
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7906188**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van 1-(alfa-alkylacrylaat)-1-tert. butylperoxyethanen.**

⑤1 Int.Cl³: C07C179/087.

⑦1 Aanvragers: Sergei Stepanovich Ivanchev, Olga Semenovna Romanova, Ljudmila Melentievna Emelyanova, Elena Dmitrievna Vasilieva, Valery Nikolaevich Pavljuchenko allen te Leningrad, Dmitry Konstantinovich Tolopko, Iosif Iosifovich Yatchishin en Vasily Ivanovich Shevchuk allen te Lvov.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU.
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7906188.

②2 Ingediend 14 augustus 1979.

③2 --

③3 --

③1 --

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 17 februari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O.28.137

Sergei Stepanovich IVANCHEV, te Leningrad,
Dmitry Konstantinovich TOLOPKO, te Lvov,
Olga Semenovna ROMANOVA, te Leningrad,
Iosif Iosifovich YATCHISHIN, te Lvov,
Ljudmila Melentievna EMEL'YANOVA, te Leningrad,
Vasily Ivanovich SHEVCHUK, te Lvov,
Elena Dmitrievna VASILIEVA, te Leningrad en
Valery Nikolaevich PAVLJUCHENKO, te Leningrad, U.S.S.R.

Werkwijze voor de bereiding van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethanen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van α -alkyl-1-acrylaat-1-tert.butylperoxyethanen.

De verbindingen volgens de uitvinding kunnen als comonomeren worden gebruikt die geschikt zijn ter verkrijging van reactieve copolymeren door copolymerisatie met verscheidene vinylverbindingen. Het is toe te schrijven aan de peroxydische groepen in de structuur dat de reactieve copolymeren ter verkrijging van entcopolymeren kunnen worden gebruikt. In het bijzonder door copolymerisatie van de 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethanen met alkylacrylaten worden rubbers verkregen en kunnen copolymeren van het ABS-type met een grote slagvastheid en een grote bestandheid tegen weersinvloeden worden gesynthetiseerd. Daarnaast kunnen de peroxide bevattende alkylacrylaat-rubbers bij de produktie van ge vulcaniseerde rubbers met een grote bestandheid tegen olie en ozon worden gebruikt. De vulcanisatie van de rubbers kan volgens de uitvinding zonder het toevoegen van vulcanisatiemiddelen aan de rubbermengsels worden uitgevoerd.

De werkwijze volgens de uitvinding is gekenmerkt, doordat men 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethanen met de formule 1 bereidt waarin R een groep met de formule - C₂H₅, - C₃H₇, - C₄H₉,

7906188

- C_5H_{11} voorstelt.

De verbindingen volgens de uitvinding bevatten twee reactieve groepen in het molecuul, namelijk een dubbele binding die copolymerisatie met verscheidene vinylverbindingen mogelijk maakt en een peroxydische groep die bij verhoogde temperaturen vrije radicalen kan ontwikkelen.

1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxythanen zijn hoofdzakelijk vloeistoffen met een goede oplosbaarheid in alifatische, aromatische en gechlloreerde koolwaterstoffen, in ethers en esters, in ketonen en andere organische oplosmiddelen. Afhankelijk van de hoeveelheid van de alkylsubstituent op de α -plaats is de dichtheid (d_4^{20}) van de betreffende verbindingen 0,9311 tot 0,9506 g/ml en de brekingsindex (n_D^{20}) 1,4275 tot 1,4349.

De thermische ontledingsconstanten van de peroxydische groepen van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen zijn praktisch onafhankelijk van de hoeveelheid alkylsubstituent en variëren bij 130°C van $2,0 \cdot 10^{-4}$ tot $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Hetgeen de hoeveelheid alkylsubstituent het meest beïnvloedt is de polymerisatie-activiteit van de 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen. Terwijl 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan volgens het polymerisatiemechanisme onder invloed van radicalen polymeriseert hebben verbindingen die op de α -plaats door n-propyl-, n-butyl- en n-amylgroepen zijn gesubstitueerd praktisch niet het vermogen aan een homopolymerisatie te worden onderworpen. De genoemde verbindingen kunnen echter alle gemakkelijk met verscheidene vinylmonomeren worden gecopolymeriseerd, waarbij de activiteit, zoals de activiteit met betrekking tot de radicalen van styreen of n-butylacrylaat, groter wordt met het toenemen van de hoeveelheid alkylsubstituent. In tabel A zijn de relatieve activiteiten (r_1) van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen bij de copolymerisatie met styreen (relatieve activiteit van styreen - r_2) of met n-butylacrylaat (relatieve activiteit van n-butylacrylaat - r_3), alsmede de waarden $\frac{1}{r_2}$ en $\frac{1}{r_3}$ weergegeven, die de activiteit van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan met betrekking tot styreen- en n-butylacrylaat-radicalen karakteriseren.

7906188

T A B E L A

Parameters van de copolymerisatie van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethanen met styreen en n-butylacrylaat.

1-(α -alkylacrylaat)-1-tert. butyl-peroxyethaan	Copolymerisatie met styreen	Copolymerisatie met n-butylacrylaat				
formule	x_1	x_2	$1/x_2$	r_1	r_3	$1/r_3$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$				$0,23 \pm 0,07$	$0,67 \pm 0,09$	1,49
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$0 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,10$	1,33	$0,028 \pm 0,005$	$0,50 \pm 0,05$	2,00
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$				$0,035 \pm 0,003$	$0,27 \pm 0,09$	3,71
$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$0 \pm 0,01$		2,78	$0,08 \pm 0,11$	$0,24 \pm 0,03$	4,17

Zoals uit de in tabel A weergegeven waarden blijkt hebben bij de copolymerisatie van de 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen met de vinylmonomeren de monomeren sterk de eigenschap altemnerend in de keten van het gevormde copolymeer te worden opgenomen.

5

De identificatie van de eindprodukten wordt uitgevoerd op basis van de resultaten van de elementair-analyse (C en H), door jodometrische bepaling van de actieve zuurstof, door bepaling van het gehalte aan dubbele bindingen door ozonisatie, door cryoscopische meting van het molecuulgewicht, door definiering van de moleculaire refractie en op basis van de infrarood-absorptiebanden van de in het betreffende produkt aanwezige functionele groepen:

10

$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	1729 cm^{-1}
$\begin{array}{c} & \\ \text{C}=\text{C} \\ & \end{array}$	1641 cm^{-1}
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1248 cm^{-1} en 1198 cm^{-1}
$-\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{O}- \\ \end{array}$	1152 cm^{-1} en 1107 cm^{-1}

15

De 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen volgens de uitvinding worden bij voorkeur bereid door omzetting van α -chloor~~æ~~ethyl-tert.butylperoxide en geschikte onverzadigde zuren bij aanwezigheid van triethylamine volgens het in de figuur weergegeven schema. De bereiding wordt onder toepassing van de reactie-componenten in een equimoleculaire verhouding uitgevoerd. De werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen wordt bij voorkeur uitgevoerd door α -chloorethyl-tert.butylperoxide en α -alkylacrylzuur aan petroleumether toe te voegen en het mengsel in een reactievat te brengen dat op een temperatuur van 20 - 70°C wordt gehouden. Triethylamine wordt in een zodanige hoeveelheid onder roeren in het reactievat gebracht dat de temperatuur de aangegeven waarde niet overschrijdt. In 2 tot 3 uren wordt het roeren beëindigd. Het neergeslagen zout (triethylaminehydrochloride) wordt afgefiltreerd en het filtraat wordt met soda en daarna met water gewassen totdat de vloeistof neutraal reageert, waarna de vloeistof boven magnesiumsulfaat wordt gedroogd. Het oplosmiddel wordt onder ver-

20

25

30

35

7906188

minderde druk afgedestilleerd. De opbrengst van het eindprodukt is 90 - 92 %.

Voorbeelden

Voorbeeld I

151,5 g (1 mol) α -chloorethyl-tert.butylperoxide en 100 g (1 mol) α -ethylacrylzuur in 1000 ml petroleumether werden in een reactievat gebracht, voorzien van een roerder, een thermometer en een druppeltrechter. De inhoud van het reactievat werd op 30°C gebracht, waarna via de druppeltrechter 101 g (1 mol) triëthylamine werden toegevoegd. Na drie uren werd de reactie-oplossing gefiltreerd, met een 2-gew.procents soda-oplossing en met water gewassen en daarna boven magnesiumsulfaat gedroogd. Vervolgens werd het oplosmiddel afgedestilleerd. Er werden 198 g 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan met de formule 2 verkregen. De opbrengst was 92 %.

De verkregen verbinding is hoofdzakelijk een kleurloze transparante vloeistof met de volgende fysische en chemische eigenschappen :

brekingsindex (n_D^{20})	1,4275	
dichtheid (d_4^{20})	0,9468 g/ml	20
moleculair gewicht : gevonden	214	
berekend	215	
moleculaire refractie : gevonden	58,71	
berekend	58,71	
elementaire analyse : gevonden	C 60,93 gew.%; H 9,44 gew.%;	25
berekend	C 61,07 gew.%; H 9,34 gew.%;	
gehalte aan actieve zuurstof: gevonden	7,49 gew.%;	
berekend	7,45 gew.%;	
gehalte aan zuivere verbinding, in overeenstemming met de dubbele bindingen bepaald door ozonisatie :	98,9 %	30
karakteristieke banden in het infrarood-spectrum in cm^{-1} :	1729, 1641, 1248 en 1198, 1152 en 1107.	

Thermische ontleding

De kinetica van de thermische ontleding van de peroxydische groepen van 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd in chloorbenzeen onderzocht, de beginconcentratie van de peroxide-verbinding was 0,05 mol/l, bepaald door jodometrische analyse. 5

De kinetica van de ontleding was in overeenstemming met een reactie van de eerste orde en werd gekarakteriseerd door de volgende ontledingsconstanten : $2,8 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bij 110°C ; $7,5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bij 120°C ; $2,0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bij 130°C . De halfwaardetijd bij 120°C was 2,6 uren. 10

Onderzoek van de polymerisatie-activiteit.

Het 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan heeft een kleine polymerisatie-activiteit en kan bij kamertemperatuur lange tijd worden bewaard zonder dat een polymeer wordt gevormd. Bijvoorbeeld kan de verbinding bij afwezigheid van een inhibitor bij kamertemperatuur 20 dagen worden bewaard zonder dat een polymeer wordt gevormd. 15

Bij verhoogde temperaturen polymeriseert 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan zeer langzaam bij aanwezigheid van andere radicalen afsplitsende katalysatoren. 20

Een ampul werd met 10,0 g 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en 0,03 g azo-bis-isobutyrodinitrile gevuld. De inhoud van de ampul werd ontgast door herhaaldelijk bevriezen, evacueren en vervolgens vullen met een indifferent gas (argon). De ampullen werden dichtgesmolten en de omzetting werd bij 80°C twee uren uitgevoerd. Het verkregen polymeer werd uit het reactiemengsel afgescheiden door precipitatie in ethanol. Het neergeslagen polymeer werd bij kamertemperatuur onder verminderde druk gedroogd. De opbrengst aan polymeer was 1,9 %. 25

Copolymerisatie van 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan met n-butylacrylaat. 30

1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan wordt met vinylmonomeren gemakkelijk gecopolymeriseerd. De copolymerisatie in de massa met n-butylacrylaat werd zoals de homopolymerisatie van 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan uitgevoerd, echter onder toepassing van een andere verhouding van de componenten en bij een temperatuur van 70°C . De copolymerisatie- 35

constanten werden volgens de methode van Tüdös-Kelen berekend.

De experimentele resultaten en de berekende constanten zijn in tabel B weergegeven.

T A B E L B

Copolymeersamenstelling in mol.%		Monomerenmengsel samenstelling in mol.%		Opbrengst van het copolymeer na 30 min. in gew.%		Copolymerisatieconstanten	
1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan (ET)	n-butylacrylaat (BA)	1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan	n-butylacrylaat			r_{ET}	r_{BA}
36,68	63,32	38,0	62,0	52,3			
36,12	63,88	38,0	62,0	54,3			
42,17	57,73	46,8	53,2	52,7	0,23	0,67	
					$\pm$ 0,07	$\pm$ 0,05	
42,08	57,92	46,8	53,2	44,7			
46,94	53,06	53,1	46,9	55,6			
46,21	53,79	53,1	46,9	41,4			
51,27	48,73	57,6	42,4	59,3			
52,08	48,92	62,7	37,3	49,4			

Het produkt van de copolymerisatie-constanten is 0,154, hetgeen betekent dat de waarschijnlijkheid van de alternering van de monomeercomponenten in de copolymeerketen zeer groot is.

De copolymerisatie kan ook volgens de emulsiemethode worden uitgevoerd.

Emulsie-copolymerisatie van 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan met butylacrylaat.

1,2 g alkylsulfonaat, opgelost in 75 g water, werd in een kolf met vier halzen gebracht, die was voorzien van een mechanische roerder, een terugvloeiakoeler, een inleidbuis voor argon en een thermometer. Het mengsel werd met argon verzadigd door 20 minuten inleiden daarvan. Vervolgens werd een monomerenmengsel dat bestond uit 30 g butylacrylaat en 4 g 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.

5

10

7906188

butyl-peroxyethaan en dat met argon was verzadigd toegevoegd. Nadat een temperatuur in de kolf van 25°C was bereikt werden aan het mengsel toegevoegd : een redox-katalysator bestaande uit 0,032 g rongaliet, 0,04 g trilon B en 0,02 g ferri-ferro-sulfaat, ^{alle} opgelost in 5 g water, 0,04 g isopropylbenzeenhydroperoxide opgelost in 5 g water en 0,04 g isopropylbenzeenhydroperoxide opgelost in 6 g butylacrylaat. De omzetting werd 4 uren uitgevoerd.

5

Ter afscheiding van het copolymeer werd de verkregen latex door bevriezen gecoaguleerd, in oplossing gebracht en met water, aceton en alcohol gewassen. De opbrengst van het copolymeer was 63 % (berekend betrokken op de totale hoeveelheid van de monomeren).

10

7906188

Voorbeeld II.

De bereiding werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter α -propylacrylzuur (112 g - 1 mol) werd gebruikt i.p.v. α -ethylacrylzuur. De opbrengst van het 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan met de formule 3 was 207 g, dat wil zeggen 90%.

5

De verkregen verbinding was hoofdzakelijk een kleurloze transparante vloeistof met de volgende fysische en chemische eigenschappen:

brekingsindex n_D^{20}	1,4300	10
dichtheid d_4^{20}	0,9506 g/cm ³	
moleculairgewicht: gevonden	226	
berekend	227	
moleculaire refractie: gevonden	63,25	
berekend	63,08	15
elementair analyse: gevonden	C 62,12 gew.% H 9,89 gew.%	
berekend	C 62,48 gew.% H 9,63 gew.%	
gehalte aan actieve zuurstof: gevonden	7,18 gew.%	
berekend	7,05 gew.%	
gehalte aan zuivere verbinding in overeenstemming met de dubbele bindingen bepaald door ozonisatie	98,6 gew.%	20
karakteristieke banden in het infrarood-spectrum in cm ⁻¹ :		
1729, 1640, 1248 en 1198, 1152 en 1107.		

Thermische ontleding.

De kinetika van de thermische ontleding van 1- α -propylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd zoals in voorbeeld I onderzocht. De ontledingsconstanten in sec⁻¹ waren de volgende: $1,9 \times 10^{-5}$ bij 110°C, $6,9 \times 10^{-5}$ bij 120°C, $2,0 \times 10^{-4}$ bij 130°C. De halfwaardetijd bij 120°C was 2,8 uren.

25

Onderzoeking van de polymerisatieactiviteit van 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan.

30

De polymerisatie werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd gebruikt i.p.v. door 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan. Bij 20 dagen bewaren bij kamertemperatuur van 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd geen polymeer gevormd.

35

Er werd ook geen polymeer gevormd door uitvoering van de

7906188

polymerisatie bij 80°C bij aanwezigheid van azo-bis-isobutyro-dinitrile.

Copolymerisatie van 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en styreen.

De copolymerisatie werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd gebruikt in plaats van 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en het styreen in plaats van n-butylacrylaat.

De experimentele resultaten en de berekende copolymerisatieconstanten zijn in tabel C weergegeven.

5

10

(tabel C)

7906188

Tabel C.

Monomerenmengsel, samenstelling, mol %	Samenstelling van het copolymeer, mol %		Opbrengst van het copolymeer na 90 min, betrokken op de totale hoeveel- heid van het mono- meer, gew. %	Copolymerisatie- constanten	
	styreen (St)	1-(α -propylacrylaat)- 1-tert.butyl- peroxyethaan (PT)		r_{PT}	r_{St}
5,0	95,0	2,0	20,1	0,0 $\pm$ 0,1	0,75 $\pm$ 0,1
15,0	85,0	7,2	16,4		
25,0	75,0	12,9	14,3		
50,0	50,0	22,1	10,0		

Het produkt van de copolymerisatieconstanten is nul, hetgeen betekent dat de monomeercomponenten in de copolymeerketen alterneren.

Copolymerisatie van 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan en n-butylacrylaat.

De polymerisatie in de massa werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -propylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan werd gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan. De experimentele resultaten en de berekende copolymerisatieconstanten zijn in tabel D weergegeven.

(tabel D)

7906188

Copolymeersamenstelling, mol %		Tabel D. Monomerenmengsamenstelling in mol %		Opbrengst van het copolymeer, na 30 min in gew.%	Copolymerisatie- constanten	
1-(α -propyl- acrylaat)-1- tert.butyl peroxyethaan (PT)	n-butyl- acrylaat (BA)	1-(α -propylacry- laat)-1-tert. butylperoxy- ethaan	n-butyl- acrylaat		r_{PT}	r_{BA}
25,64	74,36	23,2	76,8	46,7	0,028+0,005 0,005	0,50+0,05 0,05
27,16	72,84	23,2	76,8	49,3		
36,58	63,42	37,7	62,3	68,5		
39,86	60,14	37,7	62,3	64,5		
38,03	61,97	39,2	60,8	55,0		
37,40	62,60	39,2	60,8	64,3		
52,77	47,23	56,3	43,7	76,2		
49,85	50,15	56,3	43,7	73,1		

Het produkt van de copolymerisatieconstanten is 0,014, hetgeen betekent dat de waarschijnlijkheid van de alternering van de monomeercomponenten in de copolymeerketen zeer groot is.

Voorbeeld III.

De bereiding werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij 5
echter α -butylacrylzuur (124 g - 1 mol) werd gebruikt i.p.v.
 α -ethylacrylzuur. Er werden 220 g 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-
peroxyethaan met de formule 4 verkregen. Opbrengst 90 %.

De verkregen verbinding was hoofdzakelijk een kleurloze
transparante vloeistof met de volgende fysische en chemische eigen- 10
schappen:

brekingsindex n_D^{20}	1,4334	
dichtheid d_4^{20}	0,9394 g/ml	
molecuulgewicht: gevonden	232	
berekend	239	15
moleculaire refractie: gevonden	67,62	
berekend	67,73	
elementair analyse: gevonden	C 64,05 gew.%, H 9,80 gew.%	
berekend	C 63,89 gew.%, H 9,92 gew.%	
gehalte aan actieve zuurstof: gevonden	6,83 gew.%	20
berekend	6,70 gew.%	
gehalte aan zuivere verbinding, in overeen- stemming met de dubbele bindingen bepaald door ozonisatie:	98,8 gew.%	
karakteristieke banden in het IR-spectrum in cm^{-1} :		25
1730, 1638, 1246 en 1198, 1150 en 1108.		

Thermische ontleding van 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-
peroxyethaan.

De kinetika van de thermische ontleding van 1-(α -butylacrylaat)-
1-tert.butyl-peroxyethaan werd zoals in voorbeeld I onderzocht. 30
De ontledingsconstanten in sec^{-1} waren: $2,6 \times 10^{-5}$ bij 110°C ,
 $5,8 \times 10^{-5}$ bij 120°C , $2,1 \times 10^{-4}$ bij 130°C . De halfwaardetijd bij
 120°C was 3,3 uren.

Polymerisatie van 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxy-
ethaan. 35

De polymerisatie werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waar-

7906188

bij echter 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan.

Bij kamertemperatuur en ook bij 80°C werd bij aanwezigheid van azo-bis-isobutyrodinitrile geen polymeer gevormd.

Copolymerisatie van 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en n-butylacrylaat.

De copolymerisatie in de massa werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan. De experimentele resultaten en de berekende copolymerisatie-constanten zijn in tabel E weergegeven.

Tabel E

Copolymeer, samenstelling in mol.%		Monomerenmengsel samenstelling in mol.%		Opbrengst van het copolymeer na 30 min. in gew.%	Copolymerisatieconstanten	
1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan (BT)	n-butylacrylaat (BA)	1-(α -butylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan	n-butylacrylaat		r_{BT}	r_{BA}
28,28	71,71	18,9	81,1	41,7		
37,46	69,54	27,8	72,2	33,3		
38,77	61,23	37,1	62,9	42,3		
					0,350 [±]	0,27 [±]
					0,003	0,09
49,94	50,06	49,8	50,2	59,9		
47,13	52,87	55,3	44,7	59,7		
30,76	69,24	55,3	44,7	52,7		

Het produkt van de copolymerisatieconstanten is 0,009, hetgeen betekent dat de waarschijnlijkheid van de alternering van de monomeer-componenten in de polymeerketen zeer groot is.

Voorbeeld IV

De bereiding werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter α -amylacrylzuur (136 g - 1 mol) werd gebruikt i.p.v. α -ethylacrylzuur. Er werden 238 g 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan met de formule 5 verkregen; opbrengst 92 %.

7906188

De verkregen verbinding was hoofdzakelijk een kleurloze transparante vloeistof met de volgende fysische en chemische eigenschappen:

brekingsindex n_D^{20}	1,4349	
dichtheid d_4^{20}	0,9311 g/ml	5
molecuulgewicht: gevonden	243	
berekend	251	
moleculaire refractie: gevonden	72,34	
berekend	72,38	
elementair analyse: gevonden	C 65,47 gew.%, H 10,14 gew.%	10
berekend	C 65,30 gew.%, H 10,21 gew.%	
gehalte aan actieve zuurstof: gevonden	6,19 gew.%	
berekend	6,36 gew.%	
gehalte aan zuivere verbinding, in overeenstemming met de dubbele bindingen bepaald		15
door ozonisatie	99,1 gew.%	
karakteristieke banden in het IR-spectrum in cm^{-1} :		
1728, 1638, 1245 en 1194, 1150 en 1107.		
Thermische ontleding van 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan.		20
De kinetika van de thermische ontleding van 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd zoals in voorbeeld I onderzocht. De ontledingsconstanten in sec^{-1} waren de volgende:		
2,1 x 10^{-5} bij 110°C , 8,1 x 10^{-5} bij 120°C , 2,2 x 10^{-4} bij 130°C .		
De halfwaardetijd bij 120°C was 2,4 uren.		25
Polymerisatie van 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan.		
De polymerisatie werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan werd gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan.		30
Bij kamertemperatuur en ook bij 80°C werd bij aanwezigheid van azo-bis-isobutyronitril geen polymeer gevormd.		
Copolymerisatie van 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en styreen.		
De copolymerisatie werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan werd		35

7906188

gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en styreen i.p.v. n-butylacrylaat.

De experimentele resultaten en de berekende copolymerisatieconstanten zijn in tabel F weergegeven.

Tabel F

Monomerenmengsel samenstelling in mol.%		Copolymeersamen- stelling, mol.%		Opbrengst van het copolymeer na 120 min. betrokken op de totale hoeveelheid van het mo- nomeer in gew.%	Copolymeri- satiecon- stanten	
1-(α -amyl- acrylaat)- 1-tert.bu- tylperoxy- ethaan (AT)	sty- reen (St)	1-(α -amyl- acrylaat)- 1-tert.bu- tylperoxy- ethaan	sty- reen		r_{AT}	r_{St}
5	95	6,0	94,0	25,0		
15	85	10,5	89,5	24,0		
					0,0 [±] 0,1	0,36 [±] 0,10
25	75	16,6	83,4	20,6		
50	50	25,8	74,2	7,0		

Het produkt van de copolymerisatieconstanten is 0, hetgeen betekent dat de monomeercomponenten in de copolymeerketen alterneren.

5

Copolymerisatie van 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan en n-butylacrylaat

De copolymerisatie in de massa werd zoals in voorbeeld I uitgevoerd, waarbij echter 1-(α -amylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethaan werd gebruikt i.p.v. 1-(α -ethylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan. De experimentele resultaten en de berekende copolymerisatieconstanten zijn in tabel G weergegeven.

10

Tabel G

Copolymeer, samenstelling in mol.%		Monomerenmengsel samenstelling in mol.%		Opbrengst van het copolymeer na 30 min. in gew.%	Copolymerisatie-constanten	
1-(α -amyl-acrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan (AT)	n-butyl-acrylaat (BA)	1-(α -amyl-acrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan	n-butyl-acrylaat		r_{AT}	r_{BA}
25,9	74,1	13,8	86,2	39,7		
37,3	62,7	35,7	64,3	53,4		
37,8	62,2	35,7	64,3	54,8		
46,7	53,3	48,7	51,6	56,5		
					0,08 [±]	0,24 [±]
					0,11	0,03
48,8	51,2	48,4	51,6	66,2		
44,8	55,2	51,7	48,3	54,0		
54,9	45,1	51,7	48,3	55,1		

Het produkt van de copolymerisatie-constanten is 0,019, hetgeen betekent dat de waarschijnlijkheid van de alternering van de monomeercomponenten in de copolymeerketen zeer groot is.

Industriële toepassing.

Afhankelijk van de hoeveelheid van de α -alkylsubstituent kunnen de 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen verschillende activiteiten ontwikkelen indien zij met vinylverbindingen worden gecopolymeriseerd. Deze eigenschap maakt het mogelijk reactieve copolymeren met een instelbare verdeling van de peroxydische groepen langs de keten van een macromolecuul te verkrijgen. Dergelijke reactieve copolymeren kunnen worden gebruikt voor de produktie van entcopolymere met een vooraf bepaalde verdeling van de ent-ketens. Hoewel de 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen praktisch niet tot homopolymerisaties kunnen worden gebracht maken zij het mogelijk reactieve copolymeren met afzonderlijk verdeelde peroxydische monomeer-componenten te verkrijgen, dat wil zeggen dat zij bij de synthese van entcopolymere een grotere initiërings-efficiëntie verzekeren.

5

10

15

De toepassing van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethaan betekent een aanzienlijke verbetering van de werkwijze voor de bereiding van reactieve copolymeren. De betrekkelijk lage polymerisatie-activiteit van de vermelde peroxydische monomeren maakt het mogelijk de totale graad van de copolymerisatie te verminderen en de exotherme proceswarmte te verlagen onder een grotere retentie van de peroxydische groepen in het verkregen copolymeer.

5

Vergeleken met de bekende per-monomeren kunnen 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen zonder polymerisatie-inhibitoren worden opgeslagen en getransporteerd, zonder de vorming van een polymeer. De mogelijkheid van opslag van de verbindingen volgens de uitvinding onder normale omstandigheden zonder toevoeging van inhibitoren staat toe dat de vermelde peroxydische monomeren zonder vooraf te zijn gezuiverd worden gebruikt, onder vermindering van verliezen daarvan veroorzaakt door de verwijdering van de inhibitor.

10

15

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butyl-peroxyethanen, m e t h e t k e n m e r k, dat men 1-(α -alkylacrylaat)-1-tert.butylperoxyethanen met de formule 1 bereidt, waarin R een groep met de formule $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$ of $-C_5H_{11}$ voorstelt, door omzetting van een α -chloorethyl-tert.butyl-peroxide met een onverzadigd zuur bij aanwezigheid van triethylamine. 5

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men als onverzadigd zuur een verbinding met de formule 6 gebruikt, waarin R de in conclusie 1 aangegeven betekenissen heeft. 10

* * * * *

7906188

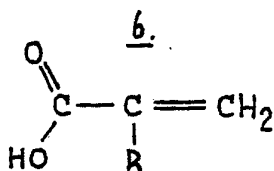
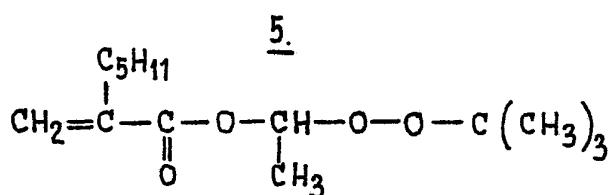
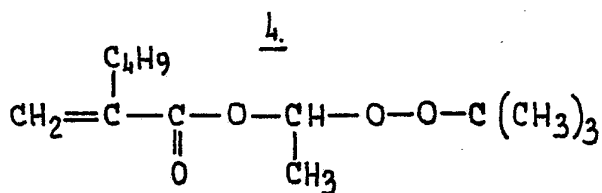
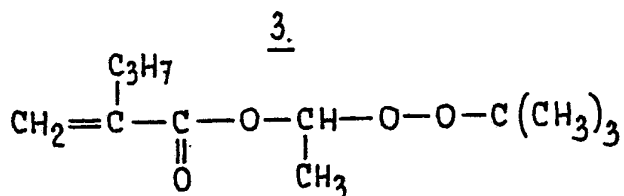
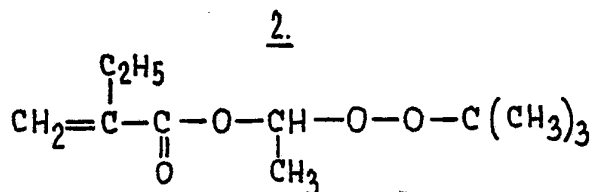
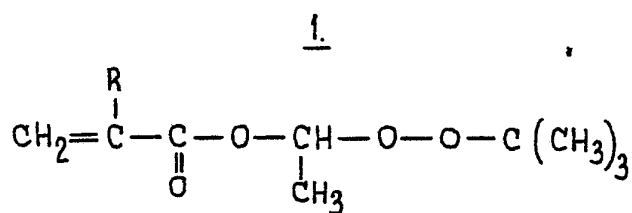
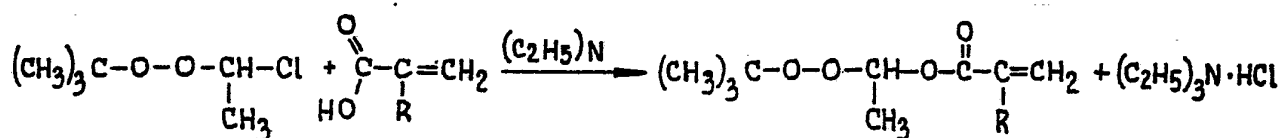


fig.



WAARIN R = -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉ OF -C₅H₁₁

7906188