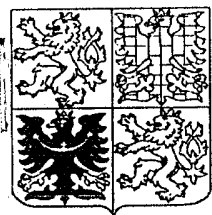


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 28.12.89

(40) 15.02.95

(21) 7522-89.K

(13) A3

6(51)

C 08 F 4/06

C 08 F 2/38

(71) Ústav makromolekulární chemie AVČR, Praha, CZ;

(72) Lukáš Rudolf ing. CSc., Praha, CZ;
Toman Luděk ing. CSc., Praha, CZ;
Mrázek Zdeněk ing. CSc., Praha, CZ;
Kubánek Vladimír prof. ing. DrSc., Praha, CZ;
Doležal Vladimír ing. CSc., Praha, CZ;

(54) Roubované kopolymery, způsob jejich přípravy
a iniciační systém

(57) Roubované kopolymery připravitelné /ko/polymraci prováděnými při teplotě $+20^{\circ}\text{C}$ až -100°C v přítomnosti iniciačního systému, jehož jednou složkou je polymer s číselnou průměrnou molekulovou hmotností vyšší než 20 000, v jehož řetězcích se nachází alespoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku a druhou složkou je chlorid ciničitý, případně jeho směs s chloridem železitým a/nebo chloridem boritým, přičemž molární poměr Lewisovy kyseliny k monomeru je 50 až 50^{-5} , za vzniku produktů obsahující chemicky naváznou iniciační složku odpovídající použitému polymeru, případně v prostředí polárních halogenovaných rozpouštědel nebo jejich směsí s nepolárními, popřípadě aromatickými rozpouštědly.

Vynález se týká roubovaných kopolymerů, metody jejich přípravy využívající nový iniciační systém.

Chlorid ciničitý ($SnCl_4$) je zahrnován do skupiny Lewisových kyselin, které aby byly schopny iniciovat polymerizaci isobutylenu, typického monomeru kationtové polymerizace, vyžadují přítomnost protogenní látky. Na rozdíl od jiných Lewisových kyselin jako fluoridu boritého (BF_3) a chloridu titaničitého ($TiCl_4$), v přítomnosti chloridu ciničitého polymerizace isobutylenu probíhají pouze v polárním prostředí, t.j. například ve směsi monomeru a dichlormethanu (CH_2Cl_2), respektive methylchloridu (CH_3Cl). V nepolárním prostředí, t.j. například je-li polymerizace prováděna v bloku, iniciace neprobíhá.

Nereaktivita systému $SnCl_4$ -isobutylem v nepolárním mediu již byla popsána dříve (R.G.W. Norrish, K.E. Russell, Trans.Faraday Soc., 48, 91 (1952); K.E. Russell, in Cationic Polymerization and Related complexes, P.H. Plesch, Ed., Heffer and Sons, Cambridge (1953), p.114; R.H. Biddulph and P.H. Plesch, J.Chem. Soc., 3913 (1960); P.H. Plesch, in The Chemistry of Cationic Polymerization, P.H. Plesch, Ed., Pergamon Press, Oxford, (1963), p.175; L. Toman, J. Pilar, M. Marek, J.Polym.Sci. Polym.Chem.Ed., 16, 371 (1978)).

Teprve nedávno bylo odhaleno podle přihlášky vynálezu PV 1210-89 ("Způsob výroby polybutylenových a polyvinylaromatických polymerů" - R. Lukáš, L. Toman, V. Pacovský, V. Kubánek, V. Doležal), že v systému $SnCl_4$ -isobutylem-blok, kdy neprobíhá polymerizace isobutylenu doposud žádným známým iniciačním systémem obsahujícím chlorid ciničitý, probíhá na pevném práškovém kopolymeru vinylchlorid/2-chlorpropen (dále jenom kopolymer VC/2-CP) polymerizace isobutylenu a kopolymer VC/2-CP je isobutylenem roubován.

Vynález je založen na tom, že u systému, například $SnCl_4$ -isobutylem-blok, je polymerizace isobutylenu iniciována z práškového kopolymeru vinylchlorid/propen (dále jenom kopolymer VC/P) nebo polyvinylchloridu (PVC) a použité polymery jako iniciátory jsou isobutylenem roubovány. Tak například po smíchání práškového

PVC nebo kopolymeru VC/P s isobutylenem a chloridem ciničitým je již po 40 min při teplotě okolo -80°C vizuálně patrné, že na pevných částicích narůstá polyisobutylene, zatímco kapalná fáze (monomer) je stále čirá a nezvyšuje se její viskozita.

Stejně tak i ve směsi SnCl_4 -isobutylene- CH_2Cl_2 o vysoké koncentraci monomeru, například 9 mol/l (t.j. slabě polární prostředí), kdy rovněž neprobíhá protonická iniciace (například zbytkovou vodou systému), probíhá roubování polyvinylchloridu, respektive kopolymeru VC/P isobutylenem, avšak na rozdíl od roubování prováděném v bloku, reakce v přítomnosti CH_2Cl_2 probíhá rychleji. Srovnání reaktivity systému SnCl_4 -isobutylene-blok, respektive SnCl_4 -isobutylene- CH_2Cl_2 o vysoké koncentraci monomeru (9 mol/l) s iniciačním systémem obsahujícím polyvinylchlorid, respektive kopolymer VC/P, je uvedeno v tabulce 1.

Nalezená iniciační schopnost polyvinylchloridu, respektive kopolymeru VC/P, zahájit polymerizaci isobutylenu v bloku v přítomnosti chloridu ciničitého je s výhodou využita k rychlému roubování těchto polymerů v polárním mediu (t.j. při koncentraci monomeru < 9 mol/l) i při užití dalších kationtově polymerizujících monomerů jako styrenu, α -methylstyrenu, respektive směsí isobutylenu s isoprenem, 1,3-butadienem, 2,3-dimethylbutadienem-1,3, 1,3-pentadienem a chloroprenem.

V přítomnosti jiných Lewisových kyselin, roubování polyvinylchloridu kationtově polymerizujícími monomery má následující nevýhody: Plesch roubování prováděl v nitrobenzenu při pokojové teplotě s užitím chloridu hlinitého (AlCl_3) nebo chloridu titaničitého (TiCl_4) (P.H. Plesch, Chem. Ind., 1958, 954; P.H. Plesch, British Patent 817, 684 Dec.5, (1956)). V tomto případě však v přítomnosti těchto silných Lewisových kyselin dochází k dehydrochloraci polyvinylchloridu a v důsledku velké citlivosti chloridu hlinitého a chloridu titaničitého k protogenním látkám, probíhá přednostně rychlá syntéza homopolymerů protogenní iniciací (například $\text{HCl} + \text{MeX}_n \longrightarrow \text{H}^+ \text{MeX}_n \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{M}} \text{H} - \text{M}^+$, kde M je kationtově polymerizující monomer a MeX_n je chlorid hlinitý, respektive chlorid titaničitý). Na nízkou roubovací účinnost tohoto systému již poukázal dříve Kennedy (J.P. Kennedy, Cationic Graft Copolymerization, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 30, Akron).

V přítomnosti alkyhliníkových sloučenin, například Rt_2AlCl , Et_2Al (J.P. Kennedy, Appl. Polym. Symp., No 30 (1977); A. Vidal, J.B. Donnet, J.P. Kennedy, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 15, 585 (1977); B. Iván, J.P. Kennedy, T. Keien, F. Tüdös, J. Macromol. Sci.-Chem., A16, 1473 (1981)), probíhá při roubování (například polyvinylchlorid isobutylenem) rychlá terminační reakce, při které dochází

k alkylaci nebo hydridaci rostoucího konce polymerního řetězce a roubování se stává již dále nereaktivní, což je nevýhodou (J.P. Kennedy, Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory, John Wiley and Sons, A. Wiley-Interscience Publikation, New York (1975) p.245; J.P. Kennedy and Maréchal, Carbocationic Polymerization, John Wiley and Sons, A. Wiley-Intersciences Publikation, New York (1982), p.221-223).

Další možné ko-iniciátory obsahující v molekule stříbro, jako například hexafluoroantimoničnan stříbrný $AgSbF_6$ (E. Franta, F. Afshar-Taromi, P. Rempp, Macromol. Chem., 177, 2191 (1976)), jsou příliš drahé a nenalezly proto uplatnění při průmyslové aplikaci roubování polyvinylchloridu.

