



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **256 709 A1**4(51) C 08 F 8/08  
C 08 F 232/08**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 269 748 1

(22) 22.11.84

(44) 18.05.88

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD

(72) Heublein, Günther, Prof. Dr.; Albrecht, Gerhard; Dziwnik, Silke, DD

**(54) Verfahren zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten Polydienen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten Polydienen. Zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten Polydienen wurden dienhaltige Mischpolymerisate durch Umsetzung mit „in situ“ aus  $H_2O_2$  und aliphatischen Carbonsäureanhydriden erzeugten organischen Persäuren in Gegenwart eines Lösungsmittels oder -gemisches in reaktive epoxidfunktionalisierte Kohlenwasserstoffharze überführt. Die epoxidierten Produkte können in den bekannten typischen Anwendungsbereichen (Kleb- und Beschichtungssektor, Harzsynthese usw.) eingesetzt werden.

### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten Polydienen, **gekennzeichnet dadurch**, daß dienhaltige Mischpolymere, die als Dienkomponente bevorzugt Dicyclopentadien und daneben andere kationisch polymerisierbare Monomere enthalten, durch Umsetzung mit „in situ“ aus  $H_2O_2$  und aliphatischen Carbonsäureanhydriden erzeugten organischen Persäuren in Gegenwart eines Lösungsmittels oder -gemisches in reaktive epoxidfunktionalisierte Kohlenwasserstoffharze überführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als aliphatisches Carbonsäureanhydrid vorzugsweise Acetanhydrid in einer Menge von bevorzugt 1,00 Mol pro Mol  $H_2O_2$  zum Einsatz kommt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß  $H_2O_2$  in einer Menge von 0,50 bis 2,50 Mol, vorzugsweise aber 1,00 bis 1,50 Mol pro Doppelbindung und in einer Konzentration von vorzugsweise 30 bis 40% eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mischpolymere mit oder ohne vorherige Isolierung aus dem Polymerisationsgemisch nach Abtrennung der Coinitiatorreste epoxidiert werden.
5. Verfahren nach Punkt 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.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten Polydienen. Die erfindungsgemäß hergestellten Harze können im Kleb- und Beschichtungssektor, zur Herstellung von Hartharzen usw. verwendet werden.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, ethylenisch ungesättigte Verbindungen durch Umsetzung mit Percarbonsäuren in die entsprechenden Epoxide zu überführen. Als Persäuren wurden ursprünglich Perbenzoesäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure u. a. verwendet, womit einfache Olefine aber auch ungesättigte Polymere epoxidiert wurden (DE-AS 1038283; DE-AS 1040794; E-PS 888133; DE-AS 1111399; DE-OS 2542709; US-PS 3130207).

Nachteile der Verfahren liegen im Bereich der Kosten sowie auf dem Gebiet der sicherheitstechnischen Anforderungen beim Umgang mit organischen Persäuren.

Die vorher durchzuführende Synthese der Percarbonsäure und damit der direkte Umgang mit ihr entfällt, wenn sie „in situ“ im Reaktionsgemisch aus  $H_2O_2$  und einer Carbonsäure in Gegenwart von sauren Katalysatoren (z. B. sulfonierten Ionenaustauscherharzen) erzeugt wird. Mittels dieses Verfahren wurden Homopolymere des 1,3-Butadiens sowie 1,3-Isopren, aber auch Butadien/Styren- sowie Butadien/Acrylnitril-Copolymere in die entsprechenden epoxidfunktionalisierten Produkte überführt (C. E. Wheelock: Ind. Engn. Chem. **50**, 299 [1958]; US-PS 2946756; US-PS 2959531). Die funktionalisierten Kohlenwasserstoffharze werden hauptsächlich für Schutzanstriche oder als Schmiermittelzusätze verwendet (US-PS 2893885; DE-OS 2554093).

Von Nachteil beim Einsatz von Butadien- sowie Isopren-Polymeren ist, daß die Monomere auch zur Herstellung wertvoller Gummierzeugnisse eingesetzt werden könnten.

Polydiene, die Cyclopentadien enthalten, wurden ebenfalls schon in epoxidfunktionalisierte Produkte überführt, wobei vorgebildete aber auch „in situ“ aus  $H_2O_2$ /Carbonsäuren erzeugte Persäuren verwendet wurden (DD-WP 206155).

Nachteilig ist hierbei, daß das zur Synthese der Polymerisate eingesetzte Dien erst in einem energieaufwendigen vorgelagerten Verfahrensschritt aus Dicyclopentadien gewonnen werden muß.

Ein Verfahren zur Epoxidierung von Polymerisaten, die Dicyclopentadien enthalten, ist ebenfalls beschrieben. Allerdings werden nur mit vorgebildeten organischen Persäuren hohe Epoxidierungsgrade erreicht, während mit „in situ“ aus  $H_2O_2$  und Carbonsäuren erzeugten Persäuren nur geringe Doppelbindungsumsätze bei Oxiransauerstoffanteilen im Polymeren unter 1,0% erreicht werden können.

### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines ökonomischen und rationellen Verfahrens zur Epoxidierung von dienhaltigen Mischpolymerisaten auf der Basis von preisgünstigen zum Teil nicht optimal genutzten Rohstoffen.

### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von epoxidfunktionalisierten dienhaltigen Mischpolymerisaten zu entwickeln, wobei auf eine preisgünstige Variante mit geringem sicherheitstechnischen Aufwand Wert gelegt werden soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dienhaltige Mischpolymere, die als Dienkomponente bevorzugt Dicyclopentadien und daneben andere kationisch polymerisierbare Monomere enthalten, durch Umsetzung mit „in situ“ aus  $H_2O_2$  und aliphatischen Carbonsäureanhydriden erzeugten organischen Persäuren in Gegenwart eines Lösungsmittels oder -gemisches in reaktive epoxidfunktionalisierte Kohlenwasserstoffharze überführt werden.

Zur Epoxidierung werden ungesättigte Mischpolymerisate eingesetzt, die als Dienkomponente bevorzugt Dicyclopentadien aber auch Cyclopentadien enthalten. Dicyclopentadien fällt sowohl bei der Kohle- als auch bei der Erdölverarbeitung an und wird bis heute noch nicht optimal genutzt. Es kann nach der Abtrennung aus technischen Konzentraten, genau wie das in einem thermischen Monomerisierungsprozeß erhältliche Cyclopentadien, zur Synthese von ungesättigten Mischpolymerisaten verwendet werden. Da Cyclopentadien erst in einem energieaufwendigen zusätzlichen durchzuführenden Verfahrensschritt aus Dicyclopentadien gewonnen werden muß, ist der Einsatz von dicyclopentadienhaltigen Mischpolymerisaten zur Epoxidierung bevorzugt, zumal zu deren Synthese auch thermische Fraktionen ohne vorherige Abtrennung und Reinigung des Diens genutzt werden können.

Erfindungsgemäß werden insbesondere solche Mischpolymerisate zur Epoxidierung verwendet, die neben dem Dien Styren,  $\alpha$ -Methylstyren, Vinyltoluen, Inden, Isobuten, Diisobuten und andere kationisch polymerisierbare Monomere bzw. deren Gemische enthalten.

Die Mischpolymerisate können je nach Verfahrensführung mit oder ohne vorherige Isolierung aus dem Polymerisationsgemisch epoxidiert werden.

Die „in situ“-Epoxidierung von cyclopentadienhaltigen Mischpolymerisaten mit  $H_2O_2$  und Carbonsäure, insbesondere Ameisensäure führt zu Produkten mit einem relativ hohen Oxiransauerstoffanteil. Dagegen sind die Ergebnisse, die bei der Epoxidierung dicyclopentadienhaltiger Polymere nach dieser Verfahrensweise erhalten werden, unbefriedigend.

Erfindungsgemäß wird deshalb so verfahren, daß zur Epoxidierung anstelle der Carbonsäure ein aliphatisches Carbonsäureanhydrid eingesetzt wird. Dieses setzt sich selektiv mit  $H_2O_2$  (nicht aber  $H_2O$ ) „in situ“ zur entsprechenden Percarbonsäure um, wobei der aktive Sauerstoff des  $H_2O_2$  restlos ausgenutzt werden kann.

Erfindungsgemäß wird  $H_2O_2$  in einer Menge von 0,50 bis 2,50 Mol, vorzugsweise aber 1,00 bis 1,50 Mol pro Polydiendoppelbindung und in einer Konzentration von vorzugsweise 30 bis 40% eingesetzt.

Als aliphatisches Carbonsäureanhydrid wird bevorzugt Acetanhydrid in einer Menge von vorzugsweise 1,00 Mol pro Mol  $H_2O_2$  verwendet.

Dem Epoxidierungsgemisch wird erfindungsgemäß ein Puffer zugesetzt, wobei insbesondere  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  in einer Menge von 10% bezogen auf die Menge der  $H_2O_2$ -Lösung 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 und cycloaliphatische Solventien, in denen sich die Mischpolymere lösen. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die Konzentration der Lösung liegt zwischen 60 und 600  $g \cdot l^{-1}$ , bevorzugt aber bei 100–150  $g \cdot l^{-1}$ .

Erfindungsgemäß wird so verfahren, daß man das Polydien in einem Lösungsmittel bzw. -gemisch löst und die Lösung zusammen mit dem aliphatischen Carbonsäureanhydrid vorlegt. Bei einer bevorzugten Temperatur von 40 bis 50°C wird zu diesem Gemisch unter intensivem Rühren wäßriges  $H_2O_2$  zusammen mit dem darin gelösten Puffer zudosiert.

Nach beendeter Zugabe wird noch 3 bis 4h gerührt und im gleichen Volumen Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, nacheinander mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung mit 5% KOH sowie mit  $H_2O$  neutral gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und bei 40°C im Vakuum eingeengt. Die Isolierung des Reaktionsproduktes kann auch durch Ausfällen in einem Nicht-Lösungsmittel wie  $CH_3OH$  erfolgen.

Die erhaltenen weißen epoxidfunktionalisierten Mischpolymerisate sind verträglich mit anderen Kohlenwasserstoffharzen und zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität bei gleichzeitig guter Lagerstabilität aus. Sie können in der bekannten Weise nachträglich 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 40°C werden in einem temperierbaren Rührkolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer 40,0g eines Dicyclopentadien/Styren-Copolymerisats mit 50 Mol.-% Dien in 400 ml  $CHCl_3$  gelöst und zusammen mit 26,0g Acetanhydrid vorgelegt. Zu dem Gemisch werden unter Rühren 3,0g  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  gelöst in 30,5g 30%igem  $H_2O_2$  (1,50 Mol pro Doppelbindung) zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird noch 3h bei 40°C gerührt und 400ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, nacheinander mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung, gesättigter wäßriger NaCl-Lösung mit 5% KOH sowie mit  $H_2O$  neutral gewaschen und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abtrennung des Trockenmittels wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 40°C im Vakuum beseitigt. Die Trocknung des Rückstandes erfolgt im Ölpumpenvakuum bei derselben Temperatur. Das epoxidierte Produkt enthält 2,25% Oxiransauerstoff bei einem Doppelbindungsumsatz von 43,1%.

#### Beispiel 2

Die Epoxidierung wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, nur daß ein Dicyclopentadien/Styren-Copolymeres mit 80 Mol.-% Dicyclopentadien eingesetzt wird und als Epoxidierungsgemisch 62,0g Acetanhydrid, 68,4g 30%iger  $H_2O_2$  und 6,8g  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  verwendet werden. Der Doppelbindungsumsatz beträgt 52,4%, der Oxirananteil 3,74%.

#### Beispiele 3 bis 6

Die Epoxidierung wird wie im Beispiel 1 beschrieben mit einem 1:1-Dicyclopentadien/Styren-Copolymeren durchgeführt, nur daß die Menge des eingesetzten Oxidationsmittelgemisches variiert wird. Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 1:** „in situ“-Epoxidierung von Poly(dicyclopentadien-co-styren) mit unterschiedlichen Mengen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Acetanhydrid und CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O

Beispiel	Acetanhydrid (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Mol pro Doppelbind.)	CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O (g)	Doppelbind.-Umsatz (%)	Oxiransauerstoff (%)
3	8,7	10,2	0,50	1,0	12,0	0,69
4	17,3	20,3	1,00	2,0	36,3	1,47
5	34,6	40,6	2,00	4,1	54,7	2,05
6	43,3	50,8	2,50	5,1	56,3	2,39

**Beispiele 7 bis 10**

Die Epoxidierung wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, nur daß als Lösungsmittel Benzen, Toluol, Xylen sowie 1,2-Dichlorethan verwendet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

**Tabelle 2:** Lösungsmittelvariation bei der Epoxidierung von 1:1-Dicyclopentadien/Styren-Copolymeren mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Acetanhydrid

Beispiel	Lösungsmittel	Doppelbindungs-umsatz (%)	Oxiransauerstoff (%)
7	Benzen	36,3	1,95
8	Toluol	34,0	1,88
9	Xylen	34,2	1,77
10	1,2-Dichlorethan	49,6	1,97

**Beispiele 11 bis 19**

Zur Epoxidierung werden 40,0 g eines 1:1-Copolymeren verwendet, welches aus Cyclopentadien sowie  $\alpha$ -Methylstyren besteht. Die Doppelbindungsumsätze und Oxirananteile werden durch das Lösungsmittel sowie durch die Menge an eingesetztem Epoxidierungsmittel beeinflusst. Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 3:** „in situ“-Epoxidierung von Poly(cyclopentadien-co- $\alpha$ -methylstyren) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Acetanhydrid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Beispiel	Lösungsmittel	Acetanhydrid (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Mol pro Doppelbind.)	CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O (g)	Doppelbindungs-umsatz (%)	Oxiransauerstoff (%)
11	Benzen	33,0	36,6	1,50	3,7	80,3	4,12
12	Toluol	33,0	36,6	1,50	3,7	74,9	3,85
13	Xylen	33,0	36,6	1,50	3,7	71,7	3,33
14	1,2-Dichlorethan	33,0	36,6	1,50	3,7	82,0	2,78
15	Chloroform	33,0	36,6	1,50	3,7	84,1	3,55
16	Chloroform	11,0	12,2	0,50	1,2	47,8	2,10
17	Chloroform	22,0	24,2	1,00	2,4	79,3	3,15
18	Chloroform	44,0	48,4	2,00	4,8	87,7	3,86
19	Chloroform	55,0	60,6	2,50	6,1	93,0	3,50