

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

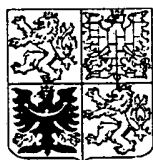
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2792-95

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25. 10. 95**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 05. 97**
(Věstník č. 5/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F2/38
C 08 F14/06

(71) Přihlášovatel:

AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Původce:

Alferink Petrus Johannes Theodorus,

Deventer, NL;

Westmijze Hans, Bathmen, NL;

Meijer John, Deventer, NL;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Žirovnická 5,

Praha 10, 10617;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob radikálové (ko)polymerace a vzniklé (ko)polymery

(57) Anotace:

Způsob radiálové (ko)polymerace vinylestero-
vých, vinylhalidových dienových, akrylonitri-
lových a a-olefinových monomerů, volitelně s
jedním nebo více ethylenově nenasycenými
monomery, s polymeračním iniciačním činid-
lem v přítomnosti takového množství nejméně
jednoho činidla přenosu řetězce peroxykyseliny,
které je účinné ke snížení molekulové
hmotnosti (ko)polymeru ve srovnání s (ko)po-
lymerem, vytvořeným stejným způsobem bez
činidla přenosu řetězce. Jsou popsány (ko)po-
lymery, vytvořené tímto postupem a použití
konkrétních peroxykyselin jako činidel přeno-
su řetězce v radikálové polymeraci jednoho
nebo více ethylenově nenasycených monome-
rů. Tyto peroxykyseliny poskytují významné
snížení molekulové hmotnosti a jsou použitel-
né s mnoha různými polymeračními iniciační-
mi činidly.

CZ 2792-95 A3

Způsob radikálové (ko)polymerace a vzniklé (ko)polymery

č.j.	0 0 2 1 8 4
Dodáno	1 1 1 9 6
PRŮMYSLOVÉHO VLASTNOSTI PRŮM.	

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu radikálové (ko)polymerace vinylesterových, vinylhalidových, dienových, akrylonitrilových a α -olefinových monomerů, podle volby s jedním nebo více ethylenově nenasycenými monomery, a to v přítomnosti činidla, přenášejícího řetězec peroxykyseliny pro kontrolu molekulové hmotnosti výsledného (ko)polymeru, dále se týká (ko)polymerů, vyrobených tímto způsobem a použití peroxykyselin jako činidel k regulaci molekulové hmotnosti při polymeraci takových monomerů.

Dosavadní stav techniky

Obecné pojetí, které používá činidla regulující molekulovou hmotnost, známá také jako činidla přenosu řetězce, jako přídavku během procesu polymerace, bylo známé již dlouho. Ovšem tato činidla přenosu řetězce trpí několika nevýhodami. Často například zpomalují polymerační reakci. Dále mnoho činidel přenosu řetězce obsahuje merkaptan nebo jiné funkční skupiny s obsahem síry, které jejich použití a zacházení s nimi činí nežádoucím vzhledem k hlediskům bezpečnosti a okolního prostředí. Konečně mnoho činidel přenosu řetězce působí správně pouze v určité reakci a nelze je použít v jiných polymeračních reakcích nebo s mnoha různými iniciačními činidly.

Při (ko)polymeraci vinylchloridových monomerů je často žádoucí získat produkty o nízké molekulové hmotnosti. Toho lze dosáhnout buď polymerací při vysoké teplotě a tlaku, nebo použitím činidla přenosu řetězce. První možnost je často nežádoucí, neboť klade zvláštní požadavky na reaktor a typ a množství polymeračního iniciačního činidla, které je nutno použít.

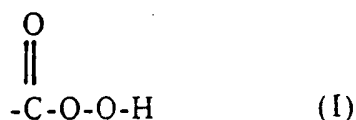
Druhá možnost, použití činidla přenosu řetězce, zvoleného z 2-merkaptoethanolu, 2-ethylhexylthioglykolátu a 2-ethylhexanalu trpí těmi obtížemi, že polymerační reakce je těmito činidly přenosu řetězce významně

zpomalována a některé z těchto látek jsou nežádoucí z důvodů bezpečnosti a ohledu na okolí.

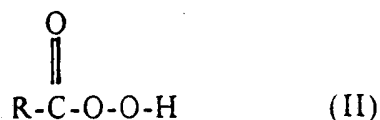
Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je překonat tyto nevýhody známých činidel přenosu řetězce poskytnutím činidel přenosu peroxykyselinového řetězce, která nejsou na bázi nežádoucích skupiných s obsahem síry a která nezpomalují nebo v zásadě nezpomalují polymerační reakci, ale mohou ji spíš dokonce urychlit. Tyto a další předměty předkládaného vynálezu budou zřejmé z podrobného popisu, který následuje.

V prvním aspektu se tento vynález týká způsobu radikálové (ko)polymerace vinylesterových, vinylhalidových, dienových, akrylonitrilových a α -olefinových monomerů, podle volby s jedním nebo více ethylenově nenasycenými monomery, za použití polymeračního iniciačního činidla v přítomnosti takového množství alespoň jednoho činidla přenosu řetězce peroxykyseliny, které je schopné snížit molekulovou hmotnost (ko)polymeru vzhledem ke (ko)polymeru, připravenému stejným způsobem, ale bez použití činidla přenosu řetězce. Činidlo přenosu řetězce peroxykyseliny, použité ve způsobu podle tohoto vynálezu, je zvoleno ze skupiny látek, obsahujících částici o vzorci I:

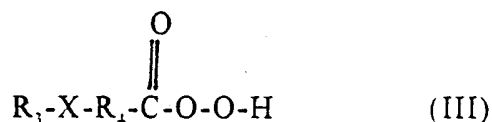


Konkrétněji jsou upřednostňované peroxykyseliny, používané v postupu podle tohoto vynálezu, zvoleny ze skupiny, představované následujícími vzorci:



kde substituent R je zvolen ze skupiny, skládající se z H, CH₃, C(O)OOH,

$C(O)OH$, $C(O)OCH_3$, $C(O)OR_1$, C_2-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_6-C_{20} arylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkaryl, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené a kde alkylové, cykloalkylové, arylové, aralkylové a alkarylové skupiny jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y, kde Y je skupina, zvolená z $-C(O)OOH$, hydroxyly, alkoxyly, aryloxyskupiny, epoxyskupiny, halogenu, $-C(O)OR_1$, $-OC(O)R_1$, $C(O)OH$, nitrilu, nitroskupiny, $-C(O)NR_1R_2$, $-C(O)NHR_1$, $-C(O)NH_2$, $-N(R_1)C(O)R_2$, $-SO_2NR_1R_2$, $-SO_2NHR_1$, $-SO_2NH_2$, a $-N(R_1)SO_2R_2$, kde R_1 a R_2 jsou nezávisle zvoleny ze skupiny, složené z C_2-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_6-C_{20} arylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkaryl, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené; a



kde substituent R_3 je zvolen ze skupiny, složené z radikálů obsahujících H, C_2-C_{20} alkyl, C_3-C_{20} cykloalkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_{20} aralkyl, C_7-C_{20} alkaryl a imidoskupinu, kde mohou být alkylové skupiny rovné nebo větvené; R_4 je zvolen z C_2-C_{20} alkylenu, C_2-C_{20} alkenylenu, C_6-C_{20} arylenu, C_7-C_{20} aralkylenu, C_7-C_{20} alkarylenu, C_3-C_{20} cykloalkylenu a C_3-C_{20} cykloalkenylenu, kde alkylenové a alkenylové skupiny mohou být rovné nebo větvené; a R_3 a/nebo R_4 jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y jak byly definovány výše; a X je zvoleno mezi žádnou skupinou a skupinami $-SO_2-$, $-N(R_5)C(O)-$, $-C(O)N(R_5)-$, $-C(O)N[C(O)(R_5)]-$ a $-NHC(O)N(H)-$; kde R_5 je zvolen ze skupiny, složené z C_2-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_6-C_{20} arylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkaryl, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené a jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y jak byly definovány výše; a R_3 a R_4 se mohou spojovat k vytvoření kruhu, obsahujícího substituent, zvolený z cykloalkylu, arylu, aralkylu či alkaryl, kterýžto kruh je volitelně substituován jednou nebo více skupinami Y, jak byly definovány výše.

Předkládaný vynález se také týká (ko)polymerů, vytvořených tímto způsobem (ko)polymerace. Ve třetím aspektu se vynález týká použití nejméně

jedné peroxykyseliny o vzorcích II a III jako činidla přenosu řetězce v radikálové polymeraci jednoho nebo více ethylenově nenasycených monomerů.

Z US patentu 2813885 je zřejmé, že peroxykyseliny jsou známými sloučeninami a používaly se například jako polymerační iniciační činidla pro polymerační reakce volných radikálů, jako pro polymeraci vinylových monomerů. Navíc je známo ze sovětského vynálezového osvědčení 2140318, že peroxidy mastné kyseliny, vytvořené z frakce mastné kyseliny C_3-C_{12} , mohou být použity jako polymerační iniciační činidla a že tyto peroxidy mají účinek, regulující molekulovou hmotnost. Ovšem tento náález se liší od předkládaného vynálezu, neboť není používáno žádné oddělené iniciační činidlo polymerace a není jisté, že peroxidy mastné kyseliny jsou ve skutečnosti peroxykyselinami, používanými ve způsobu, jak je nárokován v předkládané přihlášce.

Předem nezveřejněná mezinárodní patentová přihláška číslo PCT/EP93/03323 rovněž předkládá použití určitých nenasycených peroxykyselin jako činidel přenosu řetězce. Ovšem tyto nenasycené sloučeniny jsou mimo rozsah současné přihlášky. Konečně jsou peroxykyseliny známy také jako vhodné polymerační iniciátory pro akrylové polymerace při 130-140°C, například z US patentu 4866146. Tato patentová přihláška však nepojednává použití peroxykyselin jako činidel přenosu řetězce.

Předkládaný vynález tedy poskytuje nový postup (ko)polymerace vinylesterových, vinylhalidových, dienových, akrylonitrilových a α -olefinových monomerů, podle volby s jedním nebo více ethylenově nenasycenými monomery, při němž lze dosáhnout polymerů o nižší molekulové hmotnosti bez průvodních nevýhod nezbytnosti provádět polymerační reakci při vysokých teplotách a tlacích nebo používat činidla přenosu řetězce, které významně zpomaluje polymeraci a/nebo obsahuje nežádoucí sírové skupiny. Pro účely předkládané přihlášky by měl být výraz "(ko)polymer" chápán jako znamenající "polymery a/nebo kopolymery".

Peroxykyseliny podle předkládaného vynálezu mohou být připraveny

jedním nebo více způsoby přípravy peroxykyselin, které jsou odborníkům dobře známé. V mnoha případech může být příprava například doprovázena ovlivněním odpovídající karboxylové kyseliny peroxidem vodíku. Jiné cesty syntézy lze nalézt například v publikaci "Organic Peroxides", Daniel Swern, editor, John Wiley & Sons, Inc., New York (1970).

V upřednostňovaném ztělesnění jsou peroxykyseliny o vzorcích II-III omezeny na takové, u nichž je R zvoleno z C_3 - C_{20} alkylu, C_5 - C_{20} cykloalkylu, C_7 - C_{20} aralkylu a C_7 - C_{20} alkarylu, přičemž všechny tyto skupiny mohou být rovně nebo větvené, a kde R_1 je C_1 - C_{20} alkylen, C_5 - C_{20} cykloalkylen, C_6 - C_{20} arylen, C_7 - C_{20} aralkylen, C_7 - C_{20} alkarylen a C_3 - C_{20} cykloalkylen, X není žádná skupina nebo je to sulfon a R_3 je radikál obsahující amidovou skupinu. Typickými radikály s obsahem amidových skupin, kterým se pro tento vynález dává přednost, jsou volitelně substituované ftalimidové radikály, včetně tetrahydroftalimidových a hexahydroftalimidových, sukcinimidových, maleinimidových, citrakonimidových a itakonimidových radikálů.

Výhodněji jsou přítomná činidla přenosu řetězce peroxykyseliny v zásadě rozpustná v oleji, jako ta, která se budou rozpouštět ve fázi monomeru suspenzního nebo emulzního polymeračního média. Nejvýhodněji jsou peroxykyseliny podle předkládaného vynálezu také stále při skladování při teplotách do 40°C.

Skupiny R, R_3 a R_4 mohou být zvoleny na základě jejich vlivu na koeficient přenosu řetězce peroxykyseliny, pro svůj účinek na rozpustnost peroxykyseliny v oleji nebo k poskytnutí peroxykyseliny stálejší při skladování, v závislosti na konkrétním způsobu (ko)polymerace, která bude použita. V tomto ohledu se dává přednost skupinám R, R_3 a R_4 , které obsahují alkylové skupiny s delším řetězcem (C_{10} - C_{20}), díky kladnému vlivu takových dlouhých alkylových skupin na rozpustnost v oleji a skladovací stálost peroxykyselin.

Peroxykyseliny podle tohoto vynálezu mohou být připravovány, přenášeny,

uchovávány a používány jako takové, nebo ve formě prášků, granulí, past, roztoků, suspenzí, emulzí, nebo v kterékoli jiné fyzikální formě. Které z těchto fyzikálních forem se dá přednost bude záviset na konkrétní (ko)polymerační reakci, stejně jako na dalších podmínkách přenosu, uchovávání a použití.

Způsob podle předkládaného vynálezu může být prováděn stejným způsobem a v zásadě za stejných podmínek jako běžné způsoby, používající známá činidla přenosu řetězce, jako jsou 2-merkapt ethanol a 2-ethylhexanal. Další informace ohledně běžných postupů je možné nalézt například v článku "High Temperature Polymerization and the Use of Chain Transfer Agents in Low Molecular Weight PVC Manufacture", Y. Hirose a H. Westmijze, PVC Seminar 1993, uspořádaný Kayaku Akzo Corporation, stejně jako v kanadské patentové přihlášce číslo 2077397. Předkládaný způsob je zvláště vhodný pro (ko)polymeraci vinylchloridových kopolymerů k získání polymerů o nízké molekulové hmotnosti, vhodných pro lahve a speciální nástřikové lisované výrobky.

V rozsahu tohoto vynálezu jsou také redoxní polymerační reakce, jako ty, které popisuje francouzská patentová publikace 2086635 a německé patentové publikace 1915537 a 2006966. Taková polymerační reakce se typicky provádí v přítomnosti redukčního činidla v emulzi polymerovatelného monomeru.

Peroxykyseliny, používané ve způsobu podle tohoto vynálezu, vykazují několik výhod. Tyto materiály zaprvé vykazují nečekaně dobrou schopnost řídit a snižovat molekulové hmotnosti produktů standardních polymeračních postupů. Dále při použití předkládaných peroxykyselin nedochází k silnému zpomalování polymerační reakce, které je často pozorováno při použití obvyklého činidla přenosu řetězce. Ve skutečnosti některé z upřednostňovaných peroxykyselin dokonce polymerační reakci urychlují. Za třetí, předkládaná činidla přenosu řetězce obsahují takové skupiny s obsahem síry, které nejsou nežádoucí, jako merkaptany.

Nadto předkládaná činidla přenosu řetězce nesnižují konverzi monomeru.

Konečně pak předkládané peroxykyseliny v některých reakcích poskytují další výhodu, že množství polymerizačního iniciačního činidla, vyžadovaného k reakci, může být sníženo, pokud je používáno v kombinaci s peroxykyselinou. Tato další přednost vyplývá ze skutečnosti, že peroxykyselina může, za určitých podmínek, působit jako činidlo přenosu řetězce, a do určité míry také jako iniciační činidlo.

Předkládaný způsob je podobný obvyklým (ko)polymeračním postupům, kromě toho, že probíhá v přítomnosti jednoho nebo více činidel přenosu řetězce peroxykyseliny, používaného navíc ke standardnímu iniciačnímu činidlu polymerace. Množství a typ peroxykyseliny mohou být zvoleny v závislosti na teplotě reakce, polymerovaných monomerech, použitém iniciačním činidle polymerace a požadovaném stupni snížení molekulové hmotnosti. Obecně způsob podle tohoto vynálezu zahrnuje použití jakéhokoli množství peroxykyseliny, které snižuje molekulovou hmotnost výsledného (ko)polymeru ve srovnání s (ko)polymerem, vytvořeným stejným postupem v nepřítomnosti činidla přenosu řetězce.

Typicky se používá 0,001 až 30 hmotnostních %, vzhledem k hmotnosti monomerů, činidla přenosu řetězce peroxykyseliny. Lépe se pak používá 0,01 až 5,0 hmotn. % peroxykyseliny a nejlépe 0,02 až 2,0 % peroxykyseliny. V rozsahu předkládaného vynálezu je i použití směsí dvou nebo více činidel přenosu řetězce.

Přednost se dává volbě takového činidla přenosu řetězce, jehož teplota rozkladu je vyšší než polymerační teplota, neboť významný rozklad činidla přenosu řetězce obecně vede ke snížení aktivity přenosu řetězce. K tomu však nemusí docházet vždycky. Například může být žádoucí použití peroxykyseliny podle tohoto vynálezu k dvojímu účelu, jako činidla přenosu řetězce a iniciačního činidla volných radikálů, v kterémžto případě bude určitý rozklad peroxykyseliny během polymerační reakce žádoucí.

Polymerovatelnými monomery, využitelnými v postupu podle tohoto

vynálezu, jsou vinylesterové, vinylhalidové, dienové, akrylonitrilové a α -olefinové monomery, které mohou být volitelně kopolymerovány s jedním nebo více ethylenově nenasycenými monomery. Monomery by neměly být v podmínkách polymerace snadno epoxidovatelné. Upřednostňovanými monomery jsou vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylfluorid či vinylidenfluorid. Komonomery mohou být výhodně zvoleny z akrylátů, methakrylátů, styrenu, styrenových derivátů, vinylesterů, vinylhalidů, dienů, akrylonitrilu a α -olefinů. Komonomery s výhodou nejsou snadno epoxidovatelné za standardních podmínek polymerace.

Jako iniciační činidlo polymerace mohou být použita běžná polymerační iniciační činidla, v oboru dobře známá. Upřednostňované iniciační činidlo polymerace pro konkrétní reakci bude záviset na monomerech, které mají polymerovat a na reakční teplotě, která bude použita. Upřednostňovanými iniciačními činidly pro použití v předkládaném vynálezu jsou peroxyestery, peroxydikarbonáty, diacylperoxyd a azoiniciační činidla.

Předkládaný vynález se také týká (ko)polymerů a oligomerů, vytvářených postupem podle tohoto vynálezu. Vynález dále zahrnuje předměty výroby, které obsahují jeden nebo více (ko)polymerů, vytvořených v souladu s postupem podle tohoto vynálezu. Předměty výroby mohou být například lahve nebo nástřikové lisované předměty. Konečně se předkládaný vynález týká také použití peroxykyselin jako činidel přenosu řetězce v postupech radikálové polymerace.

Následující příklady jsou předkládány k dalšímu dokreslení tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1-10 a srovnávací příklady A-G

Polyvinylalkohol (0,39 g, Gohsenol® KP-08 firmy Nippon Gohsei) byl rozpuštěn v 520 g vody v jednolitrovém nerezovém autoklávu Büchi s třílopatko-

vým míchadlem s deflektorem (735 otáček za minutu) a řízenou teplotou. K tomuto roztoku byl přidán systém fosfátového pufru, obsahující 0,2 g Na_2HPO_4 a 0,2 g NaH_2PO_4 , činidlo přenosu řetězce v množství a typu, které jsou uvedené v Tabulce 1 a 0,573 g iniciačního činidla polymerace bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)-peroxidu (stanovení 90,8%).

Poté bylo v reaktoru vytvořeno vakuum a dvakrát byl propláchnut dusíkem. Po přidání 260 g vinylchloridového monomeru byl reaktor zahříván na reakční teplotu 62°C po dobu 60 minut a ponechán při této teplotě po 6 hodin. Poté byl zbývajícím vinylchloridový monomer vypuštěn a polyvinylchlorid byl zfiltrován, promyt vodou a vysušen přes noc při 50°C v horkovzdušné sušárně.

Poté byl polyvinylchlorid testován vzhledem ke konverzi vinylchloridového monomeru na základě hmotnosti. Kromě toho byla stanovena střední velikost částice za použití přístroje Coulter Counter Multisizer, objemová hustota a suchý tok byly určeny za použití Erichsen Din Cup 243/11,8 podle ASTM D1895. Molekulové hmotnosti jsou udávány jako hodnoty K, které byly měřeny podle DIN normy 53726. Výsledky jsou uvedené v Tabulce 1. C.P.T. v Tabulkách označuje dobu konstatního tlaku (constant pressure time).

Tabulka I

I litrová škála činidla přenosu řetězce (C.T.A) - pokusy při 62°C. Iniciace bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid (0,200%) na vinylchloridovém monomeru

C.T.A.	číslo příkladu	koncentrace (%)	konc. A.O. (10 ⁻² %)	konverze (%)	C.P.T. (min.)	stř. rychlost poklesu tlaku (bar/h)	objemová hustota (g/cm ³)	M.P.S. (mm) (...)=d 95	hodnota K
žádné	A	--	--	92,4	200	3,4	0,46	154(225)	63
2-ethylhexanal	B	0,250	--	87,1	275	2,2	0,44	148(221)	57,7
mono-t-butyl-	C	0,200	1,702	55,6	23(h)	0	0,45	136(222)	55,9
maleát									
1-tert-butyl-									
peroxy-2-fenyl-	D	0,200	1,553	86,8	365	1,0	0,58	--	59,4
2-propen	E	0,930	--	93,8	201	3,8	0,49	196(290)	62,0
kys. laurová									
4-hydroperoxy-	F	0,150	1,791	86,4	325	2,8	0,46	156(232)	61,4
2-methoxy-pentan									
kys. perlaurová	1a	1,000	7,407	93,9	163	3,0	0,39	139(221)	46,8
kys. perlaurová	1b	0,500	3,704	92,8	174	3,1	0,42	148(215)	52,9
kys. perlaurová	1c	0,250	1,852	92,7	184	2,9	0,45	154(222)	57,2
2-ethylperhexanová	2	0,500	5,000	92,8	140	5,9	0,44	149(228)	49,1
kyselina									
nonylamidoperoxy-	3	0,500	2,788	91,5	180	1,2	0,40	146(254)	55,2
adipová kys.									
dodekan-									
di(perkyselina)	4	0,200	2,735	92,5	180	3,0	0,43	151(217)	58,2
2-n-oktansulfonyl-	5	0,300	1,905	91,2	207	2,0	0,42	149(219)	60,4
peroctová kys.									
3-n-dekansulfonyl-	6	0,200	1,613	91,7	219	3,2	0,40	157(351)	60,1
perpropionová kys.									
n-decylbutan-									
diperkyselina	7	0,300	1,655	86,7	154	(Sep.) *	0,35	137(183)	60,4
peroctová kyselina	8a	0,100	2,105	91,2	208	1,3	0,43	157(242)	61,4
peroctová kyselina	8b	0,400	8,400	90,3	222	5,9	0,43	154	59,3
perhexanová kyselina	9	0,300	3,600	90,7	205	6,3	0,40	153	53,0
permravenci kyselina	10	0,300	7,520	88,1	218	4,8	0,39	161	61,2
mravenci kyselina	G	0,250	--	90,6	210	8,4	0,44	149	62,0

A.O. = aktivní kyslík

M.P.S. = střední velikost částice

* fázové oddělení při poklesu tlaku

Tyto příklady ukazují, že činidla přenosu řetězce podle tohoto vynálezu snižují molekulovou hmotnost výsledného polymeru ve srovnání s kontrolami (příklady A, E a G). Navíc je doba polymerace významně delší u dříve používaných činidel přenosu řetězce než u činidel přenosu řetězce podle vynálezu, které ve většině případů vykazaly stejnou dobu polymerace jako kontrolní příklad nebo kratší. V Tabulce 1 je rovněž znázorněno, že činidla přenosu řetězce podle tohoto vynálezu mají jen malý vliv na velikost částic, takže za použití činidel přenosu řetězce podle tohoto vynálezu může být vytvořen polymer v dobré kvalitě a o nízké molekulové hmotnosti.

Příklad 11 a srovnávací příklady H-K

Stejně uspořádání a postup jako u příkladů 1-10 byly použity i u těchto příkladů, kromě toho, že několik odlišných, komerčně dostupných činidel přenosu řetězce bylo srovnáno s činidly přenosu řetězce podle tohoto vynálezu. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2

Kinetický vliv aplikace různých CTA při 62°C za použití bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxidu (0,20% ku VCM) jako iniciačního činidla.

CTA	č. příkladu	koncentrace (%)	konverze (hmotnost, v %)	konverze (%)	C.P.T. (min.)	dobu 80% konverze (h:min)	stř. rychlost poklesu tlaku (bar/h)	objem. hustota (g/cm ³)	M.P.S. (μm) (..)=d ₉₅	hodnota K
žádné	H	-	92,0	91,3	192	4:45	3,6	0,50	161(216)	62,2
kys. perlaurová	II	0,250	92,7	91,6	180	4:30	3,4	0,42	163(222)	56,0
thioglykolát	I	0,120	88,2	88,7	228	5:25	2,4	0,40	142(194)	57,1
2-merkapt ethanol	J	0,050	87,1	86,7	234	5:40	3,2	0,50	147(202)	55,3
2-ethylhexanal	K	0,250	90,6	88,6	210	5:10	3,6	0,49	147(205)	57,7

M.P.S. = střední velikost částice

Tabulka 2 jasně ukazuje důležitou výhodu v reakční době, které může být spíše než komerčně dostupnými činidely přenosu řetězce PVC, která se běžně používají, dosaženo použitím upřednostňovaného činidla přenosu řetězce podle tohoto vynálezu.

Příklady 12-14 a srovnávací příklady L-N

Pro tyto příklady byly použity stejné postupy jako u předchozích příkladů, kromě toho, že iniciační činidlo polymerace bylo měněno k prokázání toho, že činidlo přenosu řetězce podle tohoto vynálezu funguje s několika různými iniciátory polymerace. Koncentrace iniciátoru a CTA je vyjádřena jako hmotnostní % ku VCM. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3.

Tabulka 3

Účinek použití různých iniciačních činidel při použití kyseliny perlaurové jako CTA při teplotě polymerace 62°C.

iniciátor + C.T.A.	č. příkl.	konc. A.O. (%)	konc. (10-2%)	konverze (hmotnost, v %)	konverze (%)	C.P.T. (min.)	dobu 80% konverze (h:min)	stř. rychlost poklesu tlaku (bar/h)	objem. hustota (g/cm ³) (...)=d95	M.P. hodnota K
bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)-peroxid + žádné	L	0,200	1,018	92,0	91,3	192	4:45	3,6	0,50	161(216) 62,2
bis(3,5,5-trimethylhexanoyl)-peroxid + perlaurová kyselina	12	0,200	1,018	92,9	91,6	180	4:30	3,4	0,42	163(222) 56,0
t-butylperoxy-neodekanoát + žádné čin.	M	0,040	0,262	83,0	84,3	193	5:15	1,5	0,47	168(229) 62,3
t-butylperoxy-neodekanoát + perlaurová kys.	13	0,040 0,250	0,262 1,852	88,8	88,6	177	4:30	2,5	0,40	162(224) 56,7
bis(4-tert-butyl-cyklohexyl)-peroxydikarbonát + žádné	N	0,055	0,221	86,9	88,4	155	4:25	1,8	0,50	178(249) 61,9
bis(4-tert-butyl-cyklohexyl)-peroxydikarbonát + perlaurová kys.	14	0,055 0,250	0,221 1,852	91,2	91,0	158	4:10	2,2	0,44	160(226) 56,7

A.O. = aktivní kyslík, M.P.S. = střední velikost částic

Tyto pokusy ukazují, že kyselina perlaurová dobře funguje jako činidlo přenosu řetězce se třemi různými peroxidickými iniciačními činidly.

Příklady 15-18 a srovnávací příklady O-R

Tyto příklady, u nichž bylo použito stejných postupů jako u předchozích příkladů, kromě toho, že se měnila jak teplota polymerace, tak i a iniciační činidlo, ukázaly, že činidla přenosu řetězce podle tohoto vynálezu mohou být použita v širokém teplotním rozmezí. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4

Použití kyseliny perlaurové jako CTA při různých teplotách a za užití různých iniciačních činidel

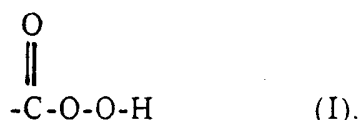
iniciátor + CTA	č. pokusu	konc. (%)	konc. A.O. (10 ⁻² %)	tepl. polymerace	hodnota K
bis(4-tert-butyl- cyklohexyl)peroxy- dikarbonát + žádné	0	0,07	0,28	53,5	69,0
bis(4-tert-butyl- cyklohexyl)peroxy- dikarbonát + kys. perlaurová	15	0,07 0,25	0,28 1,85	53,5	61,3
2-ethylhexylperoxy- dikarbonát + žádné	P	0,06	0,28	57,0	64,5
2-ethylhexylperoxy- dikarbonát + kys. perlaurová	16	0,06 0,25	0,28 1,85	57,0	58,7
bis(3,5,5-trimethyl- hexanoyl)peroxid + žádné činidlo	Q	0,20	1,02	62,0	62,2
bis(3,5,5-trimethyl- hexanoyl)peroxid + kys. perlaurová	17	0,20 0,25	1,02 1,85	62,0	56,0
dilauroylperoxid + žádné čin.	R	0,10	0,40	68,0	57,2
dilauroylperoxid + kys. perlaurová	18	0,10 0,25	0,40 1,85	68,0	53,4

Předchozí příklady byly uvedeny pouze k ilustraci a popisu a nejsou zamýšleny jako omezující vynález žádným směrem. Rozsah vynálezu by měl být vymezen nároky, připojenými dále.

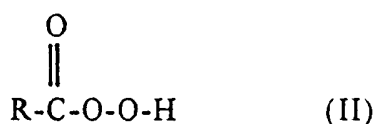
Zastupuje:

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob radikálové (ko)polymerace nejméně jednoho monomeru, zvoleného z vinylesterových, vinylhalidových, dienových, akrylonitrilových a α -olefinových monomerů, volitelně s jedním nebo více ethylenově nenasycenými monomery, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje krok polymerování uvedeného monomeru polymeračním iniciačním činidlem v přítomnosti takového množství nejméně jednoho činidla přenosu řetězce peroxykyseliny, které je účinné ke snížení molekulové hmotnosti (ko)polymeru ve srovnání s (ko)polymerem, vytvořeným stejným způsobem bez činidla přenosu řetězce, přičemž je činidlo přenosu řetězce peroxykyseliny, použité ve způsobu podle předkládaného vynálezu, zvoleno ze skupiny sloučenin, které obsahují strukturu o vzorci I:

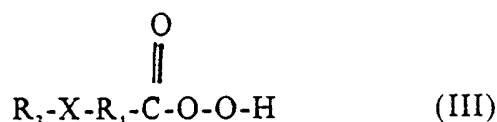


2. Způsob radikálové (ko)polymerace podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedené činidlo přenosu řetězce peroxykyseliny je zvoleno ze skupiny, představované následujícími vzorci:



kde substituent R je zvolen ze skupiny, skládající se z H, CH₃, C(O)OOH, C(O)OH, C(O)OCH₃, C(O)OR₁, C₂-C₂₀ alkylu, C₃-C₂₀ cykloalkylu, C₆-C₂₀ arylu, C₇-C₂₀ aralkylu a C₇-C₂₀ alkarylu, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené a kde alkylové, cykloalkylové, arylové, aralkylové a alkarylové skupiny jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y, kde Y je skupina, zvolená z -C(O)OOH, hydroxylu, alkoxylu, aryloxyskupiny, epoxyskupiny, halogenu, -C(O)OR₁, -OC(O)R₁, C(O)OH, nitrilu, nitroskupiny, -C(O)NR₁R₂, -C(O)NHR₁, -C(O)NH₂, -N(R₁)C(O)R₂, -SO₂NR₁R₂, -SO₂NHR₁, -SO₂NH₂, a

$-N(R_1)SO_2R_2$, kde R_1 a R_2 jsou nezávisle zvoleny ze skupiny, složené z C_2-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_6-C_{20} arylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkarylu, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené; a



kde substituent R_3 je zvolen ze skupiny, složené z radikálů, obsahujících H, C_2-C_{20} alkyl, C_3-C_{20} cykloalkyl, C_6-C_{20} aryl, C_7-C_{20} aralkyl, C_7-C_{20} alkaryl a imidoskupinu, kde mohou být alkylové skupiny rovné nebo větvené; R_4 je zvolen z C_2-C_{20} alkylenu, C_2-C_{20} alkenylenu, C_6-C_{20} arylenu, C_7-C_{20} aralkylenu, C_7-C_{20} alkarylenu, C_3-C_{20} cykloalkylenu a C_3-C_{20} cykloalkenylenu, kde alkylenové a alkenylové skupiny mohou být rovné nebo větvené; a R_3 a/nebo R_4 jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y jak byly definovány výše; a X je zvoleno mezi žádnou skupinou a skupinami $-SO_2-$, $-N(R_5)C(O)-$, $-C(O)N(R_5)-$, $-C(O)N[C(O)(R_5)]-$ a $-NHC(O)N(H)-$; kde R_5 je zvolen ze skupiny, složené z C_2-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_6-C_{20} arylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkarylu, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené a jsou volitelně substituovány jednou nebo více skupinami Y jak byly definovány výše; a R_3 a R_4 se mohou spojovat k vytvoření kruhu, obsahujícího substituent, zvolený z cykloalkylu, arylu, aralkylu či alkarylu, kterýžto kruh je volitelně substituován jednou nebo více skupinami Y, jak byly definovány výše.

3. Způsob radikálové (ko)polymerace podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v uvedeném činidle přenosu řetězce je R zvolen z C_3-C_{20} alkylu, C_3-C_{20} cykloalkylu, C_7-C_{20} aralkylu a C_7-C_{20} alkarylu, kde alkylové skupiny mohou být lineární nebo větvené.

4. Způsob radikálové (ko)polymerace podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v uvedeném činidle přenosu řetězce je R_3 zvolen z radikálu, obsahujícího amidovou skupinu, X nepředstavuje žádnou skupinu nebo je sulfonovou skupinou a R_4 je zvolen z C_1-C_{20} alkylenu, C_6-C_{20} arylenu, C_7-C_{20}

aralkylenu a C_7 - C_{20} alkarylenu.

5. Způsob radikálové (ko)polymerace podle kteréhokoli z nároků 1-4, vyznačující se tím, že uvedené činidlo přenosu řetězce je v zásadě rozpustné v oleji.

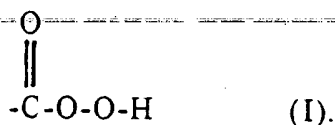
6. Způsob radikálové (ko)polymerace podle kteréhokoli z nároků 1-5, vyznačující se tím, že se používá 0,001 až 30 hmotnostních %, vzhledem k hmotnosti polymerizovatelného monomeru, uvedeného činidla přenosu řetězce peroxykyseliny.

7. Způsob radikálové (ko)polymerace podle nároku 6, vyznačující se tím, že uvedeným monomerem je vinylchlorid.

8. Způsob radikálové (ko)polymerace podle kteréhokoli z nároků 1-7, vyznačující se tím, že uvedené iniciační činidlo polymerace je zvolené ze skupiny, skládající se z azoiniciačních činidel, peroxyesterů, diacylperoxidů a peroxydikarbonátů.

9. (Ko)polymer, vyznačující se tím, že je vytvořen kterýmkoli ze způsobů, nárokových v nárocích 1-8.

10. Použití nejméně jedné peroxykyseliny jako činidla přenosu řetězce v radikálové polymeraci jednoho nebo více ethylenově nenasycených monomerů, vyznačující se tím, že peroxykyselina obsahuje strukturu o vzorci I:



Zastupuje: