



(19) **HU**

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
Magyar Szabadalmi Hivatal

(11) Lajstromszám: **224 714**

(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 00 00581**

(22) A bejelentés napja: **1997. 12. 05.**

(51) Int. Cl.: **C08F 236/14** (2006.01.)

C08F 242/00 (2006.01.)

(40) A közzététel napja: **2000. 08. 28.**

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértékesítőben: **2006. 01. 30.**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

PCT/EP 97/06824

(87) A nemzetközi közzétételi szám: **WO 9825978**

(30) Elsőbbségi adatok:

196 51 796.6 **1996. 12. 13.** **DE**

196 53 373.2 **1996. 12. 20.** **DE**

(73) Jogosult:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf (DE)

(72) Feltalálók:

Böge, Kai, Düsseldorf (DE);
Klauck, Wolfgang, Meerbusch (DE);
Klein, Johann, Düsseldorf (DE)

(74) Képviselő:

ifj. Szentpéteri Ádám, S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Konjugált dién- és dienofil komponens alapú polimer

(57) Kivonat

A találmány olyan polimerre vonatkozik, amely a) legalább egy konjugált kettős kötésekkel rendelkező karbonsavból és ennek származékaiból, valamint b) legalább egy elektronfelvívő-helyettesítővel rendelkező alkénkomponensből, valamint adott esetben c) legalább egy olyan alkénkomponensből áll, amely nem tartalmaz elektronfelvívő-helyettesítőt. Ezek gyökös polimerizálással kaphatók. Gyökképzőként alkal-

masak mindenekelőtt a peroxidok. A polimerek molekulatömege legalább 5000 Da. A polimerek használhatók bevonáshoz, ragasztáshoz, tömítéshez, töltéshez és szerkezeti anyagként. A polimerek alkalmazhatók sűrítőként és stabilizátorokként emulziók számára.

HU 224 714 B1

A találmány dién- és dienofil komponens alapú polimerre, valamint ennek előállítására és alkalmazására vonatkozik.

Ilyen polimerek ismertek. A JA 9361121 számú japán szabadalmi leírásban olyan kopolimert írnak le, amelyet maleinsavanhidridből, konjugált diénből és alifás monoolefinből állítottak elő. Konjugált diénként butadiént és alifás monoolefinként izobutént alkalmaztak. A polimerizálást peroxid jelenlétében körülbelül 150 °C hőmérsékleten végezték. A molekulatömeg 500-tól 50 000-ig terjedő tartományban volt.

Ivamoto és Yugachi szerzők leírtak a Bul. Chem. Soc. Japan 40 (1967) irodalomban a 1272–1373. oldalakon 2,4-hexadiénből és maleinsavanhidridből váltakozó kopolimerizátumokat. A polimerizálást melegítéssel és/vagy gyökképző iniciátorral indították. Ez mind tömegben, mind oldatban történt. A kihozatal körülbelül 2 tömeg%-tól 97 tömeg%-ig terjedt.

A JA 93/295041 számú japán szabadalmi leírásban szintén leírtak konjugált diénből és maleinsavanhidridből álló kopolimereket. A konjugált diének a butadién vagy az izoprén közül kerültek ki. Katalizátorként acetyl-acetonát szolgált VII. vagy VIII. csoportbeli fémekkel együtt. A polimert bevonáshoz, felületnek a kezeléséhez, tömítéshez és ragasztóanyagként használták.

Ezek az ismert polimerek a következő hátrányokkal rendelkeznek: egyrészt mindkét monomer petrokémiai alapozva, és így ezek negatív ökológiai értékeléshez vezetnek az utánnövő nyersanyagalapú monomerek alkalmazásához viszonyítva. Másrészt pedig a nyersanyagpaletta a petrokémiai konjugált diéneké a butadiénre és ennek egyszerű származékaira, illetve homológjaira korlátozódik. Emellett ezeknek a rövid láncú diéneknek az alkalmazása nem csak eljárástechnikai hátrányt jelent ezeknek a monomereknek az illékonyasága és könnyű lobbanekony volta, illetve éghetősége miatt. Kémiai nézőpontból ezek a vegyületek csak csekély variációkat tesznek lehetővé a polimerek kémiai tulajdonságaiban. Így például nem lehetséges az átalakítás funkcionizált diénekkel, illetve ezek nincsenek is leírva.

A maleinsavanhidrid reakciótermékei konjugált kettős kötéssel rendelkező zsírsavakkal ugyancsak ismertek. Itt mégis Diels–Alder-reakció szerinti addíciókról van szó. Ez a reakció például a Behr und Handwerk in Sci. Technol. 94 (1992) irodalomban a 206–208. oldalakon van leírva.

A találmány szerinti feladatunk az, hogy utánnövő nyersanyagalapú és széles körben használható új polimereket állítsunk elő gazdaságos módon.

A találmány szerinti megoldást a szabadalmi igénypontokban foglaljuk össze. A megoldás lényegében olyan polimerből áll, amely

- A) legalább egy konjugált C–C kettős kötéssel rendelkező zsírsavból, illetve ennek származékából,
- B) legalább egy elektronakceptor-helyettesítővel rendelkező alkén- vagy alkinkomponensből, és adott esetben
- C) legalább egy elektronakceptor-helyettesítő nélküli kopolimerizálható alkénkomponensből áll.

A komponens

„Egy konjugált C–C kettős kötéssel rendelkező zsírsavon” (A komponens) olyan 6–32, különösen 16–24 szénatommal rendelkező alifás, telítetlen karbonsavat kell értenünk, amely kettő vagy több C–C kettős kötést tartalmaz a konjugációban. Ezeket a konjugált zsírsavakat funkcionizált formában észterként és amidként használhatjuk a polimerizálás számára.

A találmány egy előnyös kiviteli formájában a konjugált zsírsavak észtereit vagy parciális észtereit egy vagy többértékű alkoholokkal együtt alkalmazzuk. „Alkoholokon” alifás vagy aliciklusos, telített vagy telítetlen, lineáris vagy elágazó láncú szénhidrogéneket kell értenünk. Itt számításba jönnek mind az 1, mind a 2 vagy még nagyobb értékű alkohokok. Jellegzetes példák a kis molekulájú tartományból a metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, dekanol, oktadekanol, 2-etil-hexanol, 2-oktanol, etilénlikol, propilénlikol, trimetilénlikol, tetrametilénlikol, butilénlikol-2,3, hexametiléndiol, oktametiléndiol, neopentil-glikol, az 1,4-biszhidroxil-metil-ciklohexán, guerbetalkohol, 2-metil-1,3-propándiol, hexántriol-(1,2,6), glicerol, trimetilolpropán, trimetiletán, pentaeritrit, szorbit, formit, metil-glikozid, butilénlikol, a redukált dimer és trimer zsírsavak. Kolofóniumgyantákból lezármasztott alkoholok, így az abietil-alkohol, ugyancsak alkalmazhatók az észterezés számára. Ugyancsak alkalmazhatók OH-csoport-tartalmú tercier aminok is. Használhatók továbbá aromás helyettesítővel rendelkező alkoholok is, például a monofenil-glikol és a benzil-alkohol. Polimer poliolkok szintén használhatók, például a polietilén-, polipropilén- és a polibutilénlikolok.

Derivátumokként szintén alkalmazhatók konjugált zsírsavak amidjai is. Ezek kaphatók ammóniával, primer és szekunder aminokkal vagy poliaminokkal, például metanol-aminnal, sztearil-aminnal, dietanol-aminnal, etilén-diaminnal és hexametilén-diaminnal való reakció útján is.

„Konjugált C–C kettős kötéssel” rendelkező zsírsavak különböző módon és szerint kaphatók.