Systém chlorid boritý-polyvinylchlorid-isobutylen byl dlouhou dobu považován za nereaktivní. Byla proto prováděna částečná dehydrochlorace polyvinylchloridu hydroxidem sodným, která vedla k podstatnému zvýšení obsahu reaktivních allylových chlorů v řetězci, což pak mělo následný příznivý účinek na průběh roubování z polyvinylchloridu (S.N. Gupta, J.P. Kennedy, Polym. Bull. 1, 253 (1979)). Dehydrochlorace je však nevýhodná, protože zahrnuje rozpouštění polymeru v organickém rozpouštědle, reakci s bází, důkladné promytí vodou do neutrální reakce a pečlivé susení. Teprve nedávno byly odhaleny podmínky, kde probíhá roubování laboratorně připraveného, nebo komerčního polyvinylchloridu isobutylenem v přítomnosti chloridu boritého podle přihlášek vynálezů PV 4590-88 ("Způsob polymerizace a kopolymerizace kationtově polymerizujících monomerů" - R. Lukáš, L. Toman, V. Palečková, V. Kubánek, V. Doležal) a PV 5851-88 ("Způsob výroby roubovaných kopolymerů blokovou polymerizací" - R. Lukáš, L. Toman, O. Prádlová, V. Kubánek, V. Doležal). Nevýhodou tohoto způsobu pro vynález je především cena chloridu boritého, který je dražší a méně dostupnější než chlorid ciničitý, což je z ekonomického hlediska méně výhodné. Rovněž manipulace s chloridem ciničitým, který je kapalnou látkou, je snažší a vyžaduje méně náročné dávkovací zařízení, než plynný chlorid boritý.

Předmětem předloženého vynálezu jsou roubované kopolymery, jejich iniciační systém, jehož podstata spočívá v tom, že se kopolymerizace provádí při teplotě $-20^{\circ}C$ až $-100^{\circ}C$ v přítomnosti iniciačního systému, jehož jednou složkou je polymer o číselné průměrné molekulové hmotnosti ($\overline{M}_n$) > 20000 , v jehož řetězci se nachází aspoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku a druhou složkou je chlorid ciničitý, popřípadě jeho směs s chloridem železitým a/nebo chloridem boritým, přičemž molární poměr Lewisovy kyseliny k monomeru je 50 až 10^{-5} za vzniku produktu obsahujícího chemicky navázanou iniciační složku odpovídající použitému polymeru jako iniciátoru, případně v prostředí polárních halogenovaných

rozpouštědel nebo jejich směsí s nepolárními, případně aromatickými rozpouštědly.

Při provádění způsobu podle vynálezu lze postupovat tak, že se monomer nebo směs monomerů diskontinuálně a/nebo kontinuálně dávkuje do předem připraveného iniciačního systému (iniciátor + Lewisova kyselina) nebo smísením iniciačního systému s monomerem či směsí monomerů, popřípadě přidáním chloridu ciničitého jako poslední složky do směsí monomeru a iniciátoru.

Podle vynálezu lze postupovat tak, že polymerizace se provádí bez pomocného rozpouštědla nebo v prostředí polárních halogenovaných rozpouštědel, respektive monomerů, jako methylchloridu, dichlormethanu, ethylchloridu, respektive vinylchloridu, vinylchloridu/vinylidenchloridu nebo jejich směsí s nepolárními rozpouštědly jako heptan, chlorid uhličitý, cyklohexan, případně ve směsi s aromatickými rozpouštědly jako například benzen či toluen. Jako iniciátory lze použít polymerní látky o molekulové hmotnosti $\overline{M}_n > 20000$ obsahující aspoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku jako chlorované polyolefiny, polyvinylchlorid, chlorovaný polyvinylchlorid, kopolymery vinylchloridu s vinylidenchloridem či 1-olefiny, zejména s proprenem či polyvinylchlorid.

Z kationtově polymerizujících monomerů lze s výhodou použít isobutylene, 1-buten, styren, α -methylstyren, isopren, 1,3-butadien, 2,3-dimethylbutadien-1,3, 1,3-pentadien a chloropren, případně jejich směsí, například isobutylene/isopren, styren/ α -methylstyren.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že polymerizace probíhá za vzniku funkcionalizovaných produktů (hlava polymerního řetězce odpovídá použitému reaktivnímu polymernímu iniciátoru, například polyvinylchloridu) ve srovnání s protonicky iniciovanou reakcí (například při užití systému H_2O /Lewisova kyselina). Proti iniciačnímu systému, například chlorid boritý - polyvinylchlorid podle přihlášek vynálezů PV 4590-88 a PV 5851-88, je užití chloridu ciničitého výhodnější, protože chlorid ciničitý je lacinější, dostupnější, se snadnější manipulací vyžadující méně náročné zařízení a tudíž $SnSi_4$ je i vhodnější pro průmyslové využití.

Způsob výroby roubovaných kopolymerů podle vynálezu je uveden na několika příkladech aniž se na ně omezuje. Ve všech níže uvedených příkladech byly polymerizace prováděny ve skleněných ampulích opatřených propichovacím uzávěrem o obsahu 30 ml nebo ve skleněném reaktoru o obsahu 150 ml opatřeném míchadlem. Pro provádění polymerizací bylo použito stejné techniky a sušení chemikálií, jak je popsáno v přihlášce vynálezu PV 1210-89. Molekulové hmotnosti byly

stanoveny gelovou permeační chromatografi v roztoku tetrahydrofuranu (THF). Pro jednoduché srovnání molekulových hmotností kopolymerů byly použity polystyrenové standardy. Molekulové hmotnosti byly odečteny z maxim GPC křivek a tyto hodnoty jsou tudíž zdánlivé, vztazené na polystyren.

Příklad 1

Práškový polyvinylchlorid ČSSR produkce o molekulové hmotnosti $\overline{M}_w \sim 170\,000$, $\overline{M}_n \sim 60\,000$ (Neralit S 682), dále jen PVC, byl smíchán s isobutylenem a chloridem ciničitým (SnCl_4) při teplotě -78°C . Po smísení byla koncentrace v násadě následující: [isobutylen] = 11,1 mol/l, PVC = 68 g/l, $[\text{SnCl}_4] = 0,3$ mol/l. Po 40 minutách na PVC částicích začal narůstat polyisobutylen (dále jen PIB), zatímco kapalná fáze (monomer), byla čirá i po 3 hodinách, kdy reakce byla ukončena přidavkem methanolu při výtěžku 6,8 g PIB. Složení kopolymeru PVC-g-PIB odpovídá vah. poměru PVC/PIB ~ 10 . Množství chloru v produktu (~ 46 hmot.%) je v dobré shodě s tímto poměrem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. V nepřítomnosti PVC polymerizace isobutylenu neprobíhá ani po 48 hodinách.

Příklad 2

Práškový kopolymer vinylchlorid/propen (dále jenom kopolymer VC/P) o obsahu ~ 14 mol.% konstitučních jednotek propenu v řetězci, byl smíchán s isobutylenem a chloridem ciničitým (SnCl_4) při teplotě -78°C . Po smísení byla koncentrace následující: [isobutylen] = 11,1 mol/l, kopolymer VC/P = 68 g, $[\text{SnCl}_4] = 0,3$ mol/l. Po 30 minutách na částicích kopolymeru VC/P začal narůstat PIB, zatímco kapalná fáze byla čirá. Po 3 hodinách byla reakce ukončena přidavkem methanolu při výtěžku 13,6 g PIB. Složení kopolymeru VC/P-g-PIB odpovídá vah. poměru VC-P/PIB = 5. Množství chloru v produktu (~ 40 hmot.%) je v dobré shodě s tímto poměrem. Výsledky jsou v tabulce 1.

Příklad 3

Práškový kopolymer vinylchlorid/propen o obsahu ~ 3 mol.% konstitučních jednotek propenu v řetězci, byl smíchán s isobutylenem, chloridem ciničitým (SnCl_4) a dichlormethanem při teplotě -78°C . Po smísení byla koncentrace následující: [isobutylen] = 9,0 mol/l, kopolymer [VC/P] = 60 g/l, $[\text{SnCl}_4] = 0,3$ mol/l. Po 20 minutách na částicích kopolymeru začal narůstat PIB, zatímco kapalná fáze byla čirá. Po dvou hodinách byla reakce ukončena přidavkem methanolu při výtěžku 26 g PIB. Složení kopolymeru VC/P-g-PIB odpovídá vah. poměru VC-P/PIB = 2,4, což

je v dobré shodě s množstvím chloru (~ 38 hmot.%) ve vzorku produktu. Výsledky jsou v tabulce 1.

Příklad 4

K roubování isobutylenem, respektive 1-butenem, byl použit kopolymer VC/P jako v příkladu 2, který však před užitím byl rozpuštěn v dichlormethanu. Roztok VC/P pak byl přidán do směsi isobutylenu, respektive 1-butenu, a SnCl_4 při teplotě -78°C . Po smísení byla koncentrace následující: $[\text{isobutylene}] = [1\text{-buten}] = 7 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4] = 0,2 \text{ mol/l}$ a kopolymer VC/P = 41 g/l. Po 2 hodinách byla polymerizace ukončena přidavkem methanolu při $\sim 100\%$, respektive 18% konverzi. Syntézou byl získán kaučukovitý produkt o molekulové hmotnosti $M > 350000$, respektive 300 000, který botnal v heptanu. GPC analýza prokázala roubování kopolymeru VC/P isobutylenem, respektive 1-butenem.

Příklad 5

Roubování kopolymeru VC/P isobutylenem při teplotě -78°C bylo prováděno jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že jako koiniciátor byla použita směs chloridu ciničitého a chloridu boritého v molárním poměru $[\text{SnCl}_4]/[\text{BCl}_3] = 1$. Po smísení reakčních složek byla koncentrace v násadě následující: $[\text{isobutylene}] = 6 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4] + [\text{BCl}_3] = 0,18 \text{ mol/l}$, kopolymer VC/P = 41 g/l. Po 2 hodinách byla polymerizace ukončena přidavkem methanolu při 100% konverzi. Produkt o molekulové hmotnosti $M > 350000$, botnal v heptanu. GPC analýza prokázala roubování kopolymeru VC/P isobutylenem.

Příklad 6

PVC byl míchán 24 hodin v dichlormethanu s chloridem ciničitým (SnCl_4) při teplotě 25°C . Tato směs pak byla přidána do isobutylenu při teplotě -78°C . Po smísení s monomerem byla koncentrace složek v polymerizační násadě následující: $[\text{isobutylene}] = 4,8 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4] = 0,18 \text{ mol/l}$ a PVC = 31 g/l. Po 50 minutách byla reakce ukončena přidavkem methanolu při konverzi $\sim 70\%$. GPC analýza vzorku produktu, t.j. roubovaného kopolymeru PVC-g-PIB o složení PIB/PVC = ~ 6 (hmotnostní poměr), je uvedena na obrázku 1, kde GPC záznam produktu je srovnán s výchozím PVC.

Příklad 7

Kopolymerizace isobutylenu s 1,3-butadienem, respektive 2,3-dimethylbutadienem-1,3, iniciované z PVC byly prováděny v dichlormethanu, respektive ve směsi dichlormethanu a ethylchloridu (o objem. poměru 1 : 1). PVC byl před užitím míchán 24 hodin při teplotě 25°C v chlorovaném rozpouštědle a 1 hodinu před užitím byl při teplotě 0°C do této směsi přidán chlorid ciničitý. Tato směs pak byla míchána s monomery při teplotě okolo -78°C . Po promíchání reakčních složek ná sada obsahovala 5,8 mol/l isobutylenu, 0,5 mol/l dienového monomeru, 21 g PVC/l a 0,2 mol/l SnCl_4 . Kopolymerizace byly zastaveny přidavkem methanolu po 1 hodině při konverzi $\sim 40\%$. Syntézou byly připraveny kaučukovité produkty o molekulové hmotnosti $M \sim 350\,000$ a nenasycenosti $\sim 1,3$ mol.%.

