



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 219 779 A1

4(51) C 08 F 8/08
C 08 F 232/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 254 502 4	(22)	05.09.83	(44)	13.03.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, Humboldtstraße, DD

(72) Heublein, Günther, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Klopfer, Sabine, Dipl.-Chem.; Albrecht, Gerhard, Dipl.-Chem.;
Kümpfel, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Epoxidierung von cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisaten

(57) Die Herstellung eines epoxidfunktionalisierten reaktiven Polymerisats gelang durch Reaktion eines oxidationsstabilen cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisats „in situ“ mit einem Gemisch aus einer organischen Carbonsäure und H_2O_2 in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die entstehenden Produkte können in den bekannten typischen Anwendungsbereichen (Kleb- und Beschichtungssektor, Harzsynthesen usw.) eingesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Epoxidierung von cyclopentadienhaltigen
Mischpolymerisaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und rationelles Verfahren zur Epoxidierung von cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisaten. Das epoxidierte Kohlenwasserstoffharz ist weiter modifizierbar und kann in modifizierter oder unmodifizierter Form in den bekannten typischen Anwendungsbereichen wie im Kleb- oder Beschichtungssektor sowie für Harzsynthesen eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren zur Epoxidierung von ungesättigten Polymerisaten nach dem "in situ" -Persäureverfahren sind bereits bekannt. So kann Polybutadien, Polyisopren sowie Copolymerisate des Butadiens mit Styren oder Acrylnitril mittels Gemischen aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid [C.E. WHEELLOCK : Ind. Engn. Chem. 50, 299 (1958)] in die entsprechenden Epoxide überführt werden, wenn gleichzeitig starke Säuren wie H_2SO_4 , H_3PO_4 oder die unlöslichen sulfonierten Copolymerisate des Styrens mit wenig Divinylbenzen (US-PS 2.946.756, US-PS 2.959.531) zugegen sind.

Die Produkte eignen sich hauptsächlich für Schutzanstriche (US-PS 2.893.885) oder werden als Schmierstoffzusatz verwendet (DE-OS 2.554.093).

Nachteilig ist bei diesen Verfahren, daß mit Polybutadien und Polyisopren Ausgangsstoffe verwendet werden, die auch zu wertvollen Gummierzeugnissen verarbeitet werden könnten (DE-OS 3.006.001).

Bekannt sind auch Verfahren zur Epoxidierung von Polymethylcyclopentadien bzw. von Polycyclopentadien (GB-PS 787.293, US-PS 3.130.207). Die Produkte weisen den Nachteil auf, daß bei unvollständiger Absättigung der Doppelbindungen im Polymerisat Vernetzungen und Verfärbungen auftreten.

Im DD-WP 248.516) wird erstmals ein oxidationsstabiles cyclopentadienhaltiges Mischpolymerisat nach DD-WP 240.762 eingesetzt, wobei gefunden wird, daß ein optimaler Oxiran-Sauerstoffanteil bei weiter verbesserter Lagerstabilität der Harze erreichbar ist.

Nachteile des Verfahrens liegen im Bereich der Kosten sowie auf dem Gebiet der sicherheitstechnischen Anforderungen beim Einsatz von Peressigsäure.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines ökonomischen und rationellen Verfahrens zur Epoxidierung eines auf einheimischen Rohstoffen basierenden oxidationsstabilen cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisats.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines epoxidfunktionalisierten, oxidationsstabilen cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisats zu entwickeln, wobei auf eine preisgünstige Variante mit geringem sicherheitstechnischen Aufwand Wert zu legen ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein oxidationsstabiles cyclopentadienhaltiges Mischpolymerisat "in situ" mit einem Gemisch aus einer organischen Carbonsäure und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches in ein epoxidfunktionalisiertes reaktives Mischpolymerisat überführt wird.

Zur Epoxidierung werden oxidationsstabile ungesättigte Mischpolymerisate eingesetzt, die sich aus Cyclopentadien, vorzugsweise 10 bis 65 Mol% sowie aus α -Methylstyren zusammensetzen. Erfindungsgemäß können die eingesetzten Mischpolymerisate neben Cyclopentadien und α -Methylstyren auch noch andere kationisch polymerisierbare Monomere wie Styren, Vinyltoluen, Inden, Isobuten bzw. deren Gemische sowie Massenregulatoren wie Isobuten-Oligomerisate mit vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen enthalten.

