

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

52 685

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.II.1964 (P 103 793)

Pierwszeństwo: 25.II.1963 Wielka Brytania

Opublikowano: 25.II.1967

Kl. 39 ~~25/05~~ ^{63, 1/12}

MKP C 08 ^{1/12}

UKD

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: The International Synthetic Rubber Company Limited Southampton, Hampshire (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania epoksydowanych kopolimerów szczepionych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania epoksydowanych szczepionych kopolimerów polibutadienu z nienasyconymi olejami.

Wiele typów epoksypolimerów wytwarza się obecnie na skalę przemysłową. Jednym ze sposobów otrzymywania tych produktów jest reakcja kondensacji wielowodorotlenowych alkoholi lub fenoli z epichlorohydryną, a zwłaszcza kondensacja p,p'-dihydroksydwufenylo-dwumetylometanu z epichlorohydryną. Ponieważ jednak te epoksypolimery są przygotowywane ze stosunkowo drogich materiałów wyjściowych, przeto nie nadają się one do stosowania w przypadkach, gdzie niska cena produktów ma zasadnicze znaczenie.

Inny rodzaj związków epoksydowych stanowią związki epoksydowe nienasyconych olejów, takich jak olej lniany, olej sojowy i olej talowy. Jednakże produkty otrzymywane przez utwardzanie tych materiałów znalazły nikłe zastosowanie, gdyż zawierają za małą ilość grup epoksydowych, aby dać stopień usieciowania wymagany w takich materiałach. Poza tym zawierają one wiele grup estrowych, które mogą być hydrolizowane kwasem lub alkaliem, w wyniku czego sieć wiązań zostaje całkowicie zerwana.

Trzecią grupę związków epoksydowych stanowią epoksydowane olefiny, a zwłaszcza epoksydowane polibutadieny. Te spolimeryzowane ma-

2

teriały mają przeważnie za dużą lepkość. Poza tym poliolefiny nie mieszają się z polarnymi rozpuszczalnikami, niezbędnymi dla rozpuszczenia kwasu nadlennooctowego, użytego do przemiany grupy etylenowej w grupę epoksy. Utrudnia to poważnie prowadzenie procesu wytwarzania tych materiałów.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie związków epoksydowych przy zastosowaniu stosunkowo tanich materiałów wyjściowych, przy czym otrzymane związki epoksydowe mają duże zastosowanie w praktyce. Mianowicie, po utwardzeniu znanymi metodami, na przykład przy użyciu katalizatorów Friedel-Crafts'a, produkty te mają żądany stopień usieciowania i stanowią cenny surowiec do wyrobu środków powłokowych, spoiw, przedmiotów odlewanych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że epoksyduje się szczepiony kopolimer nienasyconego oleju organicznego z polimerem butadienu.

Aczkolwiek zgodnie z wynalazkiem korzystnie jest epoksydować szczepione kopolimery otrzymane przez szczepianie polibutadienu liniowego nienasyconym olejem organicznym, to jednak można też w tym celu stosować szczepione polimery butadienu z innymi dienowymi lub etylenowymi monomerami, jak izopren, styren, winylotoluen, dwuwinylobenzen, chloropren lub akrylonitryl. Średni ciężar cząsteczkowy tych polimerów może się wahać w szerokich grani-

cach, a najbardziej nadają się związki o ciężarze cząsteczkowym 2000—500.000.

Przygotowując materiały wyjściowe do procesu według wynalazku można przy prowadzeniu polimeryzacji oleju z polimerem butadienu stosować różne katalizatory, na przykład inicjatory wolnorodnikowe metale alkaliczne, jak sód, katalizatory Zieglera, to jest glinoalkile plus związki metali przejściowych, i związki organiczne litu. Najodpowiedniejsze są litoalkile, gdyż dają one liniowe, zasadniczo nierozgałęzione polimery o wąskim zakresie ciężaru cząsteczkowego, nie zawierające żeluz, łatwo rozpuszczalne. Produkty te są dostępne w handlu pod nazwą „Diene” firmy Firestone Tyre & Rubber Co. oraz pod nazwą „Intene” firmy International Synthetic Rubber.

Jest kilka sposobów otrzymywania szczepionego kopolimeru. Na przykład można rozpuścić polibutadien w oleju i ogrzewać do temperatury 50—350°C, korzystnie do 200—290°C, gdyż w tej temperaturze zachodzi reakcja. Można też oba reagenty rozpuścić we wspólnym rozpuszczalniku i ogrzewać roztwór do temperatury 50—350°C, a zwłaszcza 150—250°C. W tym przypadku może być konieczne prowadzenie reakcji pod ciśnieniem, które zależy od temperatury wrzenia rozpuszczalnika i temperatury reakcji, a ogólnie wynosi 1—30 atmosfer.

W celu przyspieszenia reakcji można stosować katalizatory, takie jak inicjatory wolnorodnikowe, na przykład nadtlenuki lub wodoronadtlenki i inne związki, które ulegają rozkładowi z wytworzeniem wolnych rodników. Zastosowanie tych katalizatorów umożliwia stosowanie niższej temperatury reakcji oraz skrócenie czasu jej trwania. Jest to szczególnie korzystne przy prowadzeniu procesu w rozpuszczalniku. Ta niska temperatura reakcji leży powyżej 50°C, ale może być niższa od podanej poprzednio najodpowiedniejszej granicy temperatury. Dogodną temperaturą przy stosowaniu katalizatorów jest 130°C. Reakcja może trwać od pół godziny do 48 godzin, ale zazwyczaj trwa co najmniej 3 godziny, przy czym za korzystny uważa się czas trwania reakcji nie przekraczający 12 godzin, zaś jak wyżej podano, na skrócenie czasu reakcji pozwala zastosowanie katalizatora.

Ilość oleju do przeprowadzenia reakcji może wahać się w szerokich granicach. Ogólnie stosuje się 5—99% oleju. W razie potrzeby reakcja może być prowadzona w rozpuszczalniku, przy czym wskazane jest to zwłaszcza w przypadkach, gdy użyto małą ilość oleju. Przy użyciu 80—99% oleju zwykle nie stosuje się rozpuszczalnika, a gdy udział oleju wynosi 85—99%, to nie jest wskazane stosować rozpuszczalnik, ponieważ już sam nadmiar oleju działa jak rozpuszczalnik. Użycie rozpuszczalnika jest uzależnione od lepkości mieszaniny. Gdy udział polibutadienu przekracza 15%, wówczas mieszanina staje się zbyt lepka i trudno jest ją mieszać. W pewnych przypadkach, gdy zdolność jednorodnego mieszania się polibutadienu z ole-

jem jest niewielka, może zająć potrzeba użycia rozpuszczalnika, aby ułatwić rozpuszczenie, nawet jeżeli zawartość polimeru jest mała. Takie przypadki zachodzą, gdy jako polibutadien stosuje się kopolimer butadienu z innym monomerem.

Nadmiar oleju może być lub nie usuwany przed epoksydacją szczepionego kopolimeru, ale przeważnie nie usuwa się go, gdyż jest to zabieg trudny i żmudny, a obecność oleju zapewnia małą lepkość. Jako oleje stosuje się różne nienasycone oleje, a szczególnie nadaje się olej talowy, olej lniany, olej sojowy i oleje ze zwierząt morskich, na przykład tran i olej wielorybi, a także i inne oraz pochodne olejów występujących w przyrodzie, na przykład kwas olejowy.

Zgodnie z wynalazkiem jako czynniki epoksydujące szczepiony kopolimer stosuje się różne związki, jak na przykład kwas nadoctowy, kwas nadbenzoesowy i inne znane związki, stosowane do epoksydowania olefin. Szczególnie odpowiedni jest kwas nadoctowy. W celu regulowania kwasowości środowiska reakcji stosuje się odpowiednie środki, na przykład octan sodu.

