



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 2/10 (2019.02); C08F 220/18 (2019.02); C08F 222/06 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2017125064, 16.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.12.2015Дата регистрации:
02.07.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.12.2014 EP 14198787.5

(43) Дата публикации заявки: 18.01.2019 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 02.07.2019 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.07.2017(86) Заявка РСТ:
EP 2015/080074 (16.12.2015)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/097039 (23.06.2016)Адрес для переписки:
123242, Москва, пл. Кудринская, д. 1, а/я 35,
"Михайлюк, Сороколат и партнеры -
патентные поверенные"

(72) Автор(ы):

ГОКХАЛЕ Ришикеш (DE),
МЮЛИНГ Сандра (DE),
ШТИХУЛЬКА Мириам Катрин (DE),
ШИМОСЕК Клаус (DE),
МЕЛИНГ Франк-Олаф (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ЭВОНИК ОИЛ ЭДДИТИВС ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2132337 C1, 27.06.1999. EP
673990 A1, 27.09.1995. US 5178641 A1,
12.01.1993. US 3261799 B1, 15.05.2001. RU
2132337 C1, 27.06.1999.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения не содержащего серы сополимера, содержащего по меньшей мере один алкилметакрилат и малеиновый ангидрид, характеризующегося среднечисловым молекулярным весом 3000-9000 г/моль, посредством полимеризации в растворе в присутствии инициатора радикальной

полимеризации. Технический результат – способ обеспечивает высокие показатели выхода и степени превращения мономеров на основе алкилметакрилата и на основе малеинового ангидрида без какой-либо стадии очистки. 2 н. и 14 з.п. ф-лы, 5 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 222/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08F 2/10 (2019.02); C08F 220/18 (2019.02); C08F 222/06 (2019.02)(21)(22) Application: **2017125064, 16.12.2015**(24) Effective date for property rights:
16.12.2015Registration date:
02.07.2019

Priority:

(30) Convention priority:
18.12.2014 EP 14198787.5(43) Application published: **18.01.2019 Bull. № 2**(45) Date of publication: **02.07.2019 Bull. № 19**(85) Commencement of national phase: **18.07.2017**(86) PCT application:
EP 2015/080074 (16.12.2015)(87) PCT publication:
WO 2016/097039 (23.06.2016)

Mail address:

**123242, Moskva, pl. Kudrinskaya, d. 1, a/ya 35,
"Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery - patentnye
poverennye"**

(72) Inventor(s):

**MAHLING, Frank-Olaf (DE),
SCHIMOSSEK, Klaus (DE),
STIHULKA, Miriam Kathrin (DE),
MUHLING, Sandra (DE),
GOKHALE, Rhishikesh (DE)**

(73) Proprietor(s):

EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (DE)(54) **METHOD OF PRODUCING COPOLYMERS OF ALKYL METHACRYLATES AND MALEIC ANHYDRIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a sulfur-free copolymer containing at least one alkyl methacrylate and maleic anhydride, characterized by a number-average molecular weight of 3,000–9,000 g/mol, by polymerisation in a solution

in the presence of a radical polymerisation initiator.

EFFECT: method provides high output and conversion of monomers based on alkyl methacrylate and maleic anhydride without any purification step.

16 cl, 5 tbl, 5 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения сополимеров алкилметакрилатов и малеинового ангидрида, характеризующихся среднечисловым молекулярным весом от 3000 до 9000 г/моль с помощью полимеризации в растворе в присутствии инициатора радикальной полимеризации.

5 Известно, что сополимеры алкил(мет)акрилата/малеинового ангидрида действуют как так называемые присадки для улучшения текучести для углеводородных масел, таких как газойли, дизельные масла, топливные масла, смазочные масла и неочищенные
10 масла. Эти масла содержат большую долю длинноцепочечных n-парафинов, которые кристаллизуются при охлаждении и приводят к повышенной вязкости масла и сниженной текучести масла при низких температурах. Сополимеры алкил(мет)акрилата/
малеинового ангидрида способны ингибировать кристаллизацию длинноцепочечных n-парафинов, и, следовательно, способны улучшать свойства текучести углеводородных масел при низких температурах.

Сополимеры алкил(мет)акрилата/малеинового ангидрида могут быть получены с
15 помощью полимеризации в растворе в присутствии инициатора радикальной полимеризации. Для данного метода требуется растворитель, в котором растворяются оба мономера. Подходящими растворителями являются, например, толуол, ксилол, метилбензол, кумол, смеси ароматических углеводородов с высокой температурой
20 кипения, алифатические и циклические алифатические углеводороды, парафиновые масла, тетрагидрофуран и диоксан. Несколько примеров способов полимеризации в растворе описаны в уровне техники.

В CN 1328392 C описывается способ полимеризации в растворе, в котором исходный раствор малеинового ангидрида в ксилоле, содержащий регулятор степени
25 полимеризации n-додецилмеркаптан, получают при температуре реакции 140°C. Затем в раствор малеинового ангидрида по каплям добавляют два отдельных раствора, содержащих соответственно инициатор радикальной полимеризации (ди-трет-бутилпероксид) и октадецилметакрилат. В данном случае добавление
октадецилметакрилата продолжается даже после того, как добавление инициатора
30 завершено. Полученный сополимер содержит серу в качестве регулятора степени полимеризации, что нежелательно для многих применений, для которых требуются добавки с низким содержанием серы или даже не содержащие серы.

В CN 1302031 C описывается способ сополимеризации, в котором исходный раствор малеинового ангидрида и тетрадецилметакрилата в толуоле получают при температуре
35 реакции 60°C. Затем к данному раствору в одну стадию добавляют инициатор (AIBN), чтобы начать реакцию.

В EP 0673990 A1 описаны композиции углеводородного масла, содержащие сополимеры, полученные по меньшей мере из одной группы звеньев на основе C₈-C₄₀алкилакрилата и звеньев на основе малеинового ангидрида вместе по меньшей
40 мере с одной добавкой, выбранной из группы, состоящей из гомополимера или сополимера, полученных из ненасыщенного углеводородного мономера, сложного эфира и добавки, препятствующей осаждению парафинов, для улучшения свойств текучести углеводородного масла в холодном состоянии. Все сополимеры, раскрытые в EP 0673990 A1, получены из малеинового ангидрида и алкилакрилата. Касательно
45 способа полимеризации дается ссылка на способ, описанный в EP 0636637 A2.

В EP 0636637 A2 описывается способ полимеризации в растворе, в котором сперва получают раствор малеинового ангидрида в толуоле при температуре реакции 80°C, а затем добавляют инициатор радикальной полимеризации (AIBN). После добавления инициатора, в течение 100 минут медленно добавляют раствор алкилакрилата в толуоле.

На заключительной стадии полученные сополимеры алкилакрилата и малеинового ангидрида очищают с помощью диализа с целью удаления непрореагировавших мономеров. Все примеры, представленные в EP 0636637 A2, относятся к полимеризации алкилакрилата с малеиновым ангидридом.

