 godzin, przy ciągłym intensywnym mieszanii. Dalszą reakcję prowadzi się w temperaturze stopniowo podwyższanej do około 65°C, początkowo w 30°C w ciągu około 50 godzin, a następnie w tym samym czasie kolejno w 40°C, 50°C i 60°C. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny oddestylowuje się nieprzereagowany chlorek siarczyny, a na roztwór działa się parą wodną, w wyniku czego wydziela się chlorowany kopolimer. Produkt wymywa się wodą i suszy do stałego ciężaru.

Odmiana sposobu chlorowania dotyczy kopolimerów o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od 10 tysięcy lub kopolimerów o zawartości styrenu większej od 30% lub kopolimerów, w których obok układów 1, 4-butadienu występuje co najmniej 5% układów 1, 2-butadienu. Takie kopolimery są znacznie mniej podatne na reakcje usieciowania w trakcie chlorowania i z tego powodu chlorowanie prowadzi się od początku w stosunkowo wysokiej temperaturze, wynoszącej około 60°C, przez co uzyskuje się końcowe produkty w znacznie krótszym czasie od 4 do 12 godzin, w zależności od typu użytego kopolimeru. Oczywiście czas reagowania zależy również od wielkości szarży i w miarę jej zwiększania, odpowiednio się wydłuża.

Przykład I.

1,0 g kopolimeru butadienu ze styrenem o zawartości około 70% butadienu, tnie się w paski o wymiarach 1×5×20 mm, zalewa 100 g benzenu i pozostawia w zamkniętym naczyniu na około 24 godziny do rozpuszczenia. Następnie otrzymany roztwór kopolimeru, o stosunkowo bardzo dużej lepkości, przelewa się do kolby pojemności ½ l, dolewa 200 g chlorku siarczyny i miesza się pod chłodnicą zwrotną przez około 100 godzin. Następnie prowadzi się reakcję przez 50 godzin w temperaturze 30°C, a potem w tych samych czasach kolejno w temperaturach 40°, 50°, i 60°C. Następnie oddestylowuje się z mieszaniny poreakcyjnej nieprzereagowany chlorek siarczyny, a roztwór chlorowanego kopolimeru wylewa się na strumień pary wodnej. W wyniku tego następuje wytrącanie się z roztworu stałego osadu, którym jest chlorowany kopolimer butadienu ze styrenem. Proszek przemyna się wodą do całkowitego usunięcia resztek chlorku siarczyny i produktów jego rozkładu lub przereagowania. Czysty polimer suszy się do stałego ciężaru. Otrzymany chlorowany kopolimer butadienu ze styrenem jest białym proszkiem, zawierającym około 40% chloru.

Przykład II.

10 g kopolimeru butadienu ze styrenem o ciężarze cząsteczkowym około 4000 i zawartości 45% układów 1, 2-butadienowych, rozpuszcza się przez około 24 godziny w 100 g benzenu i następnie umieszcza w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz. Następnie ogrzewa się kolbę z roztworem na łaźni wodnej do temperatury 65°C i wkrapla się 200 g chlorku siarczyny, w czasie 4 godzin. Potem prowadzi się reakcję w wymienionych warunkach przez dalsze 6 godzin. Otrzymany roztwór oczyszcza się od nieprzereagowanego chlorku siarczyny drogą destylacji. Następnie roztwór wylewa się na powierzchnię wrzącej wody i stopniowo odbiera wytrącony chlorowany kopolimer. Produkt przemyna się wodą aż do zaniku reakcji na chlorki i reszty siarczynowe oraz siarczanowe po czym suszy się do stałego ciężaru. Otrzymuje się produkt w postaci białych płatków, o zawartości 35–39% chloru. W podobny sposób otrzymuje się chlorowane kopolimery butadienu ze styrenem o większej niż 30% zawartości styrenu w kopolimerze.

Zastrzeżenie patentowe

1) Sposób otrzymywania chlorowanych kopolimerów butadienowo-styrenowych, **znamienny tym**, że około 1%-owy roztwór kopolimeru butadienowo-styrenowego w rozpuszczalniku takim jak benzen, traktuje się około 4-krotnie molowym nadmiarem środka chlorującego, zwłaszcza chlorkiem siarczyny, w stosunku do ilości wiązań podwójnych kopolimeru i pozostawia mieszaninę początkowo w temperaturze pokojowej w ciągu 21 do 200 godzin, przy ustawicznym i intensywnym mieszanii pod chłodnicą zwrotną, a następnie reakcję chlorowania prowadzi się w stopniowo podwyższanej aż do około 65°C temperaturze, najpierw w 30°

w ciągu 1 do 50 godzin, a następnie w tym samym czasie kolejno w 40°, 50° i 60°C, po czym oddestylowuje się z mieszaniny nieprzereagowany chlorek siarczyny, a produkt reakcji wydziela się z roztworu jednym ze znanych sposobów, jak na przykład działając strumieniem pary wodnej, następnie wymywa wodę i suszy.

2) Odmiana sposobu chlorowania według zastrz.

1, **znamienna tym**, że w przypadku kopolimerów o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od 10 tysięcy, lub przy większej niż 30% zawartości styrenu w kopolimerze, lub przy występujących w kopolimerze obok układu 1, 4-butadienu układów 1, 2-butadienu w ilości co najmniej 5%, chlorowanie prowadzi się od początku reakcji w temperaturze 60°C, w czasie od 4 do 12 godzin.