Příklad 8

Kopolymerizace isobutylenu s isoprenem, respektive chloroprenem, byly prováděny jako v příkladu 7. Po nadávkování iniciačního systému ($\text{PVC} - \text{SnCl}_4$ v chlorovaném rozpouštědle) do směsi monomeru polymerizační ná sada obsahovala 5,0 mol/l isobutylenu, 0,15 mol/l dienového monomeru, 0,18 mol/l chloridu ciničitého a 30 g/l PVC. Kopolymerizace byly zastaveny přidavkem methanolu po 1,5 hodině při konverzi $\sim 45\%$. Vznikly kaučukovité produkty o molekulové hmotnosti $M \sim 350\,000$ a nenasycenosti $\sim 1,3$ mol. %. Kopolymery botnaly v heptanu.

Příklad 9

Kopolymerizace isobutylenu s 1,3-pentadienem byla prováděna jako v příkladu 7. Po promíchání reakčních složek, t.j. 5,8 mol/l isobutylenu, 0,5 mol/l dienového monomeru, 0,2 mol/l SnCl_4 a 31 g PVC, byla reakce ukončena přidavkem methanolu po 1,5 hodině při konverzi $\sim 40\%$. Produkt o molekulové hmotnosti $M \sim 350\,000$ a nenasycenosti $\sim 1,2$ mol.% botnal v heptanu.

Příklad 10

Do směsi isobutylenu a vinylichloridu o objemovém poměru 2 : 1 byl při teplotě okolo -70°C dávkován iniciační systém složený z PVC a SnCl_4 v ethylchloridu. Směs $\text{PVC} - \text{SnCl}_4$ v ethylchloridu před užitím byla míchána 6 hodin při teplotě 0°C . Po smísení reakčních složek byla koncentrace v polymerizační ná sadě následující: isobutylen = 5,0 mol/l, SnCl_4 = 0,18 mol/l a PVC = 31 g/l. Po 1,5 hodině byla reakce zastavena přidavkem methanolu při konverzi $\sim 100\%$. Produkt o molekulové

hmotnosti $M > 350000$ botnal v heptanu.

Příklad 11

Polymerizace isobutylenu byla provedena jako v příkladu 10. Navíc byl v reakční směsi přítomen práškový chlorid železitý o koncentraci 0,1 mol/l, který byl do monomeru přidán před přidavkem směsi $PVC - SnCl_4$ v ethylchloridu. Po 1,5 hodině byla reakce zastavena přidavkem methanolu při $\sim 100\%$ konverzi. Produkt o molekulové hmotnosti $M > 350000$ botnal v heptanu.

Příklad 12

PVC, respektive kopolymer VC/P (o obsahu 3 mol. % konstitučních jednotek propenu v řetězci), byl míchán 24 hodin v dichlormethanu při teplotě $25^\circ C$. Pak byl přidán chlorid ciničitý a vzniklý iniciační systém byl ochlazen na teplotu okolo $-70^\circ C$ při obsahu 6 g/l PVC a 0,18 mol/l $[SnCl_4]$, respektive 12 g/l kopolymeru VC/P a 0,12 mol/l $[SnCl_4]$. Do těchto systémů byl pak za stálého míchání přidáván kontinuálně styren, respektive α -methylstyren, v dichlormethanu rychlostí $1,8 \cdot 10^{-2}$ mol monomeru/min. Po 1 hodině bylo dávkování ukončeno při konverzi $> 90\%$. GPC analýza prokázala porovnáním reiraktometrického záznamu (RI) a záznamu v ultrafialové oblasti (UV při 254 nm) vznik produktů typu PVC-g-P α MeSt, respektive kopolymer VC/P-g-PSt a kopolymer VC/P-g-P α MeSt.

Tabulka 1

Polymerizace isobutylenu iniciované z PVC, respektive z kopolymeru VC/P v přítomnosti SnCl_4 v bloku nebo dichlormethanu při teplotě -78°C (syntéza roubovaného kopolymeru PVC-g-PIB, respektive VC/P-g-PIB)

Iniciátor		isobutylene		čas	PIB	obsah chloru v roubovaném kopolymeru (hmot. %)
zbytková H_2O systému	PVC, resp. kopolymer VC/P (g/l)	(mol/l)	(h)	(g)		
+	0	blok	24	0		
+	0	blok	48	0		
+	0	9,0	2	0		
+	0	9,0	3	0		
+	0	9,0	4	0		
+	68 ^a	blok	3	6,8		46,18
+	68 ^c	blok	3	13,6		40,00
+	60 ^b	9,0	2	25,0		37,90

$[\text{SnCl}_4] = \text{konst.} = 0,3 \text{ mol/l}$; a - PVC, b -, resp. c - kopolymer VC/P o obsahu 3 mol. %, resp. 14 mol. % konstitučních jednotek propenu v řetězci;

Množství vzniklého PIB bylo počítáno ve vztažném poměru: PIB(g) = produkt (g) - PVC, respektive VC/P (g)
Obsah chloru v iniciátoru (hmot. %): a [54,8], b [53,6], c [49,3]

P A T E N T O V E N Ā R O K Y

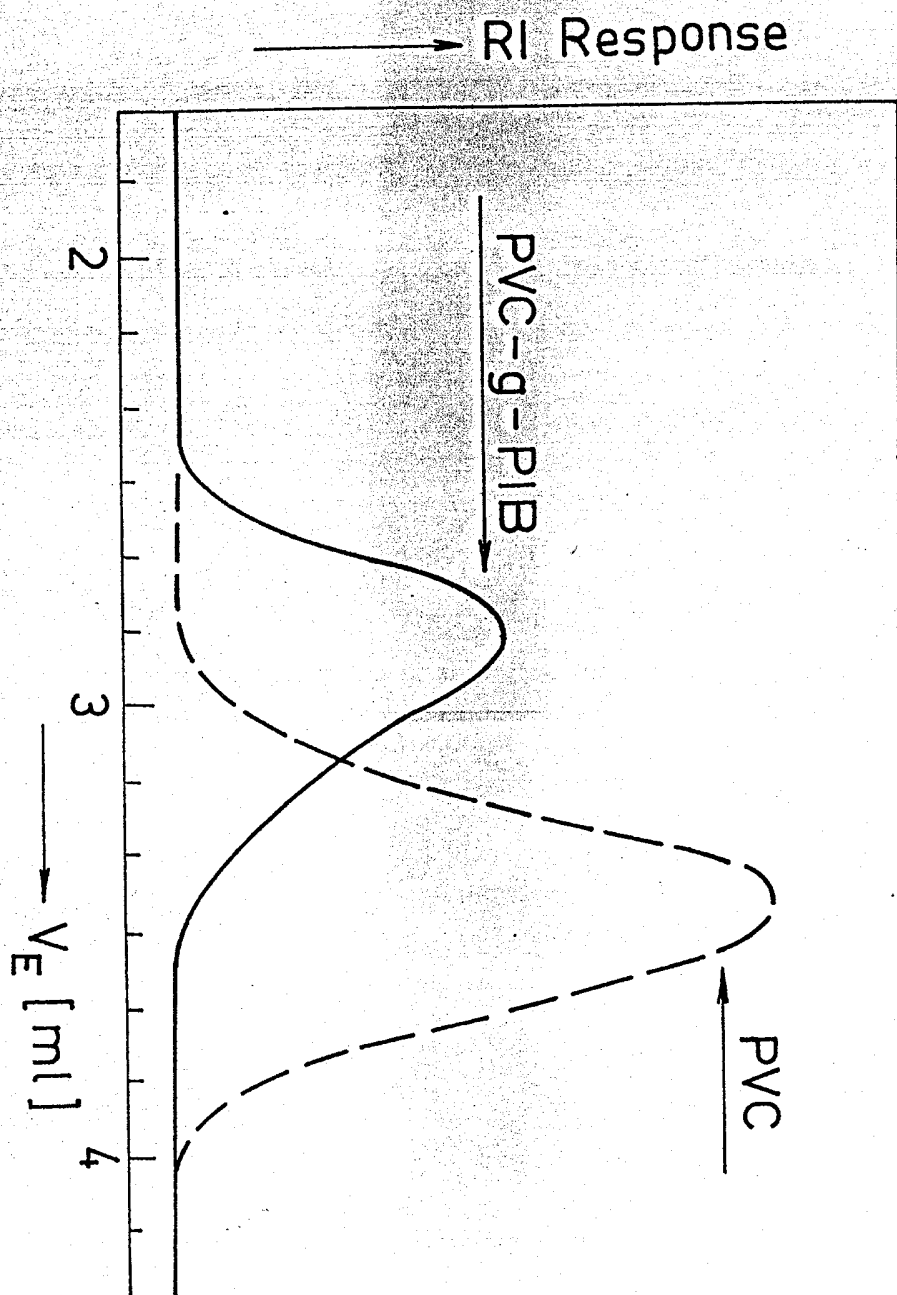
1. Roubované kopolymery vyznačené tím, že jsou připravitelné /ko/polymerizacemi prováděnými při teplotě $+20^{\circ}\text{C}$ až -100°C v přítomnosti iniciačního systému, jehož jednou složkou je polymer s číselnou průměrnou molekulovou hmotností vyšší než 20 000 a v jehož řetězcích se nachází aspoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku a druhou složkou je chlorid ciničitý, případně jeho směs s chloridem železitým a/nebo chloridem boritým, přičemž molární poměr Lewisovy kyseliny k monomeru je 50 až 10^{-5} , za vzniku produktů obsahujících chemicky navázanou iniciační složku odpovídající použitému polymeru, případně v prostředí polárních halogenových rozpouštědel nebo jejich směsí s nepolárními, popřípadě aromatickými rozpouštědly.
2. Způsob přípravy roubovaných kopolymerů a iniciační systém vyznačený tím, že se polymerizace nebo kopolymerizace provádí při teplotě $+20^{\circ}\text{C}$ až -100°C v přítomnosti iniciačního systému, jehož jednou složkou je polymer jehož číselnou průměrnou molekulovou hmotností $\bar{M}_n$ vyšší než 20 000, v jehož řetězcích se nachází aspoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku a druhou složkou je chlorid ciničitý popřípadě jeho směs s chloridem železitým a/nebo chloridem boritým, přičemž molární poměr Lewisovy kyseliny k monomeru je 50 až 10^{-5} , za vzniku produktů obsahujících chemicky navázanou iniciační složku odpovídající použitému polymeru, popřípadě v prostředí polárních halogenových rozpouštědel nebo jejich směsí s nepolárními, popřípadě aromatickými rozpouštědly.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se monomer nebo směs monomerů diskontinuálně a/nebo kontinuálně dává do předem připraveného iniciačního systému, nebo konvenčním způsobem, smísením iniciačního systému s monomerem či směsí monomerů, popřípadě přidáním chloridu ciničitého jako poslední složky do směsi iniciátoru a monomeru.
4. Způsob podle bodu 1 až 2 vyznačený tím, že jako kationtové polymerizující monomery jsou například isobutylene, 1-buten, isopren, 1,3-butadien, 2,3-dimethylbutadien-1,3, styren, Δ -methylstyren, 1,3-pentadien a chloropren případně jejich směsí například isobutylene/isopren, isobutylene/1,3-butadien, styren/ Δ -methylstyren.

5. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačený tím, že polymery o $\overline{M}_n > 20\,000$ obsahující v řetězci aspoň jeden atom chloru vázaný na sekundárním uhlíku jsou kopolymery vinylchloridu s β -olefiny, například kopolymer vinylchlorid/propen, polyvinylchlorid, chlorovaný polyvinylchlorid, kopolymer vinylchlorid/vinylidenchlorid, chlorované polyolefiny či polyvinylidenchlorid.
6. Způsob podle bodu 1 až 4 vyznačený tím, že jako rozpouštědla jsou použita polární halogenovaná rozpouštědla, jako methylchlorid, methylenchlorid, ethylchlorid, vinylchlorid nebo jejich směsi s nepolárními rozpouštědly jako heptan, chlorid uhličitý, cyklohexan, případně aromatická rozpouštědla, jako například benzen či toluen nebo jejich směsi s polárními chlorovanými rozpouštědly.

18. 12. 1989

Ga/Li

ČESKOSLOVENSKÁ AKADEMIE VĚD
ÚSTAV MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE
Hvězdkovo nám. 2
Praha 6, Břevnov



Obr. 1