

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

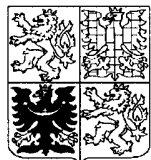
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

212-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18. 07. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.07.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/686194**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/12665**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/03563**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 8/20

(71) Přihlašovatel:

EXXON CHEMICAL PATENTS INC.,
Baytown, TX, US;

(72) Původce:

Chung David Yen-Lung, Bellaire, TX, US;
Newman Neil Frederick, Kingwood, TX, US;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob halogenace kopolymerů isomonoolefinu a para-alkylstyrenu

(57) Anotace:

Způsob halogenace kopolymeru isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku, například isobutylenu, a para-alkylstyrenu, například paramethylstyrenu. Zvyšováním halogenační účinnosti se dosahuje provedením reakce za halogenizačních podmínek volného radikálu a v přítomnosti oxidačního činidla, například peroxidu vodíku, které oxiduje halogenovodík vzniklý in situ při reakci zpět na volný halogen. Oxidační činidlo se s výhodou přidává k reakčnímu médiu až poté, co se v podstatě dokončil první stupeň halogenace.

CZ 212-99 A3

Způsob halogenace kopolymerů isomonoolefinu a para-alkylstyrenu

Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného způsobu halogenace kopolymerů isomonoolefinu obsahujícího 4 až 7 atomů uhlíku a para-alkylstyrenu.

Dosavadní stav techniky

Způsob halogenace, ve kterém polymer reaguje s halogenačním činidlem za vzniku halogenovaného polymeru obsahujícího chemicky vázaný halogen, je dobře známý v oboru. Například halogenované kopolymery sestávající z isomonoolefinu obsahujícího 4 až 7 atomů uhlíku, např. isobutylenu, a asi 0,5 až 10 % hmotnostních konjugovaného dienu, např. isopren (průmyslově známého jako butylkaučuk) mohou být snadno připravené za použití poměrně snadných iontových reakcí kontaktováním polymeru, s výhodou rozpouštěného v organickém rozpouštědle, se zdrojem halogenu, např. molekulárním bromem nebo chlorem, a zahříváním směsi v rozmezí teplot od asi 20 °C do 90 °C po vhodnou dobu pro adici volného halogenu v reakční směsi do hlavního řetězce polymeru. Takové způsoby jsou obecně zveřejněny v US patentu číslo 2 732 354.

Hlavní neúčinnost takového způsobu spočívá v tom, že teoretická frakce halogenu přítomného v reakční směsi, která může být umístěna v polymeru je 50%, a aktuální využití je obvykle menší než 45 %. Největší část ze zbývajících frakce halogenu bude sloučena s vodíkem uvolňovaným z polymeru za vzniku vedlejšího



produktu, halogenovodíku, který za běžných podmínek nehalogenuje polymer. Tento vedlejší produkt je následovně neutralizován alkalickým materiálem a promyt z reakčního produktu polymeru, jak je popsáno například v US patentu číslo 5 077 345.

Jeden ze známých postupů ke zvýšení účinnosti iontové halogenace butylkaučuku halogenací obsahuje zahrnutí do reakčního média přinejmenším 0,5 mol halogenačního činidla na 1 mol oxidačního činidla, jako je peroxid vodíku, které oxiduje vedlejší produkt, halogenovodík, který se vytváří, zpět na iontovou formu halogenu. Tento regenerovaný halogen je tak dostupný pro další halogenaci butylkaučuku, čímž dochází ke zvyšování využití halogenu, až na 70 %. Takový způsob je zveřejněn v US patentu číslo 3 018 275 a v UK patentu číslo 867 737.

Jiný způsob zlepšení účinnosti bromace kaučuku spočívá ve způsobech bromace s prováděním reakce v přítomnosti elementárního bromu a vodného roztoku organické azosloučeniny, jako je azodiisobutronitril a/nebo chlornan alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jak je zveřejněno v EP číslo 0 709 401 (A1).

Byla nalezena nová skupina halogenovaných kopolymerů, která nabízejí mnoho stejných vlastností jako má halogenovaný butylkaučuk, ale jsou dokonce více odolné vůči ozónu a rozpouštědlům. Tyto materiály jsou halogenovaným produktem statistických kopolymerů z asi 10 až 99,5 % hmotnostních isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku, jako je isobutylem, a z asi 0,5 až 90 % hmotnostních komonomeru para-alkylstyrenu, takže přinejmenším některá ze skupin substituovaných alkylem přítomná v monomerních jednotkách styrenu obsahuje halogen.

Výhodnější materiály jsou elastomerní kopolymery

isobutylenu a para-methylstyrenu obsahující od asi 0,5 do asi 20 % hmotnostních para-methylstyrenu, kde až do asi 65 % skupin substituovaných methylem přítomných v benzenovém kruhu obsahuje atom bromu nebo atom chloru, s výhodou atom bromu. Tyto kopolymery (dále zmiňované jako HI-PAS) mají v podstatě homogenní rozdělení v kompozici, takže přinejmenším 95 % hmotnostních polymeru má obsah para-alkylstyren v úrovni 10 % z průměrného obsahu para-alkylstyrenu v polymeru. Také jsou charakterizovány velmi úzkou distribucí molekulové hmotnosti (M hmotn./ M molární neboli M_w/M_n) menší než asi 5, výhodněji menší než asi 2,5, průměrnou molekulární hmotnostní viskozitou v rozmezí od asi 500 000 až do asi 2 000 000, a teplotu skelného přechodu (T_g) pod asi 50 °C. Halogenované kopolymery tohoto typu jsou zveřejněny v US patentu číslo 5 162 445, jehož úplný popis je zde začleněn odkazem. Jak je popsáno ve zmíněném US patentu číslo 5 162 445, HI-PAS kopolymery obsahují neethylenový hlavní řetězec nenasyčený, jako tvoří butylkaučuk, a proto se halogenace provádí za podmínek halogenace volného radikálu s použitím světla jako iniciátoru, nebo s použitím volného organického radikálu jako iniciátoru. Halogenace se uskutečňuje podstatně výlučně na skupinách substituovaných alkylem a v případě para-methylstyrenu se tvoří funkční benzyhalogenid.

Avšak rovněž za podmínek halogenace takového volného radikálu, využití halogenu ve způsobu je typicky pouze asi 45 % nebo méně.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje způsob halogenace kopolymeru

isomonoolefinu s 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu zahrnující styk zmíněného kopolymeru s halogenačním činidlem a peroxidem vodíku za halogenačních podmínek volného radikálu, a získání zmíněného halogenovaného kopolymeru obsahujícího alespoň asi 0,05 % molárního halogenalkylových skupin.

V dalším ztělesnění vynálezu je poskytován způsob halogenace kopolymeru isomonoolefinu s 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu zahrnující:

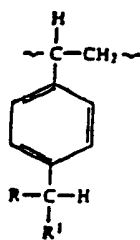
- a) styk zmíněného kopolymeru s halogenačním činidlem a organickým iniciátorem volného radikálu za halogenačních podmínek volného radikálu, za vzniku směsi reakčního produktu obsahující částečně halogenovaný kopolymer a in situ vzniklý halogenovodík;
- b) stky zmíněné směsi reakčního produktu ze stupně a) s oxidačním činidlem schopným přeměnit zmíněný halogenovodík na volný halogen; a
- c) pokračování zmíněné halogenace, až je získán halogenovaný kopolymer obsahující alespoň asi 0,05 % molárního halogenalkylových skupin.

Ještě v dalším ztělesnění vynálezu je poskytnut vícestupňový způsob bromace kopolymeru isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu, který zahrnuje:

- a) vytvoření roztoku zmíněného kopolymeru v organickém rozpouštědle v prvním pásmu reaktoru;
- b) styk zmíněného roztoku s elementárním bromem a organickým iniciátorem volného radikálu za bromačních podmínek volného radikálu, za vzniku směsi reakčního produktu obsahující částečně bromovaný kopolymer a in situ vznikající bromovodík;
- c) přemístění zmíněné směsi reakčního produktu do druhého

pásma reaktoru a styk zmíněné směsi s oxidačním činidlem schopným přeměnit zmíněný bromovodík na volný brom; a d) pokračující zmíněnou bromací ve zmíněném druhém pásmu reaktoru, až je získán bromovaný kopolymer obsahující alespoň asi 0,05 % molárního bromalkylových skupin. Nyní se uvádí podrobný popis tohoto vynálezu.

Jak je uvedeno výše polymery, které poskytují halogenační substrát v souladu s tímto vynálezem, jsou statistické kopolymery sestávající z asi 10 až 99,5 % hmotnostních isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku a odpovídajících asi 0,5 až 90 % hmotnostních kopolymerovaného para-alkylstyrenu, který má strukturu obecného vzorce



ve kterém R a R¹ jsou nezávisle vybrány ze skupiny obsahující atom vodíku, alkylskupinu, primární alkylhalogenidy, sekundární alkylhalogenidy a jejich směsi. S výhodou R a R¹ představují atom vodíku, alkylskupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, nebo primární nebo sekundární alkylskupinu s 1 až 5 atomy uhlíku, a nejvýhodněji R a R¹ představují atom vodíku.

Výhodněji kopolymery jsou kopolymery isobutylenu a paramethylstyrenu a nejvýhodněji kopolymery jsou elastomerní kopolymery sestávající z asi 0,5 do asi 20 % hmotnostních paramethylstyrenu. Tyto kopolymery a způsob jejich přípravy jsou zveřejněny ve výše zmíněném US patentu číslo 5 162 445. Obvykle

jsou tyto kopolymery dále zmiňovány jako „I-PAS kopolymery“.

Tento vynález je založen na zjištění, že využití halogenu, rovněž ve způsobu halogenace volným radikálem jak se požaduje při halogenaci I-PAS kopolymerů, může být podstatně zvýšeno provádění reakce za přítomnosti oxidačního činidla, které se přidává k reakčnímu médiu buď na začátku halogenační reakce nebo, výhodněji v druhém stupni potom, co polymer byl částečně halogenován. Vynález je zvláště použitelný k halogenaci volným radikálem vedené k použití organického iniciátoru volného radikálu, jako je bis-azosloučenina a kde oxidační činidlo se přidává k reakčnímu médiu v druhém stupni jen potom, co podstatná část zdroje halogenu, například molekulárního bromu, je spotřebována v prvním reakčním stupni. U tohoto následujícího přídavku organického iniciátoru volného radikálu a zdroje halogenu v prvním stupni a oxidačního činidla v druhém stupni bylo zjištěno, že snižuje nežádoucí reakce mezi organickým iniciátorem volného radikálu a oxidačním činidlem a vede ke zvýšenému využití halogenu při takových procesech.

Halogenační činidla, která mohou být použita jako zdroj halogenu podle vynálezu, zahrnují molekulární brom (Br_2) nebo chlor, chlorid bromu, bromid jodu a jejich směs i. Když je halogenace volného radikálu provedena v přítomnosti oxidačního činidla na začátku halogenační reakce, jako zdroj halogenu mohou být použity bromovodík nebo chlorovodík. Výhodným zdrojem halogenu je molekulární brom.

Poněvadž významná část halogenovodíku, například bromovodíku, vznikla in situ z vedlejšího produktu halogenace, oxiduje se k obnovení vhodného halogenu, menší množství halogenačního činidla je na počátku požadováno k dosažení daného stupně halogenace polymeru než by byl v případě, kdykoli se reakce

provádí bez použití oxidačního činidla. Platí obecné pravidlo, že množství halogenačního činidla přítomného v reakčním médiu se může měnit mezi asi 0,1 a 25 díly hmotnostními na 100 dílů hmotnostních polymeru, výhodněji mezi asi 0,2 a 10 díly hmotnostními na 100 dílů hmotnostních polymeru a nejvýhodněji mezi asi 0,2 a 6 díly hmotnostními na 100 dílů hmotnostních polymeru.

V tomto způsobu mohou být použity jakékoli známé iniciátory volného radikálu. Iniciátory volného radikálu, které jsou výhodné podle vynálezu, zahrnují jakýkoli zdroj světla, například aktinické bílé světlo nebo, když je reakce prováděna za nepřítomnosti světla, jeden nebo více organických iniciátorů volného radikálu. Výhodné iniciátory jsou ty, které mají poločas životnosti mezi asi 0,5 a 2500 minutami za požadovaných podmínek reakce, a výhodněji mají poločas životnosti od asi 10 do 300 minut. Množství použitého chemického iniciátoru se může měnit mezi asi 0,02 až asi 1 dílem hmotnostním na 100 dílů hmotnostních polymeru, s výhodou mezi asi 0,02 a 0,04 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních polymeru.

Nejvýhodnější chemické iniciátory jsou azo-bis-sloučeniny, včetně azobisisobutyronitrilu, 2,2'-azobis(2,2,4-trimethylpentannitrilu), azobis(2-methylbutyro)nitrilu a azobis(2,4-dimethylvalero)nitrilu. Další iniciátory radikálu jako jsou organické peroxidy mohou být také použity za předpokladu, že jsou poměrně bezvýznamné při abstrakci vodíku, a proto reagují přednostně s molekulárním halogenem za vzniku atomů halogenu spíše než s kopolymerem I-PAS nebo jakýmkoli přítomným rozpouštědlem v reakční směsi za vzniku alkylových radikálů nebo zesíťovaných struktur.

Oxidačními činidly, které byly nalezeny vhodnými pro účely tohoto vynálezu jsou materiály rozpustné ve vodě, které obsahují

kyslík. Výhodnými činidly jsou peroxidy a látky vytvářející peroxid, jak je doloženo příklady následujících látek:

peroxid vodíku; chlorečnan sodný, bromečnan sodný, chlornan nebo boritan sodný; kyslík, oxidy dusíku, ozón, peroxidát močoviny, kyseliny jako jsou pertitaničitá, perzirkoničitá, perchromitá, permolybdenová, perwolframová, peruranová, perboritá, perfosforečná, perdifosforečná, persírová, chloristá, perchlorová a jodistá kyselina. Z předcházejících sloučenin peroxidu vodíku a sloučenin vytvářejících peroxid vodíku, například peroxykyseliny a peroxid sodíku, byly nalezeny jako nejvhodnější k provádění této reakce.

Množství oxidačního činidla použitého podle vynálezu závisí na množství a druhu použitého halogenačního činidla. Obecně může být použito asi 0,1 až asi 3 mol oxidačního činidla na jeden mol halogenačního činidla. S výhodou množství přítomného oxidačního činidla v reakční směsi je v rozmezí od asi 1 do 2 mol na 1 mol halogenačního činidla.

Oxidační činidlo může být zavedeno do reakčního pásma jako roztok do jakéhokoli vhodného ředidla, jako je tetrachlormethan, nižší alkohol, ether nebo voda. Výhodněji oxidační činidlo je zavedeno jako vodný roztok nebo emulze voda v oleji. Pokud je zavedeno jako vodný roztok, roztok může obsahovat asi 10 až 85 % hmotnostních oxidačního činidla; pokud je zavedeno jako emulze, emulze může obsahovat asi 1 až 50 % hmotnostních oxidačního činidla.

Halogenační reakce může být prováděna objemově nebo v roztoku, ale výhodně se provádí nejprve rozpuštěním kopolymeru I-PAS ve vhodném organickém rozpouštědle jako je alifatická se 4 až 10 atomy uhlíku, cykloalifatická nebo aromatická kapalina. Výhodná

rozpouštědla zahrnují běžný hexan, cyklohexan, n-pentan, n-heptan a benzen. Mohou být také použity rozpouštědla obsahující halogen, jako je chlorbenzen, tetrachlormethan a chloroform. Roztok polymeru, který může obsahovat až méně než 1 % hmotnostní polymeru nebo až více než 40 % hmotnostních polymeru, je zaveden do reakčního pásma, které je opatřeno vhodným prostředkem dovolujícím blízký styk s reaktanty. Teplota roztoku polymeru je upravena tak, jak je nejvhodnější pro provádění reakce z hlediska různých vlastností reaktantů a těkavosti rozpouštědla. K zajištění přiměřeně rychlé reakce je vhodné využití reakční teploty nad 0 °C, například přinejmenším 5 °C, a je výhodné udržovat teplotu mezi asi 20 °C a 80 °C. Avšak za jistých podmínek, zvláště pokud jsou využity méně reaktivní materiály, může být žádoucí průběh reakce při teplotách blížících se až k 150 °C nebo vyšších.

Když oxidační činidlo je zavedeno do reakčního pásma na začátku halogenační reakce, to může být předem přidáno, souběžně nebo později s přidavkem halogenačního činidla a chemického iniciátoru volného radikálu, pokud je přítomen. Výhodněji oxidační činidlo však není přidáno k reakční směsi až do spotřeby přinejmenším asi 50 % hmotnostních, výhodněji asi do 75 až 100 % hmotnostních, halogenačního činidla v halogenační reakci. Spotřeba halogenu, když molekulárního bromu se používá jako halogenačního činidla, je určována změnou barvy reakční směsi z načervenalé hnědé do světle hnědé nebo jantarové barvy. Spotřeba halogenu může také být počítána stechiometricky jako funkce reakční rychlosti za reakčních podmínek.

V dalším ztělesnění vynálezu, halogenace může být provedena ve dvou nebo více oddělených reakčních pásmech. V tomto způsobu se halogenační reakce provádí jak je popsáno výše v první reakčním

pásmu za vzniku směsi reakčního produktu obsahující částečně halogenovaný kopolymer a in situ tvořící se vedlejší produkt, halogenovodík. Tato reakce je také prováděna až do spotřeby přinejmenším 50 % hmotnostních, výhodněji přinejmenším 75 až 100 % hmotnostních, přidávaného zdroje halogenu. Potom je reakční směs přemístěna do druhého reakčního pásma, kde je uváděna do styku za podmínek směřování s oxidačním činidlem. Halogenovodík vzniklý in situ v prvním reakčním pásmu je regenerován na volný halogen oxidačním činidlem v druhém reakčním pásmu, přičemž volný halogen je pak dosažitelný pro další halogenaci kopolymeru v druhém reakčním pásmu. Oxidační činidlo může být přidáváno navíc nebo vše zavedeno najednou do zmíněného druhého reakčního pásma nebo může být přidáváno nebo může být odměřeno ve směšovací pásmu vloženém mezi prvním a druhým reakčním pásmem.

Po dokončení halogenační reakce může být polymer získán obvyklými technikami, například neutralizací zředěným roztokem hydroxidu sodného, promýváním vodou a odstraněním rozpouštědla, jako jsou techniky odpaření stripováním, nebo použitím srážení nízkým alkoholem, jako je isopropanol, následované sušením.

Halogenace I-PAS kopolymeru je obecně prováděna po dobu od asi 1 minuty až do asi 3 nebo 4 hodin, v závislosti na reakčních podmínkách, až je dosažen halogenovaný kopolymer obsahující přinejmenším asi 0,05 % molárního halogenalkylových skupin. Ve výhodnějším ztěsnění a kde I-PAS kopolymer obsahuje paramethylstyren a halogenačním činidlem je brom, reakce se provádí až polymer obsahuje asi 0,1 až asi 10 % molárních bromovaného benzylu (brommethylové skupiny), výhodněji asi 0,1 až asi 2 % molárních bromovaného benzylu. Halogenované kopolymery vyráběné v souladu s tímto vynálezem bude obecně obsahovat méně

než asi 0,003 % molárního dibrommethylových skupin, rovněž při vyšším stupni bromace.

Následující příklady jsou ilustrací vynálezu. I-PAS kopolymer používaný v příkladech je elastomerní statistický kopolymer isobutylenu a 7,5 % hmotnostních para-methylstyrenu (PMS), který má Mooneyho viskozitu 45 (1+8 při 125 °C).

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladě světlem iniciovaná bromace kopolymeru byla vedena za tři oddělených podmínek, to znamená: a) bez přidání oxidačního činidla; b) oxidační činidlo se přidává souběžně s Br_2 ; a c) oxidační činidlo se přidává pouze po podstatném vyčerpání Br_2 .

a) 109,5 gramů I-PAS elastomeru bylo rozpuštěno v 620,5 gramech cyklohexanu tza vzniku hmotnostně 15% roztoku ve skleněné baňce opatřené přepážkou a vybavené kapačkou. Baňka byla vybavena 150-wattovou wolframovou osvětlovací žárovkou, upevněnou blízko baňky, a turbínovým míchadlem. Dále byla přidána hmotnostně 3% dávka Br_2 (vztaženo na hmotnost polymeru) po kapkách do baňky udržované při teplotě asi 20 °C, zatímco byla vystavena ozařování světlem. Bromací reakce byla ukončena (zneutralizováno NaOH), potom co načervenalé hnědá barva Br_2 v reakční směsi vybledla na světle hnědou barvu. Výsledná zneutralizovaná lepivá látka byla promyta vodou až do neutrální reakce a bromovaný polymer byl srážen v isopropanolu a sušen ve vakuu.

b) Část a) se opakuje s tím rozdílem, že 4,39 gramů

emulgovaného 35% peroxidu vodíku v hexanu (molárního poměr peroxidu k halogenu je asi 2:1) bylo přidáváno k reakční směsi průběžně s přidavkem Br_2 .

c) Část a) se opakuje s tím rozdílem, že 4,39 gramů emulgovaného peroxidu vodíku bylo přidáno k reakční směsi potom, co načervenalé hnědá barva Br_2 v reakční směsi vybledla na světle hnědou barvu. Reakce pokračovala po 7 minut před neutralizací.

Vzorky bromovaných polymerů byly podrobeny NMR analýzám a výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I Regenerační bromace (světelná iniciace)

Pořadí přidávání H_2O_2	BrPMS (% mol.)	Použití butadienového kauču- ku (BrPMS)	PMS konverze	Br_2PMS (% mol)
a) kontrolní pokus bez H_2O_2	0,87	41 %	25,4 %	0
b) přidávání H_2O_2 dohromady s hmotn. Br_2	1,56	74 %	45,5 %	0,02
c) přidávání H_2O_2 po vyblednutí barvy Br_2	1,54	73 %	44,8 %	0,02

Dávka bromu: 3 % hmotnostní neboli 2,12 % molární, vztaženo na polymer.

Tabulka I ukazuje výsledky světelně iniciované bromace I-PAS lepidla s a bez přidávání H_2O_2 . Údaje zřetelně ukazují, že přidávek H_2O_2 významně zlepšuje využití bromu jak se odráží v 80% zvýšení obsahu BrPMS v polymeru. Pořadí přidávání H_2O_2 (buď provedené současně s Br_2 nebo potom, co se spotřebuje většina Br_2) měl malý dopad ve využití bromu. Tento předpokládá, že radikál Br

nereagoval/nerušil funkci H_2O_2 při regeneraci bromu ve způsobu iniciovaném světlem.

Údaje také ukazují, že množství nežádoucího Br_2PMS bylo neobyčejně malé (0,02 % molárního) rovněž při konverzi 45 % PMS (neboli 1,56 % molárních BrPMS), vztaženo na polymer. To dokládá, že snížená kyselost lepivé hmoty během regenerační bromace může zpomalit tvorbu Br_2PMS . Proto vyšší obsah BrPMS může být dosažen tímto způsobem bez významného množství tvořícího se Br_2PMS , vzhledem k běžným způsobům bromace.

Příklad 2

V tomto příkladu, bromační reakce je iniciována použitím bisazo chemického iniciátoru 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentannitrilu), který je zmiňován jako VAZOJ-52 a je používáno pořadí přídavku oxidačního činidla jako v příkladu 1.

a) 76,2 gramů I-PAS elastomeru bylo rozpuštěno v 431,8 gramech cyklohexanu ve skleněné baňce opatřené přepážkou a vybavené kapačkou vytvoření hmotnostně 15% roztoku. Dále 0,2 % hmotnostní dávky VAZO-52 (vztaženo na hmotnost polymeru) bylo přidáno do reaktorové baňky a obsahy byly mírně zahřívány na teplotu 50 °C při atmosférickém tlaku. Potom 3 % hmotnostní dávky Br_2 (vztaženo na hmotnost polymeru) bylo po kapkách přidáváno do baňky za udržování teploty při 50 °C. Po přídavku bromu byla adice úplná a c reakci bylo pokračováno po 10 minut při 50 °C, poté byl halogenovaný polymer neutralizován a získán jako v příkladu 1.

b) Část a) se opakovala s tím rozdílem, že 3,2 gramů emulgovaného 35% peroxidu vodíku jako vodná emulze v hexanu (molární poměr peroxidu k halogenu je asi 2:1) bylo přidáno k reakčnímu médiu souběžně s přídavkem Br_2 .

c) Část a) se opakovala s tím rozdílem, že 3,2 gramů emulgovaného peroxidu vodíku bylo přidáno k reakční směsi potom, co načervenalá hnědá barva Br_2 v reakční směsi vybledla na světle hnědou barvu. Po přidávku peroxidu reakce trvala po dalších 50 minut před neutralizací.

NMR analýzy těchto bromovaných polymerů ukázaly výsledky jak je uvedeno v tabulce II.

Tabulka II: Regenerační bromace (VAZO iniciace)

Pořadí přidávání H_2O_2	BrPMS (% mol.)	Použití butadienového kaučuku (BrPMS)	PMS konverze	Br_2PMS (% mol)
a) kontrolní pokus bez H_2O_2	0,77	36,3 %	22,7 %	0
b) přidávání H_2O_2 dohromady s hmotn. Br_2	0,94	44,3 %	27,2 %	0
c) přidávání H_2O_2 po vyblednutí barvy Br_2	1,37	64,6 %	40,0 %	0,01

Dávka bromu: 3 % hmotnostní neboli 2,12 % molární, vztaženo na polymer.

Údaje v tabulce II ukazují, že pokud H_2O_2 byl přidán k lepidlu hmotě současně s Br_2 , načervenalá barva Br_2 zůstávala významně déle než u kontrolního vzorku a využití bromu bylo pouze o 20 % vyšší než u kontrolního pokusu. To dokládá, že radikály VAZO mohou reagovat/interferovat s H_2O_2 a významné množství H_2O_2 mohlo být rozkládáno radikály, protože mohly reagovat s HBr a regenerovat Br_2 .

Avšak když byl přidán H_2O_2 poté co většina Br_2 byla

spotřebována (určena na základě barvy lepidivé hmoty, BrPMS vztažený na polymer a využití bromu vzrostly 80 %, vzhledem ke kontrolnímu pokusu za podobných podmínek. Je nejpravděpodobnější, že po spotřebě počáteční dávky Br_2 koncentrace radikálu VAZO byla snížena (podle poločasu doby existence VAZO při 50 °C) a koncentrace HBr v lepidivé hmotě byla nejvyšší, takže rychlá reakce mezi H_2O_2 a HBr začala převládat.

Údaje ukazují, že způsob regenerační bromace může být použit ve způsobech obsahujících přídavek H_2O_2 mezi dvěma reaktory. V takové variantě mohla být přidána snížená dávka Br_2 a spotřebována v prvním reaktoru, potom H_2O_2 může být přidán mezi prvním a druhým reaktorem (do mixeru zapojeného in line s vysokým stříhem) k přeměňování veškerého HBr zpět na Br_2 dříve než dosáhne druhého reaktoru. Za předpokladu vhodné teploty v druhém bromacním reaktoru, největší část regenerovaného Br_2 by bylo spotřebována a tak by bylo potřeba významně méně roztoku hydroxidu k neutralizaci zbývajících Br_2 a/nebo HBr v druhém reaktoru.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

SPolečná advokátní kancelář
VŠETECKÁ ZELINKÝ ŠVORČIN KALVODSKÝ
A PARTNERI
125 00 Praha 2, Na Škvrce 2
Česká republika

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob halogenace kopolymeru isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu, *vyznačující se tím, že* zahrnuje styk zmíněného kopolymeru s halogenačním činidlem a peroxidem vodíku za halogenačních podmínek volného radikálu, a získání halogenovaného kopolymeru obsahujícího alespoň asi 0,05 % molárního halogenalkylových skupin.
2. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* zmíněné halogenační činidlo je elementární brom.
3. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* molární poměr peroxidu vodíku k halogenačnímu činidlu je v rozmezí od asi 0,1 do asi 3.
4. Způsob podle nároku 3 *vyznačující se tím, že* zmíněný molární poměr je přinejmenším asi 1.
5. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* roztok zmíněného kopolymeru v organickém rozpouštědle je uveden do styku s kapalným bromem a že zmíněné halogenační podmínky volného radikálu zahrnují vystavování světlu.
6. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* roztok zmíněného kopolymeru v organickém rozpouštědle je uveden do styku s kapalným bromem a že zmíněné podmínky volného radikálu zahrnují styk kopolymeru s organickým iniciátorem volného radikálu.
7. Způsob podle nároku 6 *vyznačující se tím, že* zmíněný iniciátor volného radikálu je bis-azosloučenina vybraná ze skupiny zahrnující azobisisobutyronitril, azobis(2-methylbutyro)nitril,

2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentannitril) a azobis(2,4-dimethylvalero)nitril.

8. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* zmíněný kopolymer obsahuje přinejmenším asi 80 % hmotnostních isobutylenu a od asi 0,5 až do asi 20 % hmotnostních para-methylstyrenu.
9. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* zmíněný halogenovaný kopolymer obsahuje od asi 0,1 do 10 % molárních halogenalkylových skupin.
10. Způsob halogenace kopolymeru isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu *vyznačující se tím, že* zahrnuje
 - a) styk zmíněného kopolymeru s halogenačním činidlem a organickým iniciátorem volného radikálu za halogenačních podmínek volného radikálu, za vzniku směsi reakčního produktu obsahující částečně halogenovaný kopolymer a in situ vzniklý halogenovodík;
 - b) styk zmíněné směsi reakčního produktu ze stupně a) s oxidačním činidlem schopným přeměnit zmíněný halogenovodík na volný halogen; a
 - c) pokračování zmíněné halogenace, až je získán halogenovaný kopolymer obsahující přinejmenším asi 0,05 % molárního halogenalkylových skupin.
11. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* zmíněné halogenační činidlo je atom elementárního bromu a že zmíněný halogenovodík je HBr.
12. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* zmíněné oxidační

čínidlo je peroxid vodíku.

13. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* směs reakčního produktu ze stupně a) je uvedena do styku se zmíněným oxidačním čínidlem ve stupni b), poté co alespoň asi 50 % hmotnostních zmíněného halogenačního čínidla bylo spotřebováno ve stupni a).
14. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* molární poměr zmíněného oxidačního čínidla ke zmíněnému halogenačnímu čínidlu je v rozmezí od asi 0,1 do asi 3.
15. Způsob podle nároku 14 *vyznačující se tím, že* zmíněný molární poměr je přinejmenším asi 1.
16. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* zmíněný iniciátor volného radikálu je bis-azosloučenina vybraná ze skupiny zahrnující azobisisobutyronitril, azobis(2-methylbutyro)nitril, 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentannitril) a azobis(2,4-dimethylvalero)nitril.
17. Způsob podle nároku 10 *vyznačující se tím, že* zmíněný halogenovaný kopolymer obsahuje asi 0,1 až 10 % molárních halogenalkylových skupin.
18. Způsob vícestupňové bromace kopolymeru isomonoolefinu se 4 až 7 atomy uhlíku a para-alkylstyrenu *vyznačující se tím, že* zahrnuje
 - a) vytvoření roztoku zmíněného kopolymeru v organickém rozpouštědle v prvním pásmu reaktoru;
 - b) styk zmíněného roztoku s elementárním bromem a organickým iniciátorem volného radikálu za bromačních podmínek volného

- radikálu za vzniku směsi reakčního produktu obsahující částečně bromovaný kopolymer a in situ vznikající bromovodík;
- c) přemístění zmíněné směsi reakčního produktu do druhého pásma reaktoru a styk zmíněné směsi s oxidačním činidlem schopným přeměnit zmíněný bromovodík na volný brom; a
- d) pokračující zmíněnou bromací ve zmíněném druhém pásmu reaktoru, až je získán bromovaný kopolymer obsahující přinejmenším asi 0,05 % molárního skupiny bromoalkylu.
19. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* zmíněný iniciátor volného radikálu je bisazosloučenina zvolená ze skupiny zahrnující azobisisobutyronitril, azobis(2-methylbutyro)nitril, 2,2'-azobis(trimethylpentannitril) a azobis(2,4-dimethyl.
20. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* zmíněný kopolymer ze stupně d) obsahuje přinejmenším asi 10,0 % molárních bromalkylových skupin.
21. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* zmíněný kopolymer obsahuje asi 0,1 až 1,0 % molární bromalkylových skupin.
22. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* alespoň asi 50 % hmotnostních bromu je spotřebováno ve stupni b).
23. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* styk zmíněné směsi ze stupně b) a zmíněného oxidačního činidla nastává ve směsném pásmu umístěném mezi prvním a druhým reakčním pásmem.
24. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* zmíněné oxidační činidlo je peroxid vodíku.
25. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* molární poměr

zmíněného oxidačního činidla k zmíněnému halogenačnímu činidlu je v rozmezí od asi 0,1 do asi 3.

26. Způsob podle nároku 1 *vyznačující se tím, že* zmíněné oxidační činidlo je ve formě emulze.
27. Způsob podle nároku 18 *vyznačující se tím, že* zmíněný kopolymer obsahuje přinejmenším asi 80 % hmotnostních isobutylenu a od asi 0,5 až do asi 20 % hmotnostních paramethylstyrenu.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

PROSTĚJOVSKÝ KANCELÁŘ
VSTUPNÍ ZEMSKÝ ÚŘAD KALENSKÝ
A PARTNERI
20 00 Praha 2, Halkova 2
Česká republika