A konjugált kettős kötés már eredetileg jelen lehet (természetesen előforduló konjugált zsírsavak).

A konjugált kettős kötés zsírsavaknak konjugált hármas kötésekkel (konjugált zsírsavak szelektív hidrállása útján) képezhető.

A konjugált kettős kötés izolén-zsírsavaknak az izomerizálása útján is előállítható akár termikus úton, akár katalizátorok segítségével (izomerizálás által konjugált zsírsavak). Például az izolált kettős kötések a linol-, linolén-, arachidon- és klupadononsavak katalizátorok hatására konjugált kettős kötéseké alakíthatók. Jellegzetes izomerizálókatalizátorok nikkel vívőanyagon, átmenetifémek/nemesfémek, terc.-butil-hipoklorit, jód/jodid, kén-dioxid, szelén/szeléntartalmú katalizátorok, fémkomplexek, alkálifémek, dotált kréták, kéntartalmú katalizátorok, alkáli-alkoholok és alkáli-hidroxidok.

A konjugált kettős kötés továbbá vízlehasítással hidroxil-zsírsavakból vagy hidroxivegyületekből képezhető, amelyek már tartalmaznak kettős kötést megfe-

elő elrendezésben, vagy dihidroxi-zsírsavakból állíthatók elő. A hidroxicsoporthoz tartozó zsíradékok dehidratizálását konjugált zsíradékokká lényegében savas katalizátorok adagolásával érjük el. Az irodalomban például dehidratizálásához számos katalizátor van leírva, így például heteropolisavak (US 2261633, 1939), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (Pain Manuf. 19, 118, 1949), kénsav (US 2392119, 1946), foszforsav (GB 671368, 1952), bórsav (US 2278425, 1939) és a ftálsavanhidrid (US 224678), amelyek dehidratizált ricinusolajokhoz vezetnek. A konjugált zsírsavak ezekből az olajokból nyerhetők hidrolizálás útján. Lehetséges azonban az acetilezett hidroxizsíranyagok átalakítása termikus észterpirolízis útján konjugált zsírsavakká. Így például a DE-C3-20 18 712 számú német szabadalmi leírásban ismertetik diacetoxi-sztearinsav-metil-észter 420 °C és 580 °C között történő pirolízisét, amely 80 tömeg% konjugált részarányhoz vezet.

A konjugált kettős kötés végül részleges vagy teljes szintézis útján állítható elő.

A polimerizálás előtt adott esetben végezni kell az E,Z-, Z,E- vagy Z,Z-konfigurációba történő sztereoizomerizálást.

Konjugált kettős kötésű zsírsavakként a következők nevezhetők meg: ilyenek

- természetesen előforduló konjugált zsírsavak, így a szorbinsav, a 2,4-dekadiénsav, a 2,4-dodekadiénsav, a 10,12-oktadekadiénsav, a 9-hidroxi-10,12-oktadekadiénsav, a 13-hidroxi-9,11-oktadekadiénsav, a 9,14-dihidroxi-10,12-oktadekadiénsav, a 9,12,14-oktadekatriénsav, a 8,10,12-oktadekatriénsav, az elaeosztéarinsav (trikozánsav; punicinsav; catalpasav), likánsav, kamolénsav, parinársav;
- konjugált zsírsavak, szelektív hidrogénezés útján, így az izánsav, izanolsav, ximeninsav, matrikiasav, lachnoffilsav, mikomicinsav;
- konjugált zsírsavak, izolén-zsírsavak izomerizálása útján, így például Edenor UKD 60/10 (Fa. Henkel)
- konjugált zsírsavak, például hidroxi-zsírsavak, így ricinus-zsírsavak vízlehasítással ricinolsavból.

Előnyös A komponensek a következők: ricinus-zsír-sav, ricinus-zsír-sav-metil-észter, UKD-zsírsavak, UKD-zsír-sav-metil-észter, dehidratizált ricinusolaj, konjugált sáfrányolaj és napraforgóolaj. Az UKD-zsírsavaknál, illetve -zsír-sav-metil-észtereknél konjugált kettős kötéssel rendelkező zsírsavakról, illetve zsír-sav-metil-észterekről van szó, amelyek többszörösen telítetlen zsírsavakból, különösen napraforgóolaj-alapú olajokból állíthatók elő.

B1 komponens

„Elektronakceptor-helyettesítőkkel rendelkező al-kén- vagy alkinkomponens” megnevezésen (amely B komponens) olyan 3–10, különösen 4–32 szénatomot tartalmazó vegyületeket kell érteni, amelyek a C–C kettős kötés vagy a C–C-hármas kötés szomszédságában elektronokat vonzó tulajdonságokkal rendelkeznek. Ilyenek például a $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$,

$-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONR}_2$ vagy az $-\text{NO}_2$ csoportok, amelyekben R jelentése 1–98 szénatomos alkilcsoport.

Ténylegesen megnevezzük a maleinsavat, a citromsavat, az itakonsavat, az akonitsavat, az acetiléndikarbonsavat és a 3,4,5,6-tetrahidroftálsavat. Ezeknek a savaknak a származékai, így az anhidrid, imid, 1–30 szénatomos alkil-imid az alkilcsoportban, a nitril, amid, valamint az 1–30 szénatomos alkil- és aril-amid az alkil-aril-csoportban, az aldehid és az 1–30 szénatomos észterek és félészterek aldehidjei alkalmazhatók. Példaképpen megnevezzük a maleinsavanhidridet, a maleinsavdinitrilt, a maleinsav-dihexil-észtert, a maleinsav-benzil-butyl-észtert, továbbá a fumársav-dihexil-észtert, a fumársavdinitrilt, a fumársav-monoetil-észtert, az itakonsavanhidridet, az itakonsav-dimetil-észtert, az acetiléndikarbonsav-dietil-észtert, valamint a 3,4,5,6-tetrahidroftálsavanhidridet. Az említett származékok elegyei szintén alkalmazhatók.

Az előnyös B1 komponensek a maleinsav, a citromsav, az itakonsav, az akonitsav, a 3,4,5,6-tetrahidroftálsav, valamint ezek származékai közül kerülnek ki.

B2 komponens

A következő savak megfelelő származékai szintén alkalmazhatók második komponensként a fentnevezett savak mellett, így a krotonsav, citromsav, akrilsav, metakrilsav, ciánakrilsav és a 2,4-pentadiénsav. Származékokként számításba jönnek a következők: az amid, az 1–30 szénatomos alkil- és dialkil-amid az alkilcsoportban, a nitril, aldehid, észter és az 1–30 szénatomos alkoholok félészterei. Példaképpen megnevezzük a metil-, etil-, n-propil-, n-butyl-, izopropil-, izobutil-, szek-butyl- és terc-butyl-, n-pentil-, n-hexil-, 2-etil-hexil-, ciklohexil-, n-heptil-, n-oktil-, fenil-etil-, 2-metoxietil-, 2-butoxi-etil-, fenil-propil-, furfuriakrilát- és -metakrilát-vegyületeket. Lehetőség szerint alkalmazható a citromsav-észter, a krotonsavamid, a metakrilamid, az akrilamid, a ciánakrilsav-etil-észter, a krotonsav-metil-észter, a krotonsavnitril, a fahéjsav-benzil-észter és a fahéjaldehid.

C komponens

„Alkén elektronakceptor-szubsztituensek nélkül” (C komponens) megnevezésen például vinil-étert, vinil-észtert, alfa-olefint, sztirolszármazékokat, konjugált szénhidrogéneket és vinil-pirrolidont kell érteni, mivel az éter és az észter alkilcsoportja 1–30 szénatomot tartalmaz. Példaképpen a vinil-acetátot, -propionátot, -butirátot, -laurátot és -sztearátot, az etil-vinil-étert, 1-decént, valamint az alfa-metil-sztirolt, β -metil-sztirolt, vinil-toluolt és a terc-butyl-sztirolt, a klór-sztirolt, a butadiént és az izoprént nevezzük meg. Előnyös C komponensek a vinil-éter, vinil-észter, sztirol és a vinil-pirrolidon.

Az A, B és C komponensek molaránya 1:0,1–10:0–10 tartományban, előnyösen 1:0,5–1,5:0,2–10 tartományban van.

A találmány szerinti polimer átlagos molekulatömege 5000 felett, előnyösen 10 000 felett van. Molekula-

tömegeket egészen 1 700 000 g/mol-ig kaptunk. A molekulatömegeket gélpermeációs kromatográfia segítségével határoztuk meg (példák).

A találmány szerinti polimerek tulajdonságai függenek az anyagoktól és a reakciókörülményektől. A termék tulajdonságai a lágytól, az erősen ragadóstól a gumielasztikuson át egészen a ragadásmentes, szilárd polimerekig terjednek.

A találmány szerinti polimerek alapján véve egyszerűen az A és B, valamint adott esetben a C reakciókomponensek keverése és ezt követő felmelegítése útján állíthatók elő.

A találmány szerinti polimerek mind tömegben, mind oldatban, illetve diszperzióban előállíthatók. Alkalmos oldószerek azok, amelyek nem hatnak gyök-gátlóként. Oldószerekként például éterek, így tetrahidrofuran és dioxán, alkoholok, így metanol, etanol és izopropanol, észterek, így ecetsav-etil-észter és -propil-észter, valamint n-butil-acetát, glikol-éter-acetátok, így metil-, etil- és butil-acetát, ketonok, így acetone és ciklohexanon, dialkil-karbonsavamidok, így például dimetil-formamid, dimetil-acetamid és N-metil-pirrolidon, aromások, így benzol, toluol és xilolok, alifás szénhidrogének, így hexán és izooktán, aliciklusos szénhidrogének, így ciklohexán és klórozott szénhidrogének, így metil-klorid, kloroform, diklór-etán és terc.-butil-klorid kerülnek alkalmazásra. Ugyancsak lehetséges oldószerekként olyan anyagok használata, amelyek alacsony gőznyomásuk miatt szokásosan alkalmazhatók lágyítókként, például zsírsav-észterek, polietilén-glikolok és ftálsav-észterek.

Lehetséges az is, hogy a polimerizálást emulziós polimerizációként (csepp-polimerizáció) hajtsuk végre.

Abban az esetben, ha nem alkalmazunk iniciátort, akkor a hőmérsékletnek 20–250 °C, különösen 80–200 °C közötti tartományban kell lennie. Mivel a reakció hőfejlődéssel jár, elegendő az, ha a reakcióelegyet 40 °C és 150 °C közötti hőmérsékleten melegítjük. Abban az esetben, ha gyökképző iniciátorokat alkalmazunk, akkor elegendő, ha a hőmérsékleteket 0–200 °C, különösen 30–150 °C tartományban tartjuk.

Gyökképzőkként megnevezzük az acetil-ciklohexán-szulfonil-peroxidot, a peroxi-dikarbonátot, a diizopropil-peroxi-dikarbonátot, a terc.-amil-perneodekanoátot, a terc.-butil-perneodekanoátot, a terc.-amil-perpivalátot, a bisz(2,4-diklór-benzoil)-peroxidot, a terc.-butil-perpivalátot, a bisz(3,5,5-trimetil-hexanoil)-peroxidot, a dioktanoil-peroxidot, a didekanoil-peroxidot, a dilau-roil-peroxidot, a bisz(2-metil-benzoil)-peroxidot, a szukcinil-peroxidot, a dibenzoil-peroxidot, továbbá a terc.-butil-per-2-etil-hexanoátot, a bisz(4-klór-benzoil)-peroxidot, a terc.-butil-permaleinátot, az 1,1-bisz(terc.-butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciklohexánt, az 1,1-bisz(terc.-butil-peroxi)-ciklohexánt, a terc.-butil-peroxi-izopropil-karbonátot, a terc.-butil-per-3,5,5-trimetil-hexanoátot, a 2,5-dimetil-hexán-2,5-diperbenzoátot, a terc.-butil-peracetátot, a terc.-amil-perbenzoátot, a terc.-butil-perbenzoátot, a 2,2-bisz(terc.-butil-peroxi)-butánt, a 2,2-bisz(terc.-butil-peroxi)-propánt, a dikumil-peroxidot, a terc.-butil-kumil-peroxidot, a 3-terc.-bu-

til-peroxi-3-fenil-ftalidot, a bisz(terc.-butil-peroxi-izopropil)-benzolt, a 2,5-dimetil-hexán-2,5-di-terc.-butil-peroxidot, a 3,5-bisz(terc.-butil-peroxi)-3,5-dimetil-dioxolán-1,2-t, a di-terc.-butil-peroxidot, a 2,5-dimetil-hexin-3,2,5-di-terc.-butil-peroxidot, a 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxa-ciklononánt, a p-metán-hidroperoxidot, a pinán-hidroperoxidot, a diizopropil-benzol-monohidroperoxidot, a kumol-hidroperoxidot, a terc.-butil-hidroperoxidot, az azo-bisz(2,4-dimetil-valeronitril)-t, az azo-bisz(izobutironitril)-t, a dibutil-peroxi-dikarbonátot, a diizononanoil-peroxidot, a terc.-butil-perizo-nonaoátot, a di-terc.-butil-peroxidot, az 1,1-bisz(terc.-butil-peroxi)-3,5,5-trimetil-ciklohexánt, a 3,5-bisz(terc.-butil-peroxi)-3,5-dimetil-dioxolán-1,2,2,5-dimetil-hexin-2,5-di-terc.-butil-peroxidot, az acetil-ciklohexán-szulfonil-peroxidot, a diciklohexil-peroxi-dikarbonátot, a bisz(4-terc.-butil-ciklohexil)-peroxi-dikarbonátot, a di-2-etil-hexil-peroxi-dikarbonátot, a dimirisztill-peroxi-dikarbonátot, a dicetil-peroxi-dikarbonátot, a terc.-butil-perizononanoátot, a terc.-butil-perbenzoátot, a terc.-butil-perpivalátot, a terc.-butil-peroxi-maleinátot, a terc.-butil-peroxi-benzoátot, a dikumil-peroxidot, a didekanoil-peroxidot, a metil-etil-ke-ton-peroxidot, a 2,2'-azo-bisz(2,2-dimetil-valeronitril)-vegyületet és a 2,2'-azo-bisz(izobutironitril)-t.

Ezeket a gyökképzőket 0,05 tömeg% és 10 tömeg% közötti, különösen 0,1 tömeg% és 3 tömeg% közötti mennyiségekben használjuk az A komponensre számítva.

Meglepő módon azt találtuk, hogy azoknál a technikai konjugált zsírsavaknál, amelyek mellékkomponensekként telített és telítetlen zsírsavakat, így sztearin-, olaj- és linolsavat tartalmaznak, a polimerizációt nem gátolják, jóllehet éppen az izolált kettős kötésekkel rendelkező telítetlen zsírsavak gátló tulajdonságokkal rendelkeznek. A reakciótermék ennél fogva rendszerint pontosan ezeket a zsírsavakat, illetve ezek származékait tartalmazza extrahálható mellék-alkotóanyagként. A nyers polimerek ennél fogva olyan lágyelasztikus tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek előnyösek lehetnek speciális alkalmazások számára. Tisztítás, például desztillálás vagy frakcionáló kicsapás útján előállíthatók voltak lágyítómentes polimerek.

Polimerizálásnál oldatban kicsapathatók a polimerek. Amennyiben nem ez lenne az eset, akkor olyan szerves folyadék adagolása útján csapjuk ki a polimert, amely kisebb vagy nagyobb polaritással rendelkezik, mint a reakcióközeg. Rendszerint ennél a feldolgozásnál a kis molekulájú anyagok maradnak oldatban, és így leválaszthatók. Például acetone/hexán vagy acetone/víz elegyekkel történő oldás és kicsapás útján a polimerek frakcionálhatók is. A polimerek monomereknek és más kis molekulájú anyagoknak a desztillálása útján is tisztíthatók.

Az ily módon előállított polimerek közvetlenül alkalmazhatók bevonáshoz, ragasztáshoz, tömítéshez, töltéshez vagy szerkezeti anyagként.

Mégis inkább lehetséges a polimerben lévő reaktív csoportoknak a teljes vagy részbeni átalakítása. Ehhez különösen alkalmasak a karbonsavak, illetve ezek

származékai, mindenekelőtt a találmány szerinti polimereknek az anhidridcsoportjai.

A reagensek a polimerek módosításához mono- vagy polifunkciók lehetnek.

Funkciós csoportokként használhatók a szerves kémiából ismert funkcionális vegyületek. Ezek közül mindenekelőtt megemlíthjük a hidrox-, merkapt-, éter-, észter-, karboxi-, karboxilát-, amino- és amidocsoportokat. Reaktív csoportokként a polimerekkel szemben mindenekelőtt számításba jönnek az epoxi-, izocianát-, merkapt-, hidrox- és az aminocsoportok. Reagensekként közelebbről megnevezünk a polimer módosítás számára vegyületeket, amelyek a következők:

- alkoholok, így metanol, etanol, izopropanol, butanol, hosszú láncú zsíralkoholok, telítetlen zsíralkoholok, elágazó láncú zsíralkoholok, zsíralkohol-eteroxilátok, abietol, benzil-alkohol, fenoxi-etanol, monoetanol-amin, dietanol-amin, trietanol-amin, etilén-glikol, propilén-glikol, polietilén-glikolok, 1,6-hexándiol, 1,12-dihidrox-1,12-oktadecán, glicerol-diacetát, 1,2-O-izopropilidén-glicerol, monoakril-gliceridek, ricinolsav-metil-észter-, tej-sav-etil-észter, hidroxivajsav;
- aminok, így butil-amin, oltadecil-amin, benzil-amin, etilén-diamin, hexametilén-diamin, Jelfaminok, 1,4-fenilén-diamin;
- epoxidok, így etilén-oxid, propilén-oxid, ciklohexén-oxid, alfa-olefin-epoxid, epoxidált zsír és olaj, epoxidált zsírsavak és ezek észterei, epoxidkeményítő, így biszfenol-A-diglicidil-éter.

A polimeranalóg reakció útján kapott vegyületeket a maguk részéről átalakíthatjuk, például oxidatív utánkeményítéssel szikkatívak, oltás, dehidratizálás hatására imidekké és izocianátokkal történő átalakítás útján.

A polimer módosítás különös módjaként megemlíthjük a sók képzését, a vulkanizálást, az utó-térhálósítást peroxidokkal és a hidralást. A sókkal történő átalakításnál különbséget kell tenni egy- és többértékű fémek között. A többértékű fémek, így például a kalcium, a cink és az alumínium térhálósított polimerekhez (ionomerek) vezetnek, ahogy azok le vannak írva a DE 4211118 számú német szabadalmi leírásban. Egyéb-ként térhálósított polimereket kapunk akkor is, ha polifunkciós reagenseket alkalmazunk.

A polimeranalóg átalakítás tömegben vagy oldatban történik. Ehhez csak olyan oldószerek alkalmasak, amelyek nem reagálnak a polimer funkciós csoportjaival, például éterek, így dietil-éter, terc.-butil-metil-éter, tetrahidrofuran és dioxán, továbbá észterek, így az ecetsav-etil-észter és -propil-észter, valamint n-butil-acetát, glikol-éter-acetát, így metil-, etil- és butil-glikol-acetát, valamint ketonok, így az acetone és a ciklohexanon, továbbá a dialkil-karbonsavamidok, így a dimetil-formamid, dimetil-acetamid és az N-metil-pirrolidon, ezeken kívül az aromások, így a benzol, toluol és a xilolok, továbbá az alifás szénhidrogének, így a hexán és az izooktán, továbbá az aliciklusos szénhidrogének, így ciklohexán és a klórozott szénhidrogének, így a metilén-klorid, kloroform, diklór-etán és a terc.-butil-klorid.

Lehetséges azonban az is, hogy a reagenst oldószerként alkalmazzuk a módosítás számára. Alkalmazhatunk például alkoholokat, így metanolt, etanolt vagy izopropanolt vagy aminokat, így butil-amint és másokat.

Ugyancsak lehetséges a módosításnál oldószerként lágyító használata.

Ennek a polimeranalóg reakciónak a segítségével a primer keletkező találmány szerinti polimereket fizikai és kémiai tulajdonságaiban messzemenően variálhatjuk. Így kapunk metanollal való kezelés után extrém ragasztótulajdonsággal rendelkező lágy gyantát. Polimereknek olyan szerves folyadékokkal történő kicsapása, amelyek kisebb vagy nagyobb polaritással rendelkeznek, mint a reakcióközeg, ragadásmentes, elasztikus polimerekhez vezet, amelyek átlátszó fóliákká húzhatók. A találmány szerinti polimerek alkalmazhatók rétegezéshez, ragasztáshoz, tömítéshez, töltéshez és szerkezeti anyagként, különösen olvadó ragasztóanyagokként, ragadóssá tevő anyagokként vagy erősen ragadós diszperziókként. Ezen túlmenően alkalmasak a találmány szerinti polimerek sóik formájában alkotóanyagokként mosószerek számára, stabilizátorokként emulziók számára és mint sűrítőanyagok.

A találmány szerinti polimerek, illetve a módosított polimerek masszában, oldatban vagy emulzióban, illetve diszperzióban alkalmazhatók. A változóan beállítható tulajdonságok alapján ezek kötőanyagokként, ragasztóanyagokként, ragadó tömítőmasszákként és bevonatokként használhatók. A polimerek különösen alkalmasak különböző elasztikus viselkedéssel vagy különböző hőtágulási együtthatóval rendelkező alapok számára. Ez az eset áll fenn rendszerint különböző alapoknál. Alapokként számításba jönnek a fémek, így az alumínium, fa, kartonpapír, papír, falburkolatok, így a tapéták, parafa, bőr, filc, textíliák, műanyagok, különösen padlóbevonatok PVC-ből, limóleum és poliolefinnek, ásványi anyagok, így üveg, kvarc, salak, kő, kerámia és fémek. A műanyagok fóliák, lapok vagy egyéb formarészekben vannak jelen.

A találmány szerinti polimerek, illetve a módosított polimerek különösen alkalmasak nyomfestékek, ragasztóceruzák, padlóburkolat-ragasztóanyagok, mindent ragasztók, plasztiszolok, olvadó ragasztóanyagok, illetve olvadó tömítőanyagok, így fugatömítő masszák előállításához és kemény felületek, valamint textíliák és papír bevonására is.

A találmány szerinti polimerek, illetve módosított polimerek extrudálhatók, és ezzel fröccsöntőre is alkalmasak. Ezek például szerkezeti anyagokként is használhatók.

A találmány szerinti polimerek, illetve módosított polimerek, különösen a sók, az átalakulási termékek polietilén-glikolokkal, alkalmasak polimer emulgátorokként, diszpergátorokként, vastagító szerekként vagy alkotóanyagokként mosószerek számára.

A kis molekulájú polimerek, illetve módosított polimerek alkalmasak lágy gyantákként és ragadóssá tevő anyagokként más, kereskedelmi polimerek és polimer-diszperziók módosításához.

A találmányt a következőkben példák segítségével közelebbről is bemutatjuk.

A leírásban, a példákban és az igénypontokban a részeket, százalékokat, valamint az arányokat tömegrészekben, tömegszázalékokban és tömegarányokban adjuk meg, amennyiben másként nem jelöljük azokat.

A hőmérsékleteket Celsius-fokokban adjuk meg.

Példák

A) Vizsgálati módszerek

1. Az üvegátalakulás-hőmérsékletet (TG) a következő módon határoztuk meg: DSC 910 DuPont 2100 mérőcella, Al-tégely 5 lyukkal a fedélben, 3 l/h N₂, 20 K/perc, alkalmazásával

2. A molekulásúlyokat géppermeációs kromatográfiával (GPC) a következő kivitelezéssel:

Futtatószer: tetrahidrofurán p.a.

Oszloprendszer: Waters cég Styragel oszlopsora (6 egymás után kapcsolt oszlop 106, 105, 104, 103, 500 és 100 angströmmel, minden kor 300×7,8 mm)

Átfolyás: 1,0 ml/perc

Meghatározás: RI-detektor RID 6A (Fa. Shimadzu)

Detektortartomány: 128

Kromatográfia-adatrendszer: spektrumadatrendszer

Időtartam: 75–90 perc

Próba-előkészítés: kb. 100–200 mg próbát 50 ml-es mérőlombikba pontosan bemértünk és THF-fel a jelig töltöttünk. Legalább 8 óra várakozási idő után ezeknek a próbaoldatoknak a hánnyadát szűrőelöltéssel szűrtük, és utána kromatografáltuk.

Hitelesítés: különböző molekulatömegű polisztirolt THF-ben oldottunk (Fa. PSS)

Megadjuk a molekulásúly számátlagát (Mn) és a súlyátlagát (Mw).

3. A húzószilárdságot a következő módon határoztuk meg:

Próbatest: bükk zárófa, kemény PVC, alumínium nagyság: 25×80 mm², ragasztófelület: 25×20 mm²

Tárolás: normálklíma 23 °C/50% rel. nedvesség keltetőszekrény 40±0,5 °C

Szakító gép: Instron, 4200-as széria

Vizsgálati paraméterek

Sebesség 50 mm/perc

Erőfelvétel 10 KN (max.)

Vezérmű PC, Instron anyagvizsgáló rendszer 104

Próbatest mennyisége 5 próbaként

4. A zsírkémiai mutatószámokat a következő DGF-módszerekkel határoztuk meg:

Savszám (SZ): DGF C-V2

Elszappanosításszám (VZ): DGF M-IV2

Hidroxisszám (OHZ): DGF C-V 17b

Jódszám (IZ): DGF C-V 11d

A savszámot (SZ), az elszappanosításszámot (VZ) és a hidroxisszámot (OHZ) mg KOH/g-ban, a jódszámot (IZ) jód/100 g-ban adjuk meg.

B) A következő nyersanyagokat alkalmaztuk:

1. Edenor UKD 60/10 konjugált zsírsav (a Henkel KGaA kereskedelmi terméke) a következő specifikációkkal:

SZ: 198–203

IZ: 138–148

Konjugált zsírsavak mennyisége: 56–67%

Linolsav: 2–9%

Olajsav: 19–34%

2. Dedico 5981 ricinus-zsírsav (az Unichema kereskedelmi terméke) a következő specifikációkkal:

SZ: 193–198

VZ: 195–202

C) Példák

1. példa

Ricinus-zsírsav átalakítása maleinsavanhidriddel

Egy 2 literes háromnyakú gömblombikba bemértünk 900 g ricinus-zsírsavat és 196,9 g maleinsavanhidridet. Reaktorként két egymásra helyezett visszafolyató hűtővel rendelkező keverőkészülék szolgált. Az alsót olyan termosztáthoz kapcsoltuk, amelyet 55 °C-ra állítottunk be azért, hogy a maleinsavanhidrid ne kristályosodjon ki a hűtőben. A felsőt csapvízzel hűtöttük, majd egy fűtőgombával felmelegítettük. A maleinsavanhidrid 50 °C-os belső hőmérsékleten megolvadt, és megkezdődött az exoterm reakció. Az exoterm reakció végeztével az anyagot 115 °C-ra melegítettük. A sárga-narancs színű világos folyadék viszkozitása 30 perc után megnövekedett. Ezt követően a fűtést eltávolítottuk. Szobahőmérsékletnél sárga, átlátszó és nagyon viszkózus volt.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. Az 51,7 tömeg% kis molekulájú résznek a molekulatömege Mn=392 dalton és Mw=485 dalton volt. A 48,3 tömeg% nagy molekulájú résznek a molekulatömege Mn=15 991 dalton és Mw=40 402 dalton volt.

2. példa

a) Ricinus-zsírsav-metil-észter

Egy 6 literes keverőkészülékbe bemértünk 2000 g ricinus-zsírsavat, 2193 g metanolt és 19,2 g metánszulfonsavat. Az elegyet felmelegítettük 67 °C-ra fűtőgombával, és visszafolyatási hőmérsékleten forraltuk. A kezdetnél világos, sárga folyadék a reakcióban zavarossá vált. Körülbelül 8 óra után a savszám 5-nél volt, és a reakciót befejeztük. Vákuumban (kb. 10 mbar) 75 °C-ig ledesztilláltuk a felesleges metanol/H₂O-ot. Ezután a terméket forró vízzel semlegesre mostuk, és ezt követően szárítottuk. Ezután 180 °C az iszap hőmérséklet eléréséig ledesztilláltuk a metil-észtert. Emellett 10%-ot vettünk előpárlatként. Miután a terméket lehűtöttük, sárga, világos és folyékony terméket kaptunk.

Jelzőszámok: SZ: 5,2

OHZ: 3

VZ: 192

GPC: Mn=283 dalton, Mw=334 dalton

b) Ricinus-zsírsav-metil-észter átalakítása maleinsavanhidriddel

Egy 2 literes háromnyakú gömblombikba bevittünk 600 g ricinus-zsírsav-metil-észtert és 132 g maleinsavanhidridet. Két hűtővel (1. példa) ellátott keverőkészü-

léket és egy fűtőgombát alkalmaztunk fűtőforrásként. Ezután az elegyet 110 °C-ra melegítettük és 6 óra hosszat főztük, majd ezután a reakciót befejeztük. Ily módon szobahőmérsékleten sárga színű, világos és könnyen sűrűn folyó terméket kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 46 tömeg% kis molekulájú résznek a molekulatömege $M_n=364$ dalton és az $M_w=431$ dalton volt. Az 53,4 tömeg% nagy molekulájú résznek a molekulatömege $M_n=1195$ dalton és $M_w=32\,864$ dalton volt.

c) Ricinus-zsír-sav-metil-észter-MSA-polimer átdesztillálása

300 g ricinus-zsír-sav-metil-észternek átalakulási termékét maleinsavanhidriddel (2. példa) együtt melegítettük fűtőgombával 500 ml-es háromnyakú gömbömbikban. Mágneses keverés közben nagyvákuumban 240 °C-ra felmelegítettük a terméket, majd desztilláltuk. Maradékként (202,2 g) rendkívül ragadós gyanta keletkezett, a kapott desztillátum (97,8 g) világossárga színű és folyékony volt.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A kis molekulájú hányad 26,1 tömeg% volt és a molekulatömege $M_n=462$ dalton és $M_w=517$ dalton volt. A 73,9 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=9174$ dalton és $M_w=28\,957$ dalton volt.

3. példa

Edenor UKD 60/10 átalakítása maleinsavanhidriddel

Egy 2 literes háromnyakú lombikkal rendelkező keverőkészülékbe bemértünk 800 g Edenor UKD 60/10-et és 192 g maleinsavanhidridet. Lassú felhevítésnél a reakció exotermmé vált, miközben a hőmérséklet 100 °C fölé emelkedett. Szobahőmérsékletre való lehűlés után sárga gumielasztikus anyagot kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 35 tömeg% kis molekulájú hányad $M_n=345$ dalton és $M_w=428$ dalton molekulatömeggel rendelkezett. A 65 tömeg% nagy molekulájú hányad $M_n=9191$ dalton és $M_w=36\,486$ dalton molekulatömeggel rendelkezett.

4. példa

a) Edenor UKD 60/10-metil-észter előállítás

Észterezéshez 1820 g Edenor UKD 60/10-et, 2080 g metanolt és 15,6 g metánszulfonsavat egy 6 literes háromnyakú lombikba vittünk, és nitrogénnel betakartuk. A terméknek a savszáma 5 óra hosszat 67 °C-on történt visszafolyatás után 4 lett. Metanol/ H_2O elegyet 80 °C-on vákuumban (körülbelül 10 mbar) ledesztilláltuk. Ezt követően a terméket forró vízzel semlegesre mostuk, és utána szárítottuk. Nagyvákuumban 5 tömeg% előpárlatot vettünk le, és utána 180 °C iszaphőmérséklet eléréséig desztilláltuk. Ily módon sárga színű, átlátszó és folyékony desztillált metil-észtert kaptunk.

SZ: 6,7

VZ: 201

OHZ: 2,3

GPC: $M_n=304$ dalton és $M_w=356$ dalton

b) Edenor UKD 60/10-metil-észternek az átalakítása maleinsavanhidriddel

Egy 4 literes háromnyakú gömbömbikkal rendelkező keverőkészülékbe bemértünk 1325 g Edenor UKD 60/10-metil-észtert és 26,5 g maleinsavanhidridet, majd az egészet 7 óra hosszat főztük 116 °C-on. Ily módon lehűlés után sárga színű, átlátszó és sűrűn folyó terméket kaptunk. GPC szerint a termék 2 frakcióból állt: a 48 tömeg% kis molekulás hányad molekulatömege $M_n=269$ dalton és $M_w=383$ dalton volt.

Az 52 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=12\,266$ dalton és $M_w=43\,936$ dalton volt.

c) Edenor UKD 60/10-metil-észter-MSA-polimernek a desztillálása

Az Edenor UKD 60/10 maleisavval alkotott 200 g átalakulási termékét (4b. példa) együtt melegítettük 500 ml-es kétnyakú gömbömbikkban fűtőgombával. A terméket mágneses keverés közben nagyvákuumban 240 °C iszaphőmérsékletig melegítettük és desztilláltuk. Ily módon 138,7 g maradékot kaptunk sárga színű ragadós anyagként, és 71,3 g desztillátumhoz jutottunk, amely világossárga és folyékony volt.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 21 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_n=273$ dalton és $M_w=386$ dalton volt. A 79 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=11\,355$ dalton és $M_w=45\,113$ dalton volt.

5. példa

a) Edenor UKD 60/10-MSA-polimer gőzölése

Egy 2 literes négynyakú gömbömbikba bemértünk 500 g Edenor UKD 60/10-et és 120 g maleinsavanhidridet. A reakciót a 3. példában leírtak szerint viteleztük ki. A reakció befejezése után a készüléket egy vízgőz-bevezető cső és egy desztillálódó körűl leszállóhűtővel bővítettük. Ezután 100 °C-on 3 óra hosszat vízgőzt vezettünk be. A termék fehér és krémszerű volt. Bizonyos idő után víz vált le.

b) Edenor UKD 60/10-MSA-polimer elszappanosítása KOH-dal

100 g Edenor UKD 60/10 átalakulási terméket maleinsavanhidriddel (3. példa) együtt bevittünk 500 ml-es háromnyakú gömbömbikba, majd hozzáadtunk 64 g 50 tömeg%-os káliúgot, és hozzácsepegtettünk 98,3 g vizet. Az elegyet 80 °C-on 3,5 óra hosszat kevertük, és a lehűlés után barna színű viszkózus terméket kaptunk.

c) Edenor UKD 60/10-MSA-polimer elszappanosítása ammóniával

100 g Edenor UKD 60/10 átalakulási terméket maleinsavanhidriddel (3. példa) együtt oldottunk 400 g acetonnal, és az oldathoz hozzáadtunk 100 g vizet. Az oldatot normálynymáson melegben körülbelül 200 ml-re betöményítettük. Lehűlés után fehér w/o emulziót kaptunk, amely az üveget nem nedvesítette. Az emulzió színe 3 napi tárolás után bézs (beige) színre változott.

Ehhez az emulzióhoz melegben 5 g Rilanit HRE 60-at vittünk, és erőteljes keverés közben ammóniát adtunk hozzá addig, ameddig a 7-es pH-értéket el nem

értük. Lehűlés után átlátszó, barna és nagy viszkozitású oldatot kaptunk. Az oldatot rendkívüli módon fonállá húzva és szárítva elasztikus filmmé alakítottuk. Ez 3-4 héten belül nagyon rideggé vált. Az oldat alkalmas volt papír ragasztásához. A kötési idő 2-3 percig tartott. Nem volt észlelhető semmiféle átzsírosodás.

6. példa

Edenor UKD 60/10 átalakítása maleinsavanhidriddel gyökindító behatása közben

200 ml acetonban feloldottunk 58,8 g maleinsavanhidridet és 280,0 g Edenor UKD 60/10-et, és hozzáadtuk 2,2 g dilauroil-peroxid 20 ml acetonnal készített oldatát. Ezt követően az elegyet keverés közben lassan felmelegítettük 64 °C-ra, és körülbelül 8 óra hosszat visszafolyatás közben forraltuk. Lehűlés után a nagy viszkozitású oldatot vákuumban bepároltuk, és így nagyon ragadós és lágy polimerfilmet kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 40 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_n=333$ dalton és $M_w=407$ dalton volt. A 60 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=26\,551$ dalton és $M_w=81\,231$ dalton volt.

A reakcióoldat másik feléből a keletkezett polimert körülbelül 250 g n-hexánnal kicsaptuk. Dekantálás útján az oldószereket messzemenően elválasztottuk a polimertől, a polimert még egyszer mostuk n-hexánnal, és a visszamaradó oldószereket desztillálással eltávolítottuk. Így módon 110 g közel színtelen, átlátszó és ragasztómentes polimert kaptunk, amely jól oldható volt acetonban, tetrahydrofuránban és metanolban.

A GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 12 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_n=344$ dalton és $M_w=413$ dalton volt. A 88 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=27\,471$ dalton és $M_w=8344$ dalton volt. Olvadástartomány: >150 °C háromhetes tárolás után TG: körülbelül 10 °C (kéthetes tárolás után)

7. példa

Edenor UKD 60/10-metil-észter átalakítása maleinsavanhidriddel gyökképzők hatására

200 ml acetonban feloldottunk 58,8 g maleinsavanhidridet és 294 g Edenor UKD 60/10-metil-észtert (4. példa), és 2,3 g dilauroil-peroxid (DLP) 20 ml acetonnal készített oldatát adtuk hozzá. Ezt követően keverés közben az elegyet lassú ütemben felmelegítettük 64 °C-ra, és körülbelül 7 óra hosszat visszafolyatás közben melegítettük. Lehűlés után a reakcióoldatot vákuumban bepároltuk. Így módon nagy viszkozitású, aranysárga folyadékot kaptunk, amelyet együtt kevertünk körülbelül 800 g n-hexánnal szobahőmérsékleten. Emellett fehér, erősen szálhúzó csapadék keletkezett. Az oldószert dekantálással eltávolítottuk, és a maradékot vákuumban szárítottuk, és így 210 g aranysárga színű, lágyelasztikus polimert kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 10 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_n=371$ dalton és $M_w=446$ dalton volt. A 90 tömeg%

nagy molekulájú fázis molekulatömege $M_n=24\,321$ dalton és $M_w=79\,116$ dalton volt.

Olvadástartomány: 85–95 °C

TG: –22-től –32 °C-ig.

8. példa

Edenor UKD 60/10-metil-észter átalakítása maleinsavanhidriddel (MSA) és vinil-acetáttal gyökképzők hatására

200 g acetonban szobahőmérsékleten melegítés nélkül feloldottunk 280 g Edenor UKD 60/10-et, 58,8 g MSA-t, 51,6 g vinil-acetátot és 2,7 g DLP-t, és az oldatot ezt követően 7,5 óra hosszat körülbelül 70 °C-on visszafolyatás közben melegítettük. 2 óra után a viszkozitás megnövekedése volt felismerhető, és a visszafolyatási hőmérséklet egészen a reakció megszakításáig folyamatosan egészen 65 °C-ra ment vissza. A következő napon 110 acetont desztilláltunk le, és a desztillációs maradékot tisztítottuk, azaz 2-szer extraháltuk körülbelül 500-500 g hexánnal a kis molekulájú hányadot. Az oldószer dekantálása és a maradék vákuumban történt szárítása után átlátszó, színtelen, nem ragadós, kissé elasztikus polimert kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt: a 10 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_n=371$ dalton és $M_w=446$ dalton volt. A 84 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=64\,231$ dalton és $M_w=1\,698\,000$ dalton volt. TG: +23 °C.

9. példa

Edenor UKD 60/10-metil-észter átalakítása maleinsavanhidriddel és akrilsavval gyökképzők hatására

200 g acetonban szobahőmérsékleten feloldottunk melegítés nélkül 280 g Edenor UK 60/10-et, 58,8 g MSA-t, 43,2 g akrilsavat és 2,7 g dilauroil-peroxidot, és a keletkezett átlátszó oldatot ezt követően 7,5 óra hosszat körülbelül 71 °C-on visszafolyatás közben melegítettük. A viszkozitás növekedése 2 óra múlva felismerhető volt, és a visszafolyatási hőmérséklet a reakció megszakításáig folyamatosan egészen 67 °C-ra ment vissza. A legközelebbi napon 114 g acetont ledesztilláltunk, és a desztillációs maradékot tisztítottuk, azaz kétszer extraháltuk körülbelül 500-500 g hexánnal a kis molekulájú hányadot. Az oldószer dekantálása és a maradék vákuumban történt szárítása után átlátszó, színtelen, nem ragadós, gyengén elasztikus polimert kaptunk.

GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A 10 tömeg% hányad molekulatömege $M_w=511$ dalton volt. A 90 tömeg% nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=47\,048$ dalton és $M_w=142\,730$ dalton volt. TG: +16 °C.

10. példa

Valamely Edenor UKD 60/10-MSA-polimer tisztítása

Különösen tiszta polimer 6. példa szerinti előállításához 601 g Edenor UKD 60/10-et, 127 g MSA-t és 7,1 g dilauroil-peroxidot metil-etil-keton és petroléter elegyében (472 g és 728 g) reagáltattunk. Tisztításhoz

a primer kicsapódó polimert 300 g petroléterrel mostuk, ezt követően 200 g metil-etil-etonban felvettük és 600 g petroléterrel kicsaptuk. Ezt követően a polimert 400 g petroléterrel ismét mostuk, és utána szárítottuk. Ily módon szintelen és szilárd terméket kaptunk (GPC: 92 tömeg% polimer). További tisztításhoz a polimert ismét feloldottuk metil-etil-etonban, petroléterrel kicsaptuk és négyszer mostuk 300-300 g petroléterrel. Így szintelen és szilárd terméket kaptunk (GPC: 98,6 tömeg% polimer Mn=40 000 és Mw=95 000-rel).

11. példa

Edenor UKD 60/10-MSA-polimer hidrálása

A 6. példához hasonlóan 650 g Edenor UKD 60/10-ből, 137 g MSA-ból és 7,9 g dilauroil-peroxidból (516 g és 787 g) metilén-klorid/petroléterben polimert állítottunk elő. A polimert 300 g petroléterrel tisztítottuk (GPC: 89 tömeg% polimer Mn=41 000-rel). Ennek a terméknek 100 g 50%-os oldatához THF-ben hozzáadtunk 300 g THF-et és szénre felvitt 1,25 g palládiumot, majd az egészet 80 °C-on és 100 bar hidrogénnyomáson 6 óra hosszat hidráltuk. A terméket celiten átszűrjük, az oldószert lepároltuk, és ezt követően a terméket szárítottuk. A kapott termék szintelen és rideg volt. A GPC széles jelet mutatott Mn=500 000-nél 10 milliónál nagyobb Mw-nél 85 tömeg% hányaddal.

12. példa

Edenor UKD 60/10-MSA-polimer átalakítása oleil-alkohollal

Keverés közben a 6. példához hasonlóan 650 g Edenor UKD 60/10-ből és 137 g MSA-ból álló átalakulási termék 50 tömeg%-os oldatának 200 g mennyiségét reagáltattuk 15,8 g dilauroil-peroxiddal (516 g és 787 g) metil-etil-eton/petroléterben, és 300 g petroléterrel tisztítottuk az elegyet. (GPC: 82% polimer Mn=42 000-rel), THF-ben 72,5 g oleil-alkohollal (Ocenol 90/95 Fa. Henkel) 3 óra hosszat 70 °C-on reagáltattunk. A THF elpárologtatása után 110 g vizet és 16 g 50%-os nátronlúgot adtunk a maradékhoz, és szobahőmérsékleten 1 óra hosszat kevertük. Ily módon 50 tömeg%-os átlátszó és nagy viszkozitású oldatot kaptunk.

13. példa

Edenor UKD 60/10-MSA-polimer átalakítása etilén-glikollal

Keverés közben 0,6 g etilén-glikolt egy átalakulási termék 15 tömeg%-os oldatának 50 g mennyiségével a 6. példa szerint (650 g Edenor UKD 60/10 és 137 g MSA) 15,8 g dilauroil-peroxiddal reagáltattunk metil-etil-eton/petroléterben (516 g és 787 g), a tisztítást mosással végeztük 300 g petroléterrel (GPC: 82% polimer Mn=42 000-rel) THF-ben 4 óra hosszat visszafolytatás közben. Ily módon szintelen, átlátszó oldatot kaptunk. Az oldatot teflonlapon filmmé alakítottuk. A film átlátszó, szintelen és kemény volt. A GPC egy jelet mutatott Mn=32 600-nál 89 részarányal, két jelet pedig 1000-nél kisebb csúcsértékkel és 11 tömeg% összhányaddal.

14. példa

Edenor UKD 60/10-MSA-polimer átalakítása polietilén-glikollal

Keverés közben 11,9 g polietilén-glikol 600-at azonos mennyiségű THF-ben, valamely átalakulási termék 10 tömeg%-os oldatának 50 g mennyiségével a 6. példához hasonlóan (650 g Edenor UKD 60/10 és 137 g MSA) 15,8 g dilauroil-peroxiddal metil-etil-etonban és petroléterben (516 g és 787 g) oldottuk, a tisztítást 300 g petroléterrel történt mosással végeztük (GPC: 82% polimer Mn=42 000-rel) THF-ben, és 0,56 g N-metil-imidazolt 1 óra hosszat 64 °C-on melegítettük. Ekkor sárga, zavaros oldat keletkezett. Lehűlés után a megdermedt oldat gélle alakult, amely könnyen aktiválható volt vibráláshoz.

15. példa

Az Edenor UKD 60/10-MSA-polimer átalakítása magnézium-oxidá

38,0 g átalakulási termék 50%-os oldatát a 6. példához hasonló módon (650 g Edenor UKD 60/10 és 137 g MSA) 15,8 g dilauroil-peroxiddal metil-etil-eton/petroléterben (516 g és 787 g), 300 g petroléterrel mosva tisztítottuk (GPC: 82 tömeg% polimer Mn=42 000-rel), THF-ben 2,0 g magnézium-oxidval együtt erőteljesen kevertük. A keveréket 75 °C-on 2 óra hosszat vákuumban szárítottuk, és így a melegben elasztikus, szobahőmérsékleten kemény, világossárga masszát kaptunk.

16. példa

Az Edenor UKD 60/10-MSA-polimer teljes észterezése

Valamely 6. példa szerinti konjugált zsírsav-MSA-polimert katalizátor nélkül feleslegben lévő metanollal félészterre alakítottunk (SZ=145 mg KOH/g). A kapott 26,15 g metil-félészter-polimert 200 g dimetil-formamidban oldottuk, és keverés közben hozzáadtunk 19,2 g metil-jodidot. A 15 perc után a halvány-sárgától arany-sárgáig színeződött oldathoz lassan hozzácsepegtettünk 79,2 g 25 tömeg%-os tetrahidrobutil-ammónium-hidroxid-oldatot 45 perc alatt. Ezután 10–15 perc elteltével az eredeti átlátszó oldat zavarossá vált. Az oldószert ledesztilláltuk, a maradékot felvettük 200 ml tetrahidrofuranban (THF), és a nem oldódott THF-hányadot elkülönítettük. Ezután körülbelül 700 ml metanolnak a tiszta szűrlethez való hozzáadása után a polimert kicsaptuk, és a fennmaradó oldatot dekantáltuk. A kapott polimerből ezután a maradék oldószert vákuum segítségével eltávolítottuk. Ily módon világossárga, lágy, nagyon rugalmas és ragadós polimert kaptunk, amely már nem tartalmazott kis molekulájú alkotóanyagokat. Molekulatömeg (GPC): Mw 93 000 SZ: 4,6 mg KOH/g

17. példa

Edenor UKD 60/10-MSA-polimer átalakítása butil-aminval butil-imiddé

a) Félamid előállítás

300,1 g 6. példa szerinti polimert feloldottunk körülbelül 500 g tetrahidrofuranban. Ezután 55,0 g n-bu-

til-amin körülbelül 60 g tetrahidrofuránnal készített oldatát hozzácepegettük lassú keverés közben a kapott oldathoz. A teljes hozzáadás után az oldatot 2 óra hosszat visszafolyatás közben forraltuk, és ezt követően az oldószert ledesztilláltuk.

Kitermelés: 355,2 polimer

A polimer (félamid): sárgásbarna színű, kevésbé rugalmas és nem ragadós.

SZ: 252 mg KOH/g (az elméleti: 249)

b) A félamid átalakítása imiddé

200 g butil-amidot körülbelül 200 g kumollal kevertünk, és a keveréket forrásig (körülbelül 155 °C-ig) felmelegítettük, és 3,5 óráig vízleválasztóval visszafolyatás alatt forraltuk. Ezután a kumolt ledesztilláltuk. Az elkülönített vízmennyiség 7,4 ml volt. GPC szerint a termék 2 frakcióból állt. A kapott konjugált zsírsav-N-butil-maleinamid-polimer aranyssárga színű, nagyon rugalmas és ragadós. A 22 tömeg% kis molekulájú hányad molekulatömege $M_w=508$ dalton volt. A 78 tömegszázalékos nagy molekulájú hányad molekulatömege $M_n=52\ 602$ dalton és az $M_w=153\ 855$ volt.

SZ: 140 mg KOH/g (elméleti: 130)

18. példa

A polimerek 50%-os oldatának a ragadóvizsgálata THF-ben

Megmértük a húzó-nyíró szilárdságot N/mm²-ben különböző alapokon 7 napos szobahőmérsékleten történt tárolás után (szobahőmérséklet=körülbelül 20 °C), illetve 4 hetes 40 °C-on való tárolást követően.

Példa	6	5a	17b
Fa/fa 7 nap, »20 °C	4,01	3,92	2,72
Fa/PVC 7 nap, »20 °C	1,02	0,41	1,96
Fa/alu 7 nap, »20 °C	1,77	4,52	1,35
Fa/alu 4 hét, 40 °C	3,41	1,95	3,49

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Konjugált dién- és egy dienofil komponens alapú polimer, *azzal jellemezve*, hogy előállítható

A) legalább egy alifás, telítetlen, 6–32 szénatomos, konjugált C–C kettős kötással rendelkező karbonsavból, illetve ennek származékaiból,

B) legalább egy malein-, citrakon-, itakon-, akonit-, 3,4,5,6-tetrahidroftálsav egyikéből, valamint ezek származékaiból, és adott esetben

C) legalább egy kopolimerizálható, elektronfelvő-helyettesítők nélküli alkénkomponensből, *mimellett* az A:B:C komponensek molaránya 1:0,1–10:0 tartományban van, és a kopolimerek M_w molekulatömege 5000 Da feletti.

2. Az 1. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy az A:B:C komponensek molaránya 1:0,5–1,5:0,2–10 közötti.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy a konjugált kettős kötással rendelkező karbonsav, illetve ennek származékai legalább egyike a következő anyagok valamelyike lehet: ricinus-zsírsav, ricinus-zsírsav-metil-észter, telítetlen konjugált dién-zsírsav, telítetlen konjugált dién-zsírsav-metil-észter, dehidratizált ricinusolaj, konjugált sáfrányolaj és napraforgóolaj.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy a B komponens a maleinsav, valamint ennek származékai.

5. Az 1–4. igénypontok legalább egyike szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy C komponensként vinil-étert, vinil-észtert, sztirolt és vinil-pirrolidont alkalmazunk.

6. Az 1–5. igénypontok legalább egyike szerinti polimer, *azzal jellemezve*, hogy a molekulatömeg legalább 10 000 Da gélpermeációs kromatográfia szerint mérve.

7. Eljárás az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti polimerek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy az A és B, valamint adott esetben a C reakciókomponenseket keverjük és melegítjük.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet egy oldószerezrel hígítjuk.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyet 20–250 °C-ra, előnyösen 80–200 °C-ra melegítjük, ha nem adagolunk katalizátort, és 0–200 °C hőmérsékletre, előnyösen 30–150 °C hőmérsékletre, ha gyökképző iniciátort alkalmazunk.

10. A 7., 8. vagy 9. igénypontok legalább egyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy gyökképző iniciátort alkalmazunk.

11. Az 1–10. igénypontok legalább egyike szerinti polimerek alkalmazása bevonáshoz, ragasztáshoz, tömítéshez, töltéshez és szerkezeti anyagként.

12. Az 1–10. igénypontok legalább egyike szerinti polimerek alkalmazása alkotóanyagokként, emulziók stabilizátoraiként és sűrítőanyagokként.