5 В US 5178641 A описывается способ полимеризации в растворе, в котором первый раствор лаурилакрилата и малеинового ангидрида в смеси ароматических углеводородов с высокой температурой кипения (solvesso 150) получают при температуре реакции 100°C. Затем к первому раствору медленно добавляют два отдельных раствора, содержащих инициатор радикальной полимеризации (трет-бутил-перокси-2-
10 этилгексаноат) в solvesso 150 и лаурилакрилат в solvesso 150 соответственно. В данном случае добавление инициатора продолжается после завершения добавления лаурилакрилата. Все примеры, представленные в US 5178641 A, относятся к полимеризации лаурилакрилата с малеиновым ангидридом.

Из уровня техники хорошо известно, что акрилаты реагируют иначе, чем метакрилаты
15 (например, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 6772-6782), и, следовательно, сложно найти соответствующие условия реакции для улучшения показателей выхода реакции и степеней превращения мономера в реакции сополимеризации с алкилметакрилатами и сомономерами при сохранении контроля над среднечисловым молекулярным весом.

В частном случае, когда сомономером является малеиновый ангидрид, проблема
20 еще более сложна, поскольку известно, что сомономер малеинового ангидрида характеризуется низкой реакционной способностью, и обычно применяют избыток малеинового ангидрида в реакционном растворе, как показано в CN 1302031 C, поскольку известные способы полимеризации в растворе имеют недостатки из-за низкой степени превращения малеинового ангидрида в полученный сополимер. Однако
25 применение избытка малеинового ангидрида приводит к проблеме, заключающейся в том, что рост полимерной цепи затрудняется, как только все мономеры на основе алкилметакрилата расходуются, и для таких способов требуется дополнительная стадия очистки, чтобы избавиться от непрореагировавшего малеинового ангидрида. Это также является причиной, вследствие которой трудно получить сополимеры алкилметакрилата
30 с малеиновым ангидридом с высоким средневесовым молекулярным весом, поскольку избыток малеинового ангидрида может остановить рост цепи.

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка способа получения сополимеров алкилметакрилата и малеинового ангидрида, обеспечивающего
35 высокие показатели выхода и высокие степени превращения мономеров в случае мономеров как на основе алкилметакрилата, так и на основе малеинового ангидрида, без какой-либо стадии очистки. В частности, было бы желательно получать, с высокими показателями выхода и высокими степенями превращения мономеров, не содержащие
40 серы сополимеры с эквимольными содержаниями алкилметакрилата и малеинового ангидрида, которые характеризуются требуемыми значениями среднечислового молекулярного веса.

Дополнительной задачей было найти условия реакции, которые дают возможность контролировать среднечисловой молекулярный вес сополимера, сохраняя при этом
45 высокую скорость превращения малеинового ангидрида в сополимер, что означает среднечисловой молекулярный вес, находящийся в диапазоне от 3000 до 9000 г/моль, вместе с низким содержанием остаточного или непрореагировавшего малеинового ангидрида в реакционной смеси для сополимеризации.

Следовательно, целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения не содержащих серы сополимеров алкилметакрилата и малеинового

ангидрида, характеризующихся среднечисловым молекулярным весом от 3000 до 9000 г/моль, представляющим собой среднечисловой молекулярный вес, определенный с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли (метилметакрилата), где может быть достигнута высокая степень превращения

5 малеинового ангидрида. Распределение по размеру сополимеров должно характеризоваться коэффициентом полидисперсности (определяемым как соотношение средневесового молекулярного веса и среднечислового молекулярного веса) от 1 до 5, представляющим собой индекс полидисперсности, определяемый с помощью гель-

10 проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли (метилметакрилата). В соответствии с заявленным способом молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в полученном сополимере находится в диапазоне от 10:1 до 1:1, более предпочтительно от 2:1 до 1:1 в пересчете на общие молярные количества этих мономеров, применяемых для получения сополимера. Еще более предпочтительно, данный способ должен обеспечивать

15 возможность синтеза сополимеров при молярном соотношении алкилметакрилата и малеинового ангидрида в смеси мономеров, близком к 1:1.

Неожиданно было обнаружено, что сополимеры с требуемым молекулярным весом могут быть получены в процессе полимеризации в растворе, в котором два отдельных добавочных раствора медленно добавляют к исходному раствору, содержащему

20 алкилметакрилат и малеиновый ангидрид, причем первый добавочный раствор содержит малеиновый ангидрид без какого-либо инициатора радикальной полимеризации, а второй добавочный раствор содержит алкилметакрилат и инициатор радикальной полимеризации. Важно то, что добавление как первого, так и второго добавочных растворов начинают одновременно, и продолжительность добавлений первого и второго

25 добавочных растворов регулируют таким образом, что добавление первого добавочного раствора завершается быстрее, чем добавление второго добавочного раствора. Как показано в примерах, приведенных в данном документе ниже, все сополимеры, полученные в соответствии с заявленным способом, характеризуются среднечисловым молекулярным весом, находящимся в требуемом диапазоне, а остаточное содержание

30 каждого мономера, малеинового ангидрида и алкилметакрилата находится на исключительно низком уровне.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения не содержащего серы сополимера, включающего в себя мономерные звенья на основе алкилметакрилата и мономерные звенья на основе малеинового ангидрида, с помощью

35 полимеризации в растворе одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в растворителе в присутствии инициатора радикальной полимеризации, при этом указанный способ включает стадии:

- а) получения исходного реакционного раствора, содержащего один или более алкилметакрилатов, часть малеинового ангидрида, часть инициатора и часть

40 растворителя;

- б) добавления первого добавочного раствора, содержащего дополнительную часть малеинового ангидрида и дополнительную часть растворителя, к исходному реакционному раствору, причем без какого-либо инициатора, и
- в) добавления второго добавочного раствора, содержащего дополнительную часть

45 одного или более алкилметакрилатов и дополнительную часть инициатора радикальной полимеризации,

где добавление как первого, так и второго добавочных растворов начинают одновременно и продолжительность добавлений первого и второго добавочных

растворов регулируют таким образом, что добавление первого добавочного раствора завершается быстрее, чем добавление второго добавочного раствора, и

5 где не содержащий серы сополимер характеризуется среднечисловым молекулярным весом от 3000 до 9000 г/моль, представляющим собой среднечисловой молекулярный вес, определенный с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и коэффициентом полидисперсности в диапазоне от 1 до 5, представляющим собой коэффициент полидисперсности, определенный с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и

10 где молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в сополимере находится в диапазоне от 10:1 до 1:1 в пересчете на общие молярные количества этих мономеров, а именно одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида, применяемых для получения сополимера.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что с помощью объединения инициатора радикальной полимеризации и дополнительной части второго мономера в одном добавочном растворе, вместо применения двух отдельных добавочных растворов, как в уровне техники, и с помощью добавления дополнительной части малеинового ангидрида с использованием второго добавочного раствора можно эффективно регулировать среднечисловой молекулярный вес сополимеров и можно

20 увеличить скорость превращения малеинового ангидрида в полученный сополимер. Реакция может быть проведена при температуре реакции, которая ограничивается температурой кипения реагентов. Предпочтительно, температура реакции находится в диапазоне от 40 до 200°C, более предпочтительно от 60 до 140°C, еще более предпочтительно от 80 до 120°C, наиболее предпочтительно от 90 до 110°C. Как правило, перед добавлением первого добавочных растворов исходный реакционный раствор нагревают до требуемой температуры реакции.

