



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

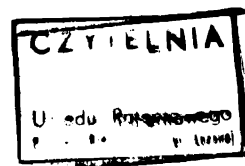
Zgłoszono: 05.04.82 (P. 235826)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.83

Opis patentowy opublikowano: 05.12.1984

Int. Cl.³ C08F 220/14
C08F 210/10
C08F 4/56



Twórcy wynalazku: Zbigniew Florjańczyk, Witold Kuran, Norbert Langwald,
Jadwiga Sitkowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kopolimerów akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej na drodze kopolimeryzacji akrylanu metylu z izobutylenem w obecności katalizatora.

Znane są sposoby wytwarzania kopolimerów akrylanu metylu z izobutylenem na drodze kopolimeryzacji tych monomerów wobec nadtlenu benzoilu i azo-bis-(butyronitrylu). Sposoby te prowadzą jednak do otrzymania kopolimerów o budowie statystycznej, których skład zależy od warunków reakcji, a przede wszystkim od stosunku molowego wyjściowej mieszaniny monomerów. Kopolimery akrylanów alkilów z izobutylenem o budowie statystycznej znajdują zastosowanie jako kleje.

Z publikacji S. Pasynkiewicza i in., Makromol. Chem. **156**, 251 (1972) znane jest również stosowanie etyldwuchloroglinu ($C_2H_5AlCl_2$) jako katalizatora w kopolimeryzacji akrylanu metylu z izobutylenem. Kopolimeryzacja w tym przypadku wymaga równomolowej ilości etyldwuchloroglinu w stosunku do akrylanu metylu, a produktem jest tylko kopolimer o składzie nierównomolowym, w którym zawartość akrylanu metylu wynosi około 60% molowych. Proces prowadzi się w przepływie izobutyleny, co nie pozwala ściśle określić jego zawartości w mieszaninie stosowanych monomerów. Proces wymaga stosowania dużych ilości katalizatora — około 50% molowych w stosunku do całkowitej ilości użytego $C_2H_5AlCl_2$ i akrylanu metylu.

Sposób według wynalazku polega na kopolimeryzacji akrylanu metylu z izobutylenem, przy czym stosuje się 9,1–90,9% molowych akrylanu metylu w wyjściowej mieszaninie monomerów w obecności $C_2H_5AlCl_2$ jako katalizatora w postaci kompleksu z akrylanem metylu przy zachowaniu stosunku molowego $C_2H_5AlCl_2$ do akrylanu metylu 0,025–0,95 w temperaturze 195–348 K ewentualnie w środowisku aromatycznego rozpuszczalnika organicznego.

Jako aromatyczny rozpuszczalnik organiczny korzystnie stosuje się toluen lub benzen.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się kopolimer o ściśle określonej, całkowicie naprzemiennej budowie. Kopolimery takie odznaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi i chemicznymi. Wykazują zwiększoną odporność na działanie rozpuszczalników w porównaniu z kopolimerami o budowie statystycznej. Znajdują zastosowanie do wykonywania rur do przesyłania ropy naftowej.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się małą ilością operacji technologicznych i niskim zużyciem etylodwuchloroglinu oraz dużym stopniem konwersji akrylanu metylu i łatwością regeneracji nieprzereagowanego izobutyleny.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do autoklawu o poj. 50 cm^3 znajdującego się w łaźni zawierającej suchy lód i aceton wkropiono 2,8 g (50 mmol) izobutyleny, a następnie dodano kolejno 0,77 g akrylanu metylu i kompleks 0,09 g akrylanu metylu z 0,13 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 toluenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu = 5; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1]. Autoklaw umieszczono następnie w łaźni olejowej o temperaturze 323 K. Po 4 godzinach reakcję przerwano po usunięciu nadmiaru izobutyleny, przez wylanie zawartości autoklawu do 50 cm^3 5% HCl w metanolu. Osad przemyto kilkakrotnie metanolem a następnie rozpuszczono w chloroformie i wytrącono metanolem. Kopolimer suszono w 50°C pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 0,95 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie ściśle naprzemiennej, na co wskazuje analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 66,84, H — 9,85, O — 23,31; oraz wodmo ^{13}C -NMR kopolimeru. Konwersja monomerów wynosiła: akrylanu metylu 68,3% i izobutyleny 13,1%. Masa cząsteczkowa otrzymanego kopolimeru wnosła $M_n = 122594$.

Przykład II. Sposobem opisanym w przykładzie I stosując 2,80 g (50 mmol) izobutyleny, 0,39 g akrylanu metylu i kompleks 0,04 g akrylanu metylu z 0,06 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 toluenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu = 10; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1], otrzymano 0,47 g naprzemiennego kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o masie cząsteczkowej $M_n = 225384$. Analiza elementarna kopolimeru obliczona dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 67,27, H — 9,83, O — 22,90. Konwersję monomerów wynosiły: akrylanu metylu 69,1% i izobutyleny 6,4%.

Przykład III. Sposobem opisanym w przykładzie I stosując 5,60 g izobutyleny, 1,63 g akrylanu metylu i kompleks 0,09 g akrylanu metylu z 0,13 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 toluenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu = 5; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,05] otrzymano 1,73 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczona dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 66,84, H — 9,85, O — 23,31. Konwersje monomerów wynosiły: akrylanu metylu 29,6% i izobutyleny 8%.

Przykład IV. Sposobem opisanym w przykładzie I lecz stosując temperaturę reakcji 195 K, z 2,80 g izobutyleny, 0,39 g akrylanu metylu i kompleks 0,04 g akrylanu metylu z 0,06 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 toluenu [stosunku molowe: izobutylen (akrylan metylu = 10; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1], otrzymano 0,15 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,70 g, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 66,84, H — 9,85, O — 23,31. Konwersje monomerów wynosiły: akrylanu metylu 21,3% i izobutyleny 2,1%.

Przykład V. Sposobem opisanym w przykładzie I stosując 2,8 g izobutyleny, 0,77 g akrylanu metylu i kompleks 0,09 g akrylanu metylu z 0,13 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ [stosunki molowe: izobutylenem (akrylan metylu = 5; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1], otrzymano 0,87 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 67,10, H — 9,81, O — 23,09.

Przykład VI. Sposobem opisanym w przykładzie I, stosując 1,40 g (25 mmol) izobutyleny, 19,35 g akrylanu metylu i kompleks 2,15 g akrylanu metylu z 3,18 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 toluenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu = 0,1; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1], otrzymano 4,74 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,6%, H — 9,86%, O — 22,54%; znaleziono: C — 62,10, H — 8,44%, O — 29,46. Konwersje monomerów wynosiły: akrylanu metylu 8,7% i izobutyleny 35,3%.

Przykład VII. Sposobem opisanym w przykładzie I stosując 2,80 g (50 mmola) izobutyleny, 3,87 g akrylanu metylu i kompleks 0,43 g akrylanu metylu z 0,64 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ w 2 cm^3 benzenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu = 1; $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$) akrylan metylu = 0,1], otrzymano 2,70 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2-\text{C}_4\text{H}_8-]$: C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 66,23%, H — 9,66%, O — 25,12%. Konwersje monomerów wynosiły: akrylanu metylu 40,8% i izobutyleny 34%.

Przykład VIII. Sposobem opisanym w przykładzie I stosując 2,80 g (50 mmol) izobutyleny i kompleks 0,86 g akrylanu metylu z 1,27 g $C_2H_5AlCl_2$ w 2 cm³ toluenu [stosunki molowe: izobutylen (akrylan metylu) = 5; $C_2H_5AlCl_2$ = 0,95], otrzymano 0,80 g kopolimeru akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej. Analiza elementarna: obliczono dla wzoru $[-C_4H_6O_2-C_4H_8-]$ C — 67,60, H — 9,86, O — 22,54; znaleziono: C — 67,66, H — 10,02, O — 22,32. Konwersje monomerów wynosiły: akrylanu metylu 55,9% i izobutyleny 11,4%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kopolimerów akrylanu metylu z izobutylenem o budowie naprzemiennej na drodze kopolimeryzacji tych monomerów w obecności $C_2H_5AlCl_2$ jako katalizatora w postaci kompleksu z akrylanem metylu, **znamienny tym**, że akrylan metylu stosuje się w ilości 9,1–90,9% molowych w wyjściowej mieszaninie monomerów a proces prowadzi się przy stosunku molowym $C_2H_5AlCl_2$ do akrylanu metylu 0,025–0,95 w temperaturze 195–348 K ewentualnie w środowisku aromatycznego rozpuszczalnika organicznego.