Die Mischpolymerisate können je nach Verfahrensführung mit oder ohne vorherige Isolierung aus der Polymerisationslösung epoxidiert werden.

Als Oxidationsmittelgemisch wird eine organische Carbonsäure und wäßriges Wasserstoffperoxid verwendet, wobei gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators gearbeitet wird.

Zur Epoxidierung werden 0,10 bis 2,50 Mol, vorzugsweise jedoch 0,75 bis 1,50 Mol H_2O_2 pro Cyclopentadiendoppelbindung eingesetzt. Die Konzentration des Oxidationsmittels liegt bevorzugt zwischen 30 und 40 Ma-%.

Es werden aliphatische Carbonsäuren, vorzugsweise Ameisensäure und Essigsäure verwendet, wobei vorzugsweise eine Carbonsäuremenge von 0,5 bis 1,0 Mol pro Cyclopentadiendoppelbindung gewählt wird. Insbesondere bei Verwendung von längerkettigen weniger aciden Carbonsäuren zur Epoxidierung ist der Einsatz eines sauren Katalysators notwendig. Aufgrund ihrer leichten Abtrennbarkeit und Selektivität bzgl. der Persäurebildung werden dazu saure Ionenaustauscher, insbesondere mit 4 bzw. 8% Divinylbenzen vernetzte Polystyren-sulfonsäuren (WOFATIT FK 4 sowie FK 8) eingesetzt.

Das Massenverhältnis zwischen dem Ionenaustauscherharz und dem eingesetzten Mischpolymerisat liegt zwischen 0,25 und 3,0, vorzugsweise jedoch zwischen 0,5 und 1,0.

Die Epoxidierung wird in einem Lösungsmittel durchgeführt. Geeignet sind aromatische und cycloaliphatische Lösungsmittel, aber auch chlorierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen wie Chloroform. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden.

Die Konzentration der Lösung des zu epoxidierenden Mischpolymerisates kann je nach Löslichkeit zwischen 60 und 600 $g \cdot l^{-1}$ betragen und liegt vorzugsweise bei 100 bis 150 $g \cdot l^{-1}$. Die Epoxidierungstemperaturen liegen erfindungsgemäß zwischen 290 K und 340 K, vorzugsweise jedoch im Bereich von 300 K bis 320 K.

Erfindungsgemäß wird so verfahren, daß man das cyclopentadienhaltige Mischpolymerisat in einem Lösungsmittel bzw. -gemisch löst und zusammen mit der jeweiligen Carbonsäure sowie gegebenenfalls mit der entsprechenden Menge eines sauren Ionenaustauscherharzes vorlegt.

Hierzu wird eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung derart zugegeben, daß die Reaktionstemperatur um nicht mehr als 5 K ansteigt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch

noch zwischen 1 und 8 h intensiv gerührt.

Es kann auch so verfahren werden, daß das zu epoxidierende Mischpolymerisat ohne vorherige Isolierung aus dem Polymerisationsgemisch nach der restlosen Beseitigung der Initiatorreste direkt in Lösung zur beschriebenen Umsetzung eingesetzt wird.

In Gegenwart eines sauren Ionenaustauscherharzes wird dieses nach Abschluß der Reaktion durch Filtration abgetrennt und mit dem jeweils verwendeten organischen Lösungsmittel gewaschen.

Die organische Phase des Reaktionsgemisches wird abgetrennt, nacheinander mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, die KOH enthält sowie mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und zur Beseitigung des Lösungsmittels im Vakuum eingeengt.

Die Isolierung des epoxidierten cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisates kann auch durch Ausfällen der organischen Phase des Reaktionsgemisches in einem Nicht-Lösungsmittel wie Methanol erfolgen.

Die auf diese Weise erhaltenen Mischpolymerisate enthalten je nach den Epoxidierungsbedingungen 0,1 bis 3,5 Ma-% Oxiran-Sauerstoff bei Doppelbindungsumsätzen von 10 bis 85 %. Es werden in allen Fällen weiße Reaktionsprodukte erhalten, die mit anderen Kohlenwasserstoffharzen verträglich sind und außerordentlich oxidationsstabil gegenüber Luft und reinem Sauerstoff sind.

Aufgrund des reaktiven Charakters des Oxiranringes ist es möglich, die Polydienepoxide in vielfältiger Weise nachträglich weiter zu modifizieren, womit ihnen ein breites Anwendungsfeld erschlossen werden kann.

Die angeführten Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern:

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1 bis 8:

In einem temperierbaren 100ml-Glaskolben mit Rührer, Tropftrichter, Innenthermometer und Schutzgasanschluß werden

4,00g eines durch kationische Polymerisation synthetisierten Cyclopentadien- α -Methylstyren-Copolymeren in 40ml Benzen gelöst und zusammen mit 1,02g einer handelsüblichen 86%igen Ameisensäure vorgelegt.

Das Copolymerisat wies folgende charakteristische Daten auf:

Cyclopentadiengehalt	: 45 Mol%
mittlere Molmasse	: 3000 g·Mol ⁻¹
Isomerisierungsgrad der Cyclopentadieneinheiten	: 23 %
Elementarzusammensetzung	: 89,76 Ma-% C 9,59 Ma-% H 0,65 Ma-% Cl

Mittels Tropftrichter wird nun die jeweilige Menge einer 32,4 %igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung langsam zugegeben, so daß die Temperatur um nicht mehr als 5 K ansteigt. Nach beendeter Zugabe wird der Kolbeninhalt auf die erforderliche Temperatur von 323 K gebracht und bei dieser Temperatur 2 h intensiv gerührt. Danach wird im gleichen Volumen destilliertes Wasser zugegeben, die benzenische Phase abgetrennt und nacheinander mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung mit 5 Ma-% KOH sowie mehrere Male mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die wäßrige Phase neutral reagiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und bei 303 K im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Die Einsatzmengen an H₂O₂-Lösung sowie die Kennwerte der in diesen Beispielen epoxidierten Mischpolymerisate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 9 und 10:

Die Epoxidierung wird, wie im Beispiel 1 bis 8 beschrieben durchgeführt, jedoch werden unterschiedliche Mengen an 86%iger Ameisensäure eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Beispiel 11 und 12:

Die Epoxidierung wird, wie im Beispiel 1 bis 8 beschrieben durchgeführt, nur wird als Lösungsmittel nicht Benzen, sondern

Chloroform bzw. Xylen verwendet. Die epoxidierten Produkte weisen die in Tabelle 3 zusammengestellten charakteristischen Daten auf.

Beispiel 13 bis 27:

Die Epoxidierung wird, wie in Beispiel 1 bis 8 beschrieben durchgeführt, jedoch wird die Temperatur bzw. die Reaktionszeit variiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Beispiel 25 bis 27:

Die Reaktion wird, wie im Beispiel 1 bis 8 beschrieben durchgeführt, nur daß anstelle von Ameisensäure Essigsäure eingesetzt wird und als Lösungsmittel neben Benzen, Chloroform und Xylen verwendet werden. Für diese Lösungsmittel werden folgende Oxiran-Sauerstoffwerte erhalten:

Benzen	: 0,41 Ma-%
Chloroform	: 0,52 Ma-%
Xylen	: 0,40 Ma-%

Beispiel 28 bis 30:

Zur Epoxidierung werden 4,00g eines Cyclopentadien- *d*-Methylstyren Copolymeren (vgl. Beispiel 1 bis 8) in Benzen gelöst und zusammen mit 1,15g konz. Essigsäure sowie der jeweiligen Menge eines sulfonierten Ionenaustauscherharzes (WOFATIT FK 4 bzw. FK 8) vorgelegt. Hierzu werden unter Rühren 2,00g einer 32,4%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung langsam zugegeben. Nachdem die Reaktionstemperatur von 323 K eingestellt worden ist, wird 2h intensiv gerührt. Der Ionenaustauscher wird durch Filtration zurückgewonnen und zweimal mit Benzen gewaschen. Die organische Phase des Reaktionsgemisches wird abgetrennt und mit den Waschlösungen vereinigt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1 bis 8 beschrieben. Die Ergebnisse der Epoxidierung sind für verschiedene Ionenaustauschertypen sowie -mengen in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 1: Einsatzmengen an H_2O_2 sowie Kennwerte der in den Beispielen 1 bis 8 epoxidierten Polymerisate

Beispiel	H_2O_2 [g]	Jodzahl	Doppelbindungs- umsatz [%]	Oxiran-Sauer- stoff [Ma-%]
1	0,40	126	15	0,20
2	0,80	77	48	0,91
3	1,20	74	50	1,66
4	1,50	55	63	2,22
5	2,00	44	70	2,34
6	3,00	40	73	2,77
7	4,00	38	74	2,86
8	5,00	35	78	3,13

Tabelle 2: Einsatzmengen an Ameisensäure sowie Kennwerte der in den Beispielen 9 und 10 epoxidierten Polymerisate

Beispiel	Ameisen- säure [g]	Jodzahl	Doppelbindungs- umsatz [%]	Oxiran-Sauer- stoff [Ma-%]
9	2,04	43	71	1,91
10	4,08	45	70	1,80

Tabelle 3: Lösungsmittelvariation bei der Epoxidierung eines Cyclopentadien- α -Methylstyren-Copolymers

Beispiel	Lösungsmittel	Jod- zahl	Doppelbindungs- umsatz [%]	Oxiran-Sauer- stoff [Ma-%]
11	Chloroform	28	81	3,02
12	Xylen	66	54	2,05

Tabelle 4: Ergebnisse der Temperatur- und Reaktionszeitvariation bei der Epoxidierung von Cyclopentadien- α -Methylstyren-Copolymeren a)

Beispiel	Temperatur [K]	Zeit [h]	Jodzahl	Doppelbindungsumsatz [%]	Oxiran-Sauerstoff [Ma-%]
13	295	0,5	127	14	0,40
14	295	1,0	107	28	0,55
15	295	2,0	93	37	0,93
16	295	3,0	71	52	1,21
17	295	4,0	59	60	1,75
18	295	5,0	52	66	2,29
19	295	6,0	45	70	2,96
20	295	7,0	38	74	3,26
21	323	1,0	44	70	2,31
22	323	2,0	26	82	2,90
23	323	3,0	18	88	2,91
24	323	4,0	17	89	2,82

a) H_2O_2 -Menge : 4,00g

Tabelle 5: Typen sowie Einsatzmengen der sauren Ionenaustauscher (WOFATIT) bei der Epoxidierung mit H_2O_2 /Essigsäure

Beispiel	Ionenaustauscher	Menge [g]	Oxiran-Sauerstoff [Ma-%]
28	FK 4	0	0,41
29	FK 4	1,0	1,90
30	FK 4	2,0	2,50
31	FK 8	2,0	2,65
32	FK 8	4,0	2,60
33	FK 4	8,0	2,42

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Epoxidierung von oxidationsstabilen cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisaten gekennzeichnet dadurch, daß die Mischpolymerisate "in situ" mit einem Gemisch aus einer organischen Carbonsäure und H_2O_2 in Gegenwart eines Lösungsmittels bzw. -gemisches in ein epoxidfunktionalisiertes reaktives Mischpolymerisat überführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß als organische Carbonsäuren vorzugsweise Ameisensäure und Essigsäure eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß Ameisensäure in einer Menge von vorzugsweise 0,50 bis 1,0 Mol pro Doppelbindung und einer Konzentration von vorzugsweise über 85 Ma-% eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß zur Epoxidierung mit Essigsäure/Wasserstoffperoxid saure Ionenaustauscher als Katalysatoren eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß das Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,10 bis 2,50 Mol, vorzugsweise 0,75 bis 1,50 Mol pro Cyclopentadiendoppelbindung und einer Konzentration von vorzugsweise 30 bis 40 Ma-% eingesetzt wird.