Stwierdzono, że ogólnie biorąc korzystniej jest reakcję epoksydacji prowadzić w rozpuszczalniku, który rozpuszcza zarówno szczepiony kopolimer, jak i środek epoksydujący. Takimi rozpuszczalnikami są węglowodory, chlorowane węglowodory, ketony, estry lub mieszaniny tych związków, na przykład ksylen, toluen, benzen, chlorobenzen, aceton, octan etylu i mieszaniny toluenu z acetonem. Wybór rozpuszczalnika zależy od rodzaju szczepionego kopolimeru, a zwłaszcza jego rozpuszczalności w różnych rozpuszczalnikach. Można też prowadzić tę reakcję w emulsji. Jeżeli materiał, który ma być epoksydowany, jest cieczą, wówczas stosowanie rozpuszczalnika nie jest konieczne. W szczególności zasada ta ma zastosowanie, gdy olej jest w nadmiarze.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w niżej podanych przykładach.

Przykład I. 10 części „Diene 35S”, będącego polibutadienem o lepkości Mooney’a w 100°C wynoszącej 35 M L₄, rozpuszcza się w 90 częściach oleju lnianego i ogrzewa do 250°C, utrzymując w tej temperaturze w ciągu 6 godzin. Po ochłodzeniu rozpuszcza się otrzymany produkt w 100 częściach toluenu w kolbie dwulitrowej z mieszadłem, wkraplaczem i termometrem. Do roztworu wkrapla się w ciągu 3 godzin 210 g 40%-owego kwasu nadoctowego, zawierającego 10 g octanu sodu, przy czym utrzymuje się temperaturę poniżej 30°C. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu pół godziny i następnie przemycza raz destylowaną wodą, raz roztworem wodorotlenku sodowego i ponownie wodą. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się produkt, który jak wykazuje analiza przez miareczkowanie

bromowodorem w kwasie octowym, zawiera 4,31% tlenu epoksydowego.

Przykład II. Powtarza się przykład I, rozpuszczając 20 części „Diene 35 S” w 80 częściach oleju lnianego. Otrzymuje się produkt zawierający 4,52% tlenu epoksydowego.

Przykład III. 60 części „Diene 35 S” i 40 części oleju lnianego rozpuszcza się w 500 częściach ksylenu z dodatkiem 1 części wodoronadtlenku kumenu. Mieszaninę ogrzewa się 10 godzin w temperaturze 145°C, a następnie chłodzi do 25°C i dodaje 230 g 40%-owego kwasu nadoctowego, zawierającego 10 g octanu sodu. Dodawanie to prowadzi się w ciągu 3 godzin, utrzymując temperaturę poniżej 30°C, po czym po dalszych 30 minutach przemywa produkt reakcji raz wodą destylowaną, raz roztworem wodorotlenku sodowego i ponownie wodą. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się produkt, zawierający 5,10% tlenu epoksydowego.

Przykład IV. Powtarza się przykład II, stosując zamiast oleju lnianego olej sojowy. Otrzymany produkt zawiera 4,33% tlenu oksiranowego.

Przykład V. Powtarza się przykład II, stosując zamiast oleju lnianego olej talowy. Otrzymuje się produkt, zawierający 4,15% tlenu epoksydowego.

Przykład VI. Powtarza się przykład II, stosując zamiast „Diene 35 S” preparat „Diene 35 NF”, będący nie rozpliwającym się polibu-

tadieniem o lepkości Mooney’a w 100°C w przybliżeniu 35 M L₄.

Przykład VII. Powtarza się przykład II, stosując zamiast „Diene 35 S” polibutadien, otrzymany przez polimeryzację emulsji oraz dodając katalizator wolnorodnikowy. Powstały polibutadien ma lepkość istotną w benzenie w temperaturze 20°C równą 1,40, a wyprodukowany epoksyzwiązek zawiera 4,55% tlenu epoksydowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania epoksydowanych kopolimerów szczepionych, **znamienny tym**, że epoksyduje się szczepiony kopolimer nienasyconego oleju organicznego z polimerem butadienu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że epoksydowanie prowadzi się przy użyciu kwasu nadoctowego lub kwasu nadbenzoesowego.
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 2, **znamienna tym**, że epoksydowanie prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór, węglowodór chlorowcowany, keton, ester lub mieszaninę tych związków.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się ksylen, toluen, benzen, chlorobenzen, aceton, octan etylu lub mieszaninę toluenu z acetonem.