



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 230 754** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 08 F 8/06, C 08 C 19/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2003115339/04, 23.05.2003

(24) Дата начала действия патента: 23.05.2003

(46) Дата публикации: 20.06.2004

(56) Ссылки: ЛАПИДИУС А.Л. и др. Химическая модификация полибутадиена методом карбонилирования. Известия АН СССР. Серия химическая, 1988, № 8, с. 1948. DE 10055646 A1, 16.05.2002. WO 9603367 A1, 09.03.1999. FR 2136307 A, 22.12.1972. SU 626097 A, 07.09.1978. US 5310871 A, 17.08.1994.

(98) Адрес для переписки:
630090, г.Новосибирск, пр. Акад.
Лаврентьева, 5, Институт катализа им. Г.К.
Борескова, патентный отдел, Т.Д. Юдиной

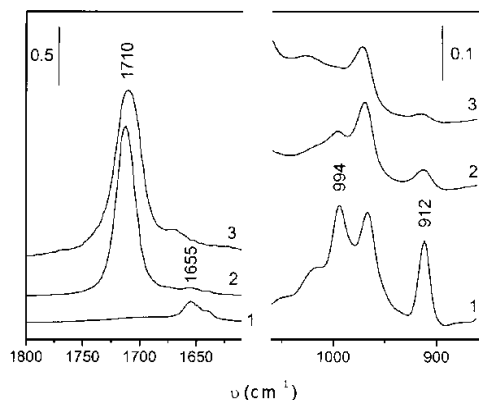
(72) Изобретатель: Панов Г.И. (RU),
Дубков К.А. (RU), Староконь Е.В. (RU), Пармон
В.Н. (RU), Захаров В.А. (RU), Семиколенов С.В.
(RU)

(73) Патентообладатель:
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(RU)

(54) СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к модификации полимеров, содержащих углерод-углеродные связи. Модифицированные полимеры служат основой для производства различных материалов. Модификацию осуществляют путем окисления исходных полимеров, содержащих двойные углерод-углеродные связи, закисью азота до содержания кислорода в полимере 3-40 мас.%. При модификации получают полимеры с карбонильными группами. Способ решает задачу введения только карбонильных групп без каких-либо других побочных групп и без образования побочных продуктов способа – остатков катализатора и т.д., не требуется очистка полимера и сложная обработка продукта разложения модифицирующего агента. 6 з.п. ф-лы, 1 ил.



ИК-спектры каучука СКД:

- (1) Исходный образец
- (2) После окисления закисью азота при 230°C
- (3) После окисления закисью азота при 250°C

RU 2 230 754 C1

RU 2 230 754 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 230 754** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 8/06, C 08 C 19/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2003115339/04, 23.05.2003

(24) Effective date for property rights: 23.05.2003

(46) Date of publication: 20.06.2004

(98) Mail address:
630090, g.Novosibirsk, pr. Akad.
Lavrent'eva, 5, Institut kataliza im. G.K.
Boreskova, patentnyj otdel, T.D. Judinoj

(72) Inventor: Panov G.I. (RU),
Dubkov K.A. (RU), Starokon' E.V. (RU), Parmon
V.N. (RU), Zakharov V.A. (RU), Semikolenov
S.V. (RU)

(73) Proprietor:
Institut kataliza im. G.K. Boreskova SO RAN (RU)

(54) **METHOD OF INTRODUCING CARBONYL GROUPS INTO POLYMERS**

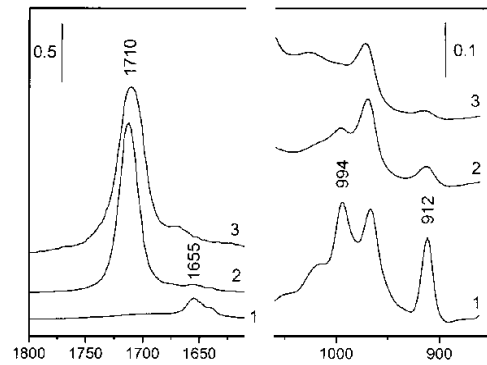
(57) Abstract:

FIELD: polymer production.

SUBSTANCE: modified polymers are prepared by nitrogen monoxide-mediated oxidation of initial polymers containing double carbon-carbon bonds until oxygen level in polymer attains 3-40 wt %. As a result, polymers carrying carbonyl groups are obtained. Method allows introduction of carbonyl groups with no other additional groups and without formation of by-products such as catalyst residues, etc.

EFFECT: avoided necessity of purifying polymer and performing complex treatment of modifying agent degradation product.

7 cl, 1 dwg, 10 ex



ИК-спектры каучука СКД:

- (1) Исходный образец
- (2) После окисления закисью азота при 230⁰C
- (3) После окисления закисью азота при 250⁰C

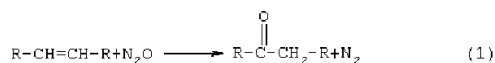
RU 2 230 754 C1

RU 2 230 754 C1

Изобретение относится к способу введения карбонильных групп в полимерные материалы.

Природные и синтетические полимеры служат основой для производства разнообразных пластических масс, эластомеров, композиционных материалов, резин, лакокрасочных материалов и покрытий, искусственных волокон и т.д. В последние годы большое внимание исследователей привлекает новое поколение функциональных полимеров - так называемые альтернантные полимеры, которые представляют собой чередующиеся сополимеры СО с олефиновыми или диеновыми мономерами [Белов Г.П. Кинетика и катализ., 42(3), 2001, 301-309]. Эти полимеры обладают рядом достоинств, в частности, высокими адгезионными свойствами, устойчивостью к деструкции, большими возможностями для модифицирования полимерной цепи и т.д. Введение СО в такие полимеры осуществляют путем сополимеризации СО с олефиновыми и диеновыми мономерами в присутствии комплексов палладия в качестве катализаторов [например, US Pat. № 3530109, 22.09.1970, С 08 F 1/67, 13/04, D.M. Fenton, et al.; US Pat. № 3689460, 5.09.1972, С 08 F 1/67, 13/04, K. Nzaki; US Pat. № 4076911, 28.02.1978, С 08 F 004/26, D.M. Fenton; US Pat. № 5310871, 10.05.1994, С 08 G 067/02, A. Sommazzi, et al.; US Pat. № 5216120, 1.06.1993, С 08 G 067/02, E. Drent, et al.; EP Pat № 0802213, 22.10.1997, С 08 G 067/02, A. Sommazzi, et al.].

Настоящий патент раскрывает новый способ введения карбонильных групп в полимеры путем окисления исходных полимеров, содержащих двойные углерод-углеродные связи, закисью азота:



Количество кислорода, введенного в полимер по предлагаемому способу, может варьироваться от 3 до 40 мас.%. Способ осуществляют при температуре 50-350°C при давлении закиси азота 0,01-100 атм. В реакционную смесь можно вводить инертный газ-разбавитель в концентрации, не превышающей 99%. Концентрацию инертного газа подбирают таким образом, чтобы исключить возможность образования взрывоопасных композиций на всех стадиях процесса. Способ можно осуществлять в присутствии стабилизаторов-антиоксидантов, вводимых в полимер для уменьшения его термоокислительной деструкции.

Предлагаемый процесс может осуществляться без растворителей. Однако предпочтительно проведение процесса с применением растворителей, которые могут выбираться из широкого круга веществ, применяемых в практике органического синтеза.

Известно, что закись азота способна образовывать воспламеняемые смеси с органическими веществами, которые, в частности, могут быть использованы в качестве растворителей [G. Panetier, A. Sicard. V Symposium on Combustion, 620 (1955); Б.Б. Брандт, Л.А. Матов, А.И. Розловский, В.С. Хайлов. Хим. пром., 1960, № 5, с.67-73]. В соответствии с данным

изобретением для повышения взрывобезопасности процесса в реакционную смесь может добавляться инертный газ, не вступающий в реакцию с N₂O, например азот, аргон, гелий, углекислый газ и т.д. либо их смесь. Роль инертного газа могут играть отходящие газы реакции или рециркулирующие газы. Для уменьшения взрывоопасности в реакционную смесь можно вводить также ингибиторы горения, такие как трифторбромметан, дифторхлорбромметан, дибромтетрафторэтан и др.

В случае статического варианта процесса в реактор при комнатной температуре загружают полимер или его смесь с растворителем. Затем в реактор подают закись азота или ее смесь с инертным газом. Количество закиси азота подбирают таким образом, чтобы ее давление при температуре реакции составляло 0,01-100 атм. Концентрация инертного газа в смеси с закисью азота не должна превышать 99%. После этого реактор закрывают и нагревают до температуры реакции в области 50-350°C. Время реакции подбирается в зависимости от условий ее проведения, а также требований, предъявляемых к показателям процесса, и может изменяться от нескольких минут до нескольких десятков часов.

Предлагаемый способ химического модифицирования полимеров не требует высокой чистоты закиси азота, которая может быть использована как в чистом виде, так и с примесями различных газов, не оказывающими вредного влияния на показатели процесса.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Для получения карбонилсодержащего полимера используют синтетический стереорегулярный (цис-) полибутадиеновый каучук марки СКД, содержащий в качестве стабилизатора добавку 2,6-ди-трет-бутил-пара-крезола. В реактор объемом 100 см³, выполненный из нержавеющей стали (фирма Parq), загружают 5 г указанного каучука, растворенного в 60 см³ толуола. Реактор продувают закисью азота и затем доводят ее давление до 15 атм. Реактор герметично закрывают, нагревают до 230°C и выдерживают при этой температуре в течение 12 ч. После окончания опыта реактор охлаждают до комнатной температуры, измеряют давление и анализируют конечный состав газовой фазы методом газовой хроматографии. Исходя из количества азота, образовавшегося в ходе опыта согласно реакции (1), рассчитывают количество кислорода, введенного в полимер, которое в данном опыте составляет 8,8 мас.%. Количество введенного кислорода может быть определено также методом ИКС по превращению связей С=С в группы С=О, а также из данных элементного химического состава полученного полимера.

На чертеже представлен ИК-спектр исходного каучука (спектр 1) и спектр каучука после его окисления закисью азота (спектр 2). Полосы поглощения (п.п.) 1655, 994 и 912 см⁻¹ соответствуют наличию двойных связей С=С в полимере. Обработка закисью азота приводит к уменьшению интенсивности этих полос поглощения на 30%. Одновременно в спектре полимера после окисления закисью азота появляется

новая интенсивная п.п. 1710 см⁻¹, которая указывает на образование карбонильных групп C=O.

Пример 2. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что опыт проводят при 250 °С. На чертеже (спектр 3) представлен ИК-спектр каучука СКД после окисления закисью азота. Видно, что п.п. 1655, 994 и 912 см⁻¹, соответствующие двойным связям C=C, практически исчезают из спектра. Одновременно в спектре появляется новая интенсивная п.п. 1710 см⁻¹, соответствующая образованию групп C=O.

Количество введенного в полимер кислорода в виде карбонильных групп составляет 15,8 мас.%, что соответствует превращению 63% групп C=C в карбонильные группы C=O.

Пример 3. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что начальное давление закиси азота устанавливают равным 5 атм. Количество введенного в полимер кислорода составляет 3 мас. %.

Пример 4. Аналогичен примеру 2 с тем отличием, что в качестве растворителя используют бензол и опыт проводят в течение 4 ч. Количество введенного в полимер кислорода составляет 4,9 мас. %.

Пример 5. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что в качестве растворителя используют мезитилен и опыт проводят при 200 °С в течение 24 ч. Количество введенного в полимер кислорода составляет 3,2 мас. %.

Пример 6. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что для введения карбонильных групп используют синтетический стереорегулярный (цис-) полиизопреновый каучук марки СКИ-3, содержащий в качестве стабилизатора добавку 2,6-ди-трет-бутил-пара-крезола. По данным ИК-спектроскопии, обработка закисью азота приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения для групп C=C 1664 см⁻¹ в полимере и появлению в спектре новой п.п. 1715 см⁻¹, которая указывает на образование карбонильных групп C=O. Количество кислорода, введенного в полимер, составляет 9,7 мас. %.

Примеры 7-10 показывают возможность проведения процесса с использованием закиси азота, разбавленной инертным газом.

Пример 7. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что вместо чистой закиси азота в реактор подают ее смесь с инертным газом - аргоном, в которой концентрация N₂O составляет 40%. Начальное давление в реакторе устанавливают 65 атм. Количество введенного в полимер кислорода составляет 3 мас. %.

Пример 8. Аналогичен примеру 2 с тем отличием, что вместо чистой закиси азота в реактор подают ее смесь с инертным газом - азотом, в которой концентрация N₂O составляет 70%. Начальное давление в реакторе устанавливают 36 атм. Опыт проводят в течение 8 ч. Количество введенного в полимер кислорода составляет 3,5 мас. %.

Пример 9. Аналогичен примеру 8 с тем отличием, что концентрация N₂O в смеси с азотом составляет 80% и начальное давление в реакторе устанавливают 61 атм. Опыт проводят в течение 6 ч. Количество введенного в полимер кислорода составляет 5,2 мас. %.

Пример 10. Аналогичен примеру 11 с тем отличием, что вместо азота используют углекислый газ и опыт проводят в течение 12 ч. Количество введенного в каучук СКД кислорода составляет 10,5 мас. %.

В настоящем изобретении предложен новый способ введения карбонильных групп в полимеры, содержащие двойные углерод-углеродные связи, основанный на их реакции с закисью азота (N₂O) или ее смесью с инертным газом.

Формула изобретения:

1. Способ введения карбонильных групп в полимеры, отличающийся тем, что его осуществляют путем окисления исходных полимеров, содержащих двойные углерод-углеродные связи, закисью азота N₂O с образованием карбонильных групп с содержанием кислорода в полимере 3-40 мас. %.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что его проводят при температуре 50 - 350 °С.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что его проводят при давлении закиси азота 0,01-100 атм.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что в реакционную смесь вводят инертный газ-разбавитель в концентрации, не превышающей 99%.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что концентрацию инертного газа подбирают таким образом, чтобы исключить возможность образования взрывоопасных композиций на всех стадиях процесса.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что его проводят в присутствии стабилизатора, вводимого в полимер для уменьшения его термоокислительной деструкции.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что его проводят в присутствии растворителя.