Важным признаком способа по настоящему изобретению является то, что первый добавочный раствор добавляют к исходному реакционному раствору постадийно. Аналогичным образом, второй добавочный раствор добавляют к исходному

30 реакционному раствору постадийно. В одном варианте осуществления первый добавочный раствор предпочтительно добавляют в течение от 30 минут до 12 часов, более предпочтительно от 1 до 6 часов, еще более предпочтительно от 2 до 4 часов, наиболее предпочтительно от 2,5 до 3,5 часов.

35 Второй добавочный раствор предпочтительно добавляют в течение от 30 минут до 12 часов, более предпочтительно от 2 до 10 часов, еще более предпочтительно от 5 до 7 часов, наиболее предпочтительно от 5,5 до 6,5 часов.

Добавления обоих добавочных растворов начинают одновременно, тогда как продолжительность добавлений может отличаться. Добавление инициатора и одного или более алкилметакрилатов продолжается после того, как весь малеиновый ангидрид был добавлен в реакционный раствор. Это обеспечивает полное превращение малеинового ангидрида. Таким образом, продолжительность добавления первого и второго добавочных растворов регулируется таким образом, что добавление первого добавочного раствора завершается быстрее, чем добавление второго добавочного

45 раствора. Как правило, во время добавления добавочного раствора реакционные растворы непрерывно перемешивают.

Как исходный реакционный раствор, так и второй добавочный раствор содержат

часть одного или более алкилметакрилатов. Предпочтительно, часть одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе составляет 5-25 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов, более предпочтительно 7-20 вес. %, наиболее предпочтительно 8-14 вес. %.

5 Часть одного или более алкилметакрилатов во втором добавочном растворе предпочтительно составляет от 75 до 95 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов, более предпочтительно от 80 до 93 вес. %, еще более предпочтительно от 86 до 92 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов.

10 Предпочтительно, сумма частей одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе и втором добавочном растворе составляет от 50 до 100 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов, более предпочтительно от 90 до 100 вес. %, еще более предпочтительно 100 вес. %, в пересчете на общее количество одного или нескольких алкилметакрилатов.

15 В предпочтительном варианте осуществления первый добавочный раствор не содержит какого-либо алкилметакрилата.

Предпочтительно, только один или более алкилметакрилатов добавляют в реакцию в качестве части исходного реакционного раствора и второго добавочного раствора. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления часть одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе составляет 5-25 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов, более предпочтительно 7-20 вес. %, наиболее предпочтительно 8-14 вес. %, тогда как сумма частей одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе и втором добавочном растворе составляет 100 вес. % в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов.

25 Аналогичным образом, как исходный реакционный раствор, так и первый добавочный раствор содержат часть малеинового ангидрида. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления часть малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе составляет 5-25 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида, более предпочтительно 7-20 вес. %, еще более предпочтительно 8-14 вес. %. Часть малеинового ангидрида в первом добавочном растворе предпочтительно составляет от 75 до 95 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида, более предпочтительно от 80 до 93 вес. %, еще более предпочтительно от 86 до 92 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида. Предпочтительно, сумма частей малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе и первом добавочном растворе составляет от 50 до 100 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида, более предпочтительно от 90 до 100 вес. %, еще более предпочтительно 100 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида.

40 В предпочтительном варианте осуществления второй добавочный раствор не содержит какого-либо малеинового ангидрида.

Предпочтительно, только малеиновый ангидрид добавляют в реакцию в качестве части исходного реакционного раствора и первого добавочного раствора. Следовательно, в предпочтительном варианте осуществления часть малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе составляет 5-25 вес. % в пересчете на общее количество малеинового ангидрида, более предпочтительно 7-20 вес. %, наиболее предпочтительно 8-14 вес. %, тогда как сумма частей малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе и первом добавочном растворе составляет 100 вес. %.

Молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового

ангидрида в пересчете на общие молярные количества этих мономеров, применяемых для получения сополимера, предпочтительно находится в диапазоне от 10:1 до 1:1, более предпочтительно от 5:1 до 1:1, еще более предпочтительно от 3:1 до 1:1.

В контексте настоящего изобретения термин «метакрилат» относится к сложным эфирам метакриловой кислоты. Термин «алкилметакрилат» относится к сложным эфирам метакриловой кислоты и спиртов, имеющим общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$.

Алкильная группа может быть разветвленной или линейной. Алкилметакрилаты могут быть легко получены с помощью способа эстерификации, в котором метакриловую кислоту нагревают вместе с одним или более спиртами в подходящем растворителе, таком как толуол, в присутствии катализатора эстерификации, такого как, например, ацетат меди(II), с удалением воды.

Предпочтительные алкилметакрилаты представляют собой таковые, которые получают из спиртов, содержащих от 1 до 22 атомов углерода (далее называемые C_1 - C_{22} алкилметакрилатами), более предпочтительно C_6 - C_{22} алкилметакрилаты, еще более предпочтительно C_8 - C_{20} алкилметакрилаты, наиболее предпочтительно C_{10} - C_{18} алкилметакрилаты.

Примерами подходящих алкилметакрилатов являются (мет)акрилат, пропилметакрилат, н-бутилметакрилат, изобутилметакрилат, трет-бутилметакрилат, пентилметакрилат, гексилметакрилат, гептилметакрилат, октилметакрилат, нонилметакрилат, н-децилметакрилат, изодецилметакрилат, ундецилметакрилат, додецилметакрилат, тридецилметакрилат, тетрадецилметакрилат, пентадецилметакрилат, гексадецилметакрилат, гептадецилметакрилат, октадецилметакрилат, нонадецилметакрилат и эйкозилметакрилат.

В настоящем способе могут использоваться простые алкилметакрилаты или смеси алкилметакрилатов, предпочтительно смеси вышеупомянутых алкилметакрилатов.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению по меньшей мере 80 мол. %, более предпочтительно по меньшей мере 90 мол. %, наиболее предпочтительно все из одного или более алкилметакрилатов выбраны из группы, состоящей из линейного C_6 метакрилата, линейного C_8 метакрилата, линейного C_{10} метакрилата, разветвленного C_{10} алкилметакрилата, линейного C_{12} алкилметакрилата, линейного C_{14} алкилметакрилата, линейного C_{16} алкилметакрилата, линейного C_{18} алкилметакрилата и их смесей.

Особенно предпочтительной является группа, состоящая из разветвленного C_{10} алкилметакрилата, линейного C_{14} алкилметакрилата, линейного C_{16} алкилметакрилата, линейного C_{18} алкилметакрилата и их смесей.

Настоящее изобретение обеспечивает возможность применения высокой концентрации алкилметакрилата и малеинового ангидрида, до 60 вес. %, относительно общего веса исходного реакционного раствора, а также первого и второго добавочных растворов. Предпочтительно, таким образом, чтобы общее количество одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида находилось в диапазоне от 10 до 60 вес. % относительно общего веса исходного реакционного раствора и первого добавочного раствора и второго добавочного раствора, более предпочтительно в диапазоне от 30 до 60 вес. %, еще более предпочтительно в диапазоне от 50 до 60 вес. %.

В настоящем способе также можно применять дополнительные этиленненасыщенные мономеры, в дополнение к вышеупомянутым алкилметакрилатам и малеиновому ангидриду. Полимеры, полученные в результате введения этих дополнительных

мономеров, также рассматриваются как сополимеры в соответствии с настоящим изобретением. Эти дополнительные мономеры могут добавляться как часть исходного реакционного раствора, первого добавочного раствора или второго добавочного раствора или отдельного дополнительного добавочного раствора. Если добавляют дополнительные мономеры, то количество дополнительных мономеров предпочтительно ограничено до 80 вес. % в пересчете на общий вес применяемых мономеров, более предпочтительно до 40 вес. %, еще более предпочтительно до 10 вес. %.

Подходящие дополнительные этиленненасыщенные мономеры включают, например, акриловую кислоту, (мет)акриловую кислоту, (мет)акриловые соединения с функциональными амидными или гидроксильными группами, например, метакриламид или гидроксиэтилметакрилат, винилпирролидон, винилмалоновую кислоту, стирол, виниловый спирт, винилацетат и/или их производные.

В альтернативном варианте осуществления каких-либо дополнительных этиленненасыщенных мономеров не применяют.

После добавления первого добавочного раствора и второго добавочного раствора реакционную смесь предпочтительно поддерживают при требуемой температуре реакции при перемешивании для содействия полному введению всех мономеров. Как правило, реакционной смеси дают возможность прореагировать в течение периода времени до 24 часов после добавления первого добавочного раствора и второго добавочного раствора до остановки реакции, предпочтительно в течение от 6 до 24 часов, более предпочтительно в течение от 6 до 18 часов.

Подходящими инициаторами радикальной полимеризации являются, например, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, трет-амилпероктоат, бензоилпероксид, ди-трет-бутилпероксид, ацетилпероксид, ацетилбензоилпероксид и азобисизобутиронитрил (AIBN). В предпочтительном варианте осуществления инициатор радикальной полимеризации выбран из группы, состоящей из трет-бутилперокси-2-этилгексаноата, трет-амилпероктоата или их смеси.

Общее количество инициатора радикальной полимеризации предпочтительно составляет от 1 до 10 вес. % в пересчете на общее количество мономеров, более предпочтительно от 3 до 8 вес. %, еще более предпочтительно от 5 до 7 вес. %.

Как исходный реакционный раствор, так и второй добавочный раствор содержат часть инициатора радикальной полимеризации. Первый добавочный раствор предпочтительно не содержит какого-либо инициатора. Предпочтительно последнюю часть инициатора добавляют после того, как добавление добавочных растворов завершено. Такая дополнительная доза инициатора особенно предпочтительна для обеспечения максимального введения в композицию на основе сополимера остаточных мономеров. Предпочтительно каждый из исходного реакционного раствора, второго добавочного раствора и последней дозы инициатора содержит по меньшей мере 0,05 вес. % инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Растворитель, применяемый в настоящем способе, может представлять собой один растворитель или смесь разных растворителей (смесь растворителей).

Подходящими растворителями для способа по настоящему изобретению являются, например, углеводороды, такие как толуол, ксилол, метилбензол, гексан, октан, циклогексан; альдегиды, такие как ацетон; кетоны, такие как метилэтилкетон и изобутилметилкетон; спирты, такие как н-бутанол и этанол; парафиновые масла; эфиры, такие как тетрагидрофуран и диоксан; диметилформамид и диметилсульфоксид.

В предпочтительном варианте осуществления часть или весь растворитель выбран из группы, состоящей из метилэтилкетона, изобутилметилкетона, анизола, н-бутанола,

диметилформамида, диметилсульфоксида, бензола (петролейного эфира), ацетона, 1-гексена, этанола, ортоксилола и их смесей. Предпочтительно растворитель характеризуется высокой растворимостью в отношении мономеров и высокой температурой кипения. В особенно предпочтительном варианте осуществления часть или весь растворитель выбран из группы, состоящей из метилэтилкетона, изобутилметилкетона, анизола, диметилформамида, диметилсульфоксида и их смесей. В еще более предпочтительном варианте осуществления растворителем является метилизобутилкетон. Предпочтительно часть растворителя, выбранного из вышеупомянутых групп, составляет по меньшей мере 50 вес. % в пересчете на общее количество растворителя, более предпочтительно по меньшей мере 80 вес. %, еще более предпочтительно 100 вес. %.

Предпочтительно растворитель или смесь растворителей являются одинаковыми для исходного реакционного раствора и первого добавочного раствора.

Сополимеры, полученные с помощью способа по настоящему изобретению, характеризуются среднечисловым молекулярным весом от 3000 до 9000 г/моль и коэффициентом полидисперсности (определяемым как соотношение средневесового и среднечислового молекулярного веса) не менее 5. Среднечисловой молекулярный вес и средневесовой молекулярный вес можно определить с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата). В качестве элюента применяют смесь 0,2 вес. % трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране (THF).

Во втором аспекте настоящее изобретение относится к сополимеру, содержащему один или более мономерных звеньев на основе алкилметакрилата и мономерных звеньев на основе малеинового ангидрида, полученному с помощью вышеописанного способа, и характеризующемуся тем, что среднечисловой молекулярный вес сополимера находится в диапазоне от 3000 до 9000 г/моль, где среднечисловой молекулярный вес определяется с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата). Сополимеры по настоящему изобретению характеризуются коэффициентом полидисперсности в диапазоне от 1 до 5, предпочтительно в диапазоне от 3 до 5, который определяют с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата). Также можно применять другие общеизвестные стандарты GPC, например поли(стирола).

Мономерные звенья на основе алкилметакрилата, входящие в состав сополимеров по настоящему изобретению, предпочтительно получают из группы вышеупомянутых алкилметакрилатов. В особенно предпочтительном варианте осуществления мономерные звенья на основе алкилметакрилата получают из группы, состоящей из линейного C₆метакрилата, линейного C₈метакрилата, линейного C₁₀метакрилата, разветвленного C₁₀алкилметакрилата, линейного C₁₂алкилметакрилата, линейного C₁₄алкилметакрилата, линейного C₁₆алкилметакрилата, линейного C₁₈алкилметакрилата и их смесей.

Способ по настоящему изобретению обеспечивает очень высокую степень превращения малеинового ангидрида, что означает, что в сополимер вводится почти весь малеиновый ангидрид, применяемый для синтеза сополимера. Малеиновый ангидрид характеризуется незначительной склонностью к гомополимеризации, и, следовательно, не образует последовательности из двух или более мономерных звеньев на основе малеинового ангидрида в сополимере. Следовательно, существует высокая

вероятность того, что последовательность из двух или более алкилметакрилатов будет прервана введением малеинового ангидрида. Если молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в смеси мономеров составляет 1:1, то способ по настоящему изобретению дает таким образом чередующийся сополимер, имеющий чередующуюся последовательность мономерных звеньев на основе акрилата и ангидрида. Если молярное соотношение больше, чем 1:1, то способ дает в результате статистический сополимер.

Следовательно, сополимер, полученный в соответствии со способом по настоящему изобретению, характеризуется низкой массовой долей алкилметакрилатов в последовательностях из двух или более последовательных мономерных звеньев относительно общего количества алкилметакрилатов в сополимере. Предпочтительно массовая доля алкилметакрилатов в последовательностях из двух или более последовательных мономерных звеньев относительно общего количества алкилметакрилатов в сополимере составляет ниже 10 вес. %, более предпочтительно ниже 5 вес. %, еще более предпочтительно ниже 2 вес. %, наиболее предпочтительно ниже 1 вес. %. В другом предпочтительном примере массовая доля алкилметакрилатов в последовательностях из трех или более последовательных мономерных звеньев относительно общего количества алкилметакрилатов в сополимере составляет ниже 10 вес. %, более предпочтительно ниже 5 вес. %, еще более предпочтительно ниже 2 вес. %, наиболее предпочтительно ниже 1 вес. %.

Примеры

Настоящее изобретение иллюстрируют следующие примеры. В этих примерах используются следующие сокращения:

25

30

35

40

45

	MIBK	метилизобутилкетон
5	LMA	лаурилметакрилат, содержащий смесь линейных C12-, C14- и C16-метакрилатов
10	LA	лаурилакрилат, содержащий смесь линейных C12-, C14- и C16-акрилатов
15	SMA	стеарилметакрилат, содержащий смесь линейных C14-, C16- и C18-метакрилатов
20	SA	стеарилакрилат, содержащий смесь линейных C14-, C16- и C18-акрилатов
25	BeMA	бегенилметакрилат, содержащий смесь C18-, C20- и C22-метакрилатов
30	BeA	бегенилакрилат, содержащий смесь C18-, C20- и C22-акрилатов
35	IDMA	изодецилметакрилат
40	DPMA	додецилпентадецилметакрилат, содержащий смесь разветвленных и линейных C12-, C13-, C14- и C15-метакрилатов
45	DPA	додецилпентадецилакрилат, содержащий смесь разветвленных и линейных C12-, C13-, C14- и C15-акрилатов
	MSA	малеиновый ангидрид

Пример 1

Несколько сополимеров алкилметакрилата и малеинового ангидрида получали с применением способа по настоящему изобретению и с применением различных алкилметакрилатов, а также различных молярных соотношений сомономеров, в

соответствии со следующей общей процедурой.

В реакционный сосуд добавляли растворитель (МІВК), часть алкилметакрилата, часть малеинового ангидрида и часть инициатора (трет-бутилперокси-2-этилгексаноата). Смесь нагревали до температуры 90°C с целью растворения реагентов. Первый добавочный раствор, содержащий остаток малеинового ангидрида, и дополнительную часть растворителя, причем без какого-либо инициатора, добавляли в реакционный сосуд в течение 3 часов. Второй добавочный раствор, содержащий остаток алкилметакрилата и часть инициатора свободнорадикальной полимеризации в метилизобутилкетоне добавляли в реакционный сосуд в течение 6 часов при перемешивании. Общее количество МІВК составляло 50 вес. % в пересчете на общую массу мономеров и растворителя, если не указано иное. Добавление первого и второго добавочных растворов начинали одновременно. Последнюю дополнительную дозу инициатора добавляли через 2 часа после полного добавления добавочных растворов. Смесь для сополимеризации перемешивали в течение ночи до остановки реакции.

Сополимер 1 получали из смеси мономеров, содержащей 51 вес. % LMA, 23 вес. % SMA и 26 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Исходный реакционный раствор содержал 11,1% алкилметакрилатов, 11,1% MSA, 53,8% МІВК. Количество применяемого инициатора составляло 1,12 вес. % в исходном реакционном растворе, 1,78 вес. % во втором добавочном растворе и 0,2 вес. % в растворе последней дополнительной дозы инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 2 получали из мономерной смеси, содержащей 56,9 вес. % SMA, 21,1 вес. % VeMA и 22 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Исходный реакционный раствор содержал 8,9% алкилметакрилатов, 11,1% MSA, 60,2% МІВК. Количество применяемого инициатора составляло 2 вес. % в исходном реакционном растворе, 3,2 вес. % во втором добавочном растворе и 0,2 вес. % в растворе последней дополнительной дозы инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 3 получали из смеси мономеров, содержащей 82 вес. % IDMA и 18 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Исходный реакционный раствор содержал 10,3 % алкилметакрилатов, 11,1% MSA, 66,6% МІВК. Количество применяемого инициатора составляло 2,3 вес. % в исходном реакционном растворе, 3,6 вес. % во втором добавочном растворе и 0,2 вес. % в растворе последней дополнительной дозы инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 4 получали из смеси мономеров, содержащей 22,1 вес. % LMA, 62,9 вес. % SMA и 15 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Исходный реакционный раствор содержал 11,1% алкилметакрилатов, 11,1% MSA, 73,5% МІВК. Количество применяемого инициатора составляло 2,5 вес. % в исходном реакционном растворе, 4 вес. % во втором добавочном растворе и 0,2 вес. % в растворе последней дополнительной дозы инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 5 получали из смеси мономеров, содержащей 70 вес. % LMA и 30 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Исходный реакционный раствор содержал 3,7% алкилметакрилатов, 3,7% MSA, 11,7% МІВК. Общее количество МІВК составляло 40 вес. % в пересчете на общую массу мономеров и растворителя. Количество применяемого инициатора составляло 0,1 вес. % в исходном реакционном растворе, 1,3 вес. % во втором добавочном растворе и 0,2 вес. % в растворе последней дополнительной дозы инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

Неочищенный продукт реакции, содержащий сополимеры алкилметакрилата и малеинового ангидрида, анализировали с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата) с целью определения

среднечислового молекулярного веса M_n и средневесового молекулярного веса M_w . В качестве элюента применяли смесь 0,2 вес. % трифторуксусной кислоты в тетрагидрофуране (THF). Для определения степени превращения малеинового ангидрида, остаточное количество малеинового ангидрида в неочищенном продукте реакции определяли с помощью жидкостной хроматографии высокого давления (HPLC). Остаточное количество алкилметакрилата также определяли с помощью HPLC. HPLC осуществляли с применением тетрагидрофурана в качестве растворителя и колонки Nucleosil 100-7 C18 (125×4,6 мм). Элюент представлял собой 0,06-5 М фосфатный буфер при pH 2.

В нижеследующей таблице 1 приведены данные касательно среднечислового молекулярного веса нескольких сополимеров (сополимеры №1-5) и остаточного содержания алкилметакрилата и малеинового ангидрида неочищенных продуктов реакции, полученных с применением различных молярных соотношений алкилметакрилатов и сомономеров в смеси мономеров.

Таблица 1

№	Композиция на основе алкил-метакрилата в пересчете на атомы С алкильной цепи	M _n [г/моль]	M _w [г/моль]	PDI	Остаточные алкил-метакрилаты [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Остаточный малеиновый ангидрид [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Выход реакции [%]	Молярное соотношение сомономеров (алкил-метакрилат : малеиновый ангидрид)
1	Линейный С12, С14, С16, С18	6100	17600	2,93	<0,05	0,25	99,4	1:1
2	Линейный С14, С16, С18, С20, С22	6010	15200	2,52	0,08	0,004	99,8	
3	Разветвленный С10	5770	14000	2,43	0,11	0,004	99,8	2:1
4	Линейный С12, С14, С16, С18	5560	15200	2,74	0,77	0,001	98,5	
5	Линейный С12, С14, С16	5430	19100	3,51	0,75	0,03	98,7	1:1

(*) общий вес реакционного раствора соответствует общему весу исходного реакционного раствора, двух добавочных растворов и раствора последней дозы инициатора

Как показано в таблице 1, заявленный способ для конкретного получения сополимеров малеинового ангидрида и алкилметакрилата обеспечивает превосходные степени превращения как мономеров на основе малеинового ангидрида, так и на основе алкилметакрилата. Действительно, остаточное количество малеинового ангидрида в соответствии с заявленным способом никогда не превышает 0,25 вес % и остаточное количество алкилметакрилата в соответствии с заявленным способом никогда не превышает 0,77 вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (см. таблицу 1 выше). Следовательно, композиции сополимеров, полученные с помощью заявленного способа, соответствуют композициям соответствующих мономеров в реакционной

смеси.

Кроме того, сополимеры, полученные в соответствии с заявленным способом, характеризуются требуемыми значениями среднечислового молекулярного веса (все менее 9000 г/моль) и достигаются превосходные показатели выхода, как минимум

5 98,5%.

Пример 2 (сравнительный пример)

Следующий пример иллюстрирует способ полимеризации в растворе в соответствии с EP 0636637 A2.

10 Раствор малеинового ангидрида в толуоле подавали в реакционный сосуд и нагревали до температуры реакции 80°C. Когда малеиновый ангидрид растворялся, в реакционный сосуд вводили инициатор радикальной полимеризации (AIBN) в толуоле. Раствор алкилметакрилата или алкилакрилата добавляли в реакционный сосуд в течение 4 часов.

15 С помощью этой общей процедуры воспроизводили примеры 1, 2 и 3 в EP 0636637 A2 с получением восьми различных сополимеров.

Сополимер 1 получали из 72,7 вес. % DPMA и 27,3 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 2 получали из 73,1 вес. % DPA и 26,9 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

20 Сополимер 3 получали из 73,7 вес. % DPMA и 26,3 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 4 получали из 76,1 вес. % SA и 23,9 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

25 Сополимер 5 получали из 76,9 вес. % SMA и 23,1 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 6 получали из 70 вес. % IDMA и 30 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 7 получали из 78,7 вес. % BeA и 26,3 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

30 Сополимер 8 получали из 78,2 вес. % BeMA и 21,8 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Полученные таким образом сополимеры анализировали с применением процедур, описанных выше для примера 1. Результаты показаны в нижеследующей таблице 2 (см. сополимеры № 1-8 в таблице 2 ниже).

35 Таблица 2

40

45

N	Композиция на основе алкил- (мет)акрилата в пересчете на атомы С алкильной цепи	Mn [г/моль]	Mw [г/моль]	PDI	Остаточные алкил- (мет)акрилаты [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Остаточный малеиновый ангидрид [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Выход реакции [%]	Молярное соотношение сомономеров (алкил- метакрилат: малеиновый ангидрид)
1	Линейный С12-, С13-, С14-, С15- метакрилат (пример 1)	17500	61700	3,53	0,22	3,22	85,5	1:1
2	Линейный С12-, С13-, С14-, С15- акрилат (пример 1)	11400	20300	1,79	4,20	5,36	60,3	
3	Линейный С12-, С13-, С14-, С15- метакрилат (пример 1)	26800	54100	2,02	1,09	4,29	78,2	
4	Линейный С14-, С16-, С18- акрилат (пример 1)	16600	28100	1,69	6,48	5,44	56,1	
5	Линейный С14-, С16-, С18- метакрилат (пример 1)	28100	61000	2,17	1,08	4,31	80,8	
6	Разветвленный С10-метакрилат (пример 2)	17800	64100	3,61	0,04	4,06	25,6	
7	Линейный С18-, С20-, С22- акрилат (пример 3)	45700	92000	2,01	0,01	4,08	89,2	
8	Линейный С18-, С20-, С22- метакрилат (пример 3)	18100	32500	1,80	3,07	5,04	78,2	

(*) общий вес реакционного раствора соответствует общему весу реакционной смеси (растворитель, мономеры, инициатор)

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что сополимеризация алкилметакрилата или алкилакрилата и малеинового ангидрида в соответствии со

способом, описанным в EP 0636637 A2, приводит к более высокому остаточному количеству малеинового ангидрида по сравнению со способом по настоящему изобретению. Действительно, в конкретном случае сополимеров малеинового ангидрида и алкилметакрилата остаточное количество малеинового ангидрида находится в диапазоне от 3,22 до 5,04 вес. % в пересчете на общий вес реакционного раствора, в соответствии со способом согласно EP 0636637 A2, тогда как остаточное количество малеинового ангидрида в соответствии с заявленным способом никогда не превышает 0,25 вес. % в пересчете на общий вес реакционного раствора (см. таблицу 1 выше). Таким образом, степень превращения малеинового ангидрида в соответствии с заявленным способом получения сополимеров малеинового ангидрида и алкилметакрилата значительно повышена по сравнению со степенями превращения, достигнутыми согласно способу, известному из уровня техники.

Кроме того, показатели общего выхода реакции из сравнительных примеров 1-8, воспроизведенных в соответствии со способом в EP 0636637 A2, являются низкими, со значениями в диапазоне от 25,6% до 89,2%, тогда как заявленный способ обеспечивает показатели выхода значительно выше 98% (см. таблицу 1).

Пример 3 (сравнительный пример)

В следующем сравнительном примере сополимеры метакрилата и малеинового ангидрида получали в условиях реакции согласно способу сополимеризации в растворе, раскрытом в патенте CN 1302031 C.

Смесь малеинового ангидрида в толуоле загружали в реакционный сосуд и нагревали до температуры реакции 60°C. Реакционную смесь продували газообразным азотом в течение 30 минут. Когда малеиновый ангидрид полностью растворялся, добавляли алкилметакрилат и реакция запускалась путем добавления инициатора радикальной полимеризации. Вместо AIBN применяли инициатор радикальной полимеризации 2,2'-азобис-(2-метилбутиронитрил) (AMBN). Оба инициатора представляют собой азосоединения, характеризующиеся сходным периодом полураспада.

Получали два разных сополимера (сополимеры №1 и №2 в таблице 3 ниже). Сополимер 1 получали из 53,3 вес. % LMA; 21,7 вес. % SMA и 26 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 2 получали из 56,9 вес. % SMA; 21,1 вес. % VeMA и 22 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Результаты представлены в нижеследующей таблице 3.

Таблица 3

35

40

45

№	Композиция на основе алкил-метакрилата в пересчете на атомы С алкильной цепи	Mn [г/моль]	Mw [г/моль]	PDI	Остаточные алкил-метакрилаты [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Остаточный малеиновый ангидрид [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Выход реакции [%]	Молярное соотношение мономеров (алкил-метакрилат : малеиновый ангидрид)
1	Линейный C12, C14, C16, C18	40200 0	72900 0	1,82	21,90	5,65	19,2	1:1
2	Линейный C12, C14, C16, C18	37000 0	79600 0	2,15	9,20	6,59	53,7	

(*) общий вес реакционного раствора соответствует общему весу реакционной смеси (растворитель, мономер, инициатор)

Результаты показывают, что способ полимеризации в соответствии с CN 1302031 С обеспечивает получение смесей продуктов, содержащих большие количества остаточных мономеров, относящихся как к алкилметакрилату, так и к малеиновому ангидриду, и, следовательно, с очень низкими показателями выхода 19,2% и 53,7%. Кроме того, полученные полимеры не характеризуются значениями среднечислового молекулярного веса в требуемом диапазоне от 3000 до 9000 г/моль. В отличие от этого, полученные сополимеры 1 и 2 из таблицы 3 характеризуются очень высоким среднечисловым молекулярным весом.

Сополимер №2 из таблицы 3 получали в соответствии с CN 1302031 С из точно такой же композиции мономеров, как и сополимер №2 из таблицы 1, который был синтезирован в соответствии с заявленным способом. В случае заявленного способа получали среднечисловой молекулярный вес 6010 г/моль по сравнению со среднечисловым молекулярным весом 370000 г/моль в случае способа в соответствии с CN 1302031 С. Кроме того, остаточные количества мономеров очень низки в случае сополимера 2, полученного в соответствии с заявленным способом, со значениями 0,08% остаточного алкилметакрилата и 0,004% малеинового ангидрида, тогда как в случае сополимера 2, полученного в соответствии со способом согласно CN 1302031 С, количества остаточных мономеров были высокими, со значениями 9,20% остаточного алкилметакрилата и 6,59% малеинового ангидрида. Это также отражено в показателях выхода: сополимер 2 из таблицы 1, полученный в соответствии с заявленным способом, получали с

показателем выхода 99,8%, тогда как сополимер 2 из таблицы 3, полученный в соответствии с CN 1302031°C, получали с показателем выхода 53,7%.

Пример 4 (сравнительный пример)

5 Следующий пример представляет собой способ полимеризации в растворе в соответствии с CN 1328392 C.

Раствор малеинового ангидрида в ксилоле нагревали до температуры реакции 140°C. Затем в течение 3 часов по каплям добавляли два отдельных раствора инициатора радикальной полимеризации в ксилоле и алкилметакрилата в ксилоле. Раствор алкилметакрилата также содержал н-додecilмеркаптан в качестве регулятора степени
10 полимеризации. Затем смесь непрерывно нагревали с обратным холодильником в течение 2-4 часов с целью получения сополимера алкилметакрилата и малеинового ангидрида. Полученную композицию на основе сополимера анализировали, как описано выше.

Получали шесть разных сополимеров (сополимеры №1-6 в таблице 4 ниже).
15 Сополимер 1 получали из 70 вес. % IDMA и 30 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 2 получали из 52,3 вес. % LMA, 21,7 вес. % SMA и 26 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 3 получали из 19,8 вес. % LMA, 56,2 вес. % SMA и 24 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 4 получали из 56,9 вес. % SMA; 21,1 вес. % BeMA и 22 вес. %
20 MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 5 получали из 85 вес. % IDMA и 15 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров. Сополимер 6 получали из 22,5 вес. % LMA, 64 вес. % SMA и 13,5 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Результаты представлены в нижеследующей таблице 4.

25 Таблица 4

30

35

40

45

№	Композиция на основе алкил-метакрилата в пересчете на атомы С алкильной цепи в среднем	Mn [г/моль]	Mw [г/моль]	PDI	Остаточные алкил-метакрилаты [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Остаточный малеиновый ангидрид [вес % в пересчете на общий вес реакционного раствора (*)]	Выход реакции [%]	Молярное соотношение сомономеров (алкил-метакрилат : малеиновый ангидрид)
1	Разветвленный С10	1450	2730	2,13	0,25	0,0001	99,4	1:1
2	Линейный С12, С14, С16, С18	1740	3440	1,98	0,80	0,0002	98,1	
3	Линейный С12, С14, С16, С18	2270	4950	2,18	1,10	0,0009	97,4	
4	Линейный С14, С16, С18, С20, С22	1990	3780	2,88	0,56	0,0002	98,7	2:1
5	Разветвленный С10	1620	3550	2,19	3,20	0,0001	92,5	
6	Линейный С12, С14, С16, С18	2000	5040	2,52	0,54	0,0002	98,7	

(*) общий вес реакционного раствора соответствует общему весу реакционной смеси (растворитель, мономеры, инициатор)

Как показывают эти результаты, способ в соответствии с CN 1328392 С обеспечивает превосходную скорость превращения малеинового ангидрида. Однако сополимеры не обладают требуемым среднечисловым молекулярным весом и содержат серу в связи с присутствием н-додецилмеркаптана в реакции полимеризации.

Сополимер №4 из таблицы 4 получали в соответствии с CN 1328392 С из точно такой же композиции мономеров, как и сополимер №2 из таблицы 1, который был синтезирован в соответствии с заявленным способом. В случае заявленного способа среднечисловой

молекулярный вес 6010 г/моль получали в сравнении со среднечисловым молекулярным весом 2000 г/моль в случае способа в соответствии с CN 1328392 C. Остаточные количества мономеров являются очень низкими в обоих случаях, со значениями 0,08 % остаточного алкилметакрилата и 0,004 % малеинового ангидрида в случае заявленного способа и 0,54% остаточного алкилметакрилата и 0,0002% малеинового ангидрида в случае способа в соответствии с CN 1328392 C. Сополимеры, полученные с помощью способа в соответствии с CN 1328392 C, не являются не содержащими серы сополимерами.

Однако условия реакции в соответствии с CN 1328392 C не позволяют контролировать среднечисловой молекулярный вес сополимера с получением сополимеров с требуемым диапазоном среднечислового молекулярного веса, с сохранением при этом высокой степени превращения малеинового ангидрида в сополимер. Полученные сополимеры также не содержат серы.

Пример 5 (сравнительный пример)

Следующий пример представляет собой способ полимеризации в растворе в соответствии с US 5178641 A.

В соответствии со способом, раскрытым в US 5178641 A, раствор алкилакрилата и малеинового ангидрида в растворителе сольвент-нафта 150 нагревали при перемешивании до температуры реакции в потоке азота. После достижения целевой температуры реакции раствор инициатора радикальной полимеризации непрерывно добавляли в реакционную смесь в течение четырех часов. Затем добавляли еще одну часть инициатора радикальной полимеризации и реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа.

Пять разных сополимеров получали в соответствии с вышеописанным способом согласно US 5178641 A с применением соответственно алкилметакрилата или алкилакрилата вместе с малеиновым ангидридом (сополимеры №1-5 в таблице 5 ниже).

Сополимеры № 1-5 получали с применением условий реакции из примера 1 в US 5178641 A, с использованием температуры реакции 80°C и AIBN в качестве инициатора.

Сополимер 1 получали из 72,7 вес. % LA и 27,3 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 2 получали из 71,6 вес. % LMA и 28,4 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 3 получали из 86,3 вес. % LA и 13,7 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 4 получали из 87,1 вес. % LMA и 12,9 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Сополимер 5 получали из 89,0 вес. % SA и 11,0 вес. % MSA в пересчете на общее количество мономеров.

Результаты приведены в таблице 5 (см. сополимеры № 1-5 в таблице 5 ниже).

Таблица 5

№	Композиция на основе алкил- (мет)акрилата в пересчете на атомы С алкильной цепи в среднем	Mn [г/моль]	Mw [г/моль]	PDI	Остаточные алкил- (мет)акрилаты [вес % в пересчете на общий вес реакционног о раствора (*)]	Остаточны й малеиновы й ангидрид [вес % в пересчете на общий вес реакционно го раствора (*)]	Выход реакци и [%]	Молярное соотношен ие сомономер ов (алкил- метакрилат а:малеинов ого ангидрида)
1	Линейный C12-, C14- акрилат	21300	71700	3,37	0,02	6,84	84,0	1:1
2	Линейный C12-, C14- метакрилат	8370	17400	2,08	0,58	6,97	82,1	
3	Линейный C12-, C14- акрилат	21700	55100	2,54	2,20	2,73	90,1	2,5:1
4	Линейный C12-, C14- метакрилат	64400	324000	5,04	0,01	1,47	97,1	
5	Линейный C14-, C16-, C18- акрилат	25900	84800	3,28	1,74	1,57	94,2	

(*) общий вес реакционного раствора соответствует общему весу реакционной смеси (растворитель, мономеры, инициатор)

Результаты показывают, что все сополимеры, полученные в соответствии со способом согласно US 5178641 А, не содержат все количество каждого мономера, применяемого в реакционной смеси. Например, в случае эквимольных мономерных соотношений между алкилакрилатом или алкилметакрилатом по сравнению с малеиновым ангидридом, представленным в сополимерах 1 и 2, в смеси продуктов остается очень большое количество остаточного малеинового ангидрида, а следовательно показатель выхода при использовании способа полимеризации в соответствии с US 5178641 А является низким.

Кроме того, принимая во внимание, с одной стороны, степень превращения малеинового ангидрида, а с другой стороны, остаточное количество алкилакрилата или алкилметакрилата (0,02 и 0,58 вес % для сополимеров 1 и 2 соответственно), может получиться, что состав полимера, полученного с помощью способа, описанного в US 5178641 А, полностью отличается от сополимеров, полученных с помощью заявленного способа. Действительно, мономеры на основе алкилметакрилата почти полностью реагируют в ходе реакции полимеризации, тогда как мономеры на основе второго малеинового ангидрида реагируют лишь частично (что показано по остаточному количеству малеинового ангидрида в конце реакции). Следовательно, сополимеры, полученные с помощью способа, описанного в US 5178641 А, не содержат эквимольную композицию обоих повторяющихся звеньев, малеинового ангидрида по сравнению с алкилакрилатом или алкилметакрилатом, тогда как сополимеры, полученные с помощью заявленного способа, содержат ее.

Кроме того, показатели выхода, полученные с помощью способа согласно US 5178641 А, ниже, чем показатели выхода, полученные с помощью заявленного способа.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения не содержащего серы сополимера, содержащего мономерные звенья на основе алкилметакрилата и мономерные звенья на основе малеинового ангидрида, посредством полимеризации в растворе одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в растворителе в присутствии инициатора радикальной полимеризации, при этом указанный способ включает стадии:

а) получения исходного реакционного раствора, содержащего один или более алкилметакрилатов, часть малеинового ангидрида, часть инициатора и часть растворителя;

б) добавления первого добавочного раствора, содержащего дополнительную часть малеинового ангидрида и дополнительную часть растворителя, к исходному реакционному раствору, причем без какого-либо инициатора,

в) добавления второго добавочного раствора, содержащего дополнительную часть одного или более алкилметакрилатов и часть инициатора радикальной полимеризации, к исходному реакционному раствору, и

г) добавления последней части инициатора после того, как добавление добавочных растворов завершено,

где добавления как первого, так и второго добавочных растворов начинают одновременно и продолжительность добавлений первого и второго добавочных растворов регулируют таким образом, что добавление первого добавочного раствора завершается быстрее, чем добавление второго добавочного раствора, и

где не содержащий серы сополимер характеризуется среднечисловым молекулярным весом от 3000 до 9000 г/моль, представляющим собой среднечисловой молекулярный вес, определенный с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и коэффициентом полидисперсности в диапазоне от 1 до 5, представляющим собой коэффициент полидисперсности, определенный с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и

где молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в не содержащем серы сополимере находится в диапазоне от 10:1 до 1:1 в пересчете на общие молярные количества одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида, применяемых для получения не содержащего серы сополимера.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что первый и второй добавочные растворы добавляют в течение от 30 минут до 12 часов.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что первый добавочный раствор добавляют к исходному реакционному раствору в течение от 2 до 4 часов и второй добавочный раствор добавляют к исходному раствору в течение от 5 до 7 часов.

4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что первый добавочный раствор добавляют к исходному реакционному раствору в течение от 2,5 до 3,5 часов и второй добавочный раствор добавляют к исходному раствору в течение от 5,5 до 6,5 часов.

5. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что часть одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе составляет от 5 до 25 вес.% в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов.

6. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что часть одного или более алкилметакрилатов во втором добавочном растворе составляет от 75 до 95 вес.% в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов.

7. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что сумма частей одного или более алкилметакрилатов в исходном реакционном растворе и во втором добавочном растворе составляет 100 вес.% в пересчете на общее количество одного или более алкилметакрилатов.

8. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что часть малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе составляет от 5 до 25 вес.% малеинового ангидрида в пересчете на общее количество малеинового ангидрида.

9. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что часть малеинового ангидрида в первом добавочном растворе составляет от 75 до 95 вес.% малеинового ангидрида в пересчете на общее количество малеинового ангидрида.

10. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что сумма частей малеинового ангидрида в исходном реакционном растворе и в первом добавочном растворе составляет 100 вес.% в пересчете на общее количество малеинового ангидрида.

11. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что общее количество одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида находится в диапазоне от 10 до 60 вес.% относительно общего веса всего исходного реакционного раствора и первого добавочного раствора и второго добавочного раствора.

12. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что по меньшей мере 80 мол.% одного или более алкилметакрилатов выбраны из группы C₆-C₂₂алкилметакрилатов или их смеси.

13. Способ по п. 1 или 2, где весь растворитель или его часть выбраны из группы, состоящей из метилэтилкетона, изобутилметилкетона, анизола, н-бутанола, диметилформамида, диметилсульфоксида, бензола (петролейного эфира), ацетона, 1-гексена, этанола, ортоксилола и их смесей.

14. Способ по п. 1 или 2, где каждый из исходного реакционного раствора, второго добавочного раствора и последней дозы инициатора содержит по меньшей мере 0,05 вес.% инициатора в пересчете на общее количество мономеров.

15. Не содержащий серы сополимер для улучшения текучести для углеводородных масел, полученный с помощью способа по любому из пп. 1-13, отличающийся тем, что среднечисловой молекулярный вес сополимера находится в диапазоне от 3000 до 9000 г/моль, где среднечисловой молекулярный вес определен с помощью гель-проникающей хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и коэффициент полидисперсности сополимера находится в диапазоне от 1 до 5, где коэффициент полидисперсности определен с помощью гель-проникающей

хроматографии относительно стандартов на основе поли(метилметакрилата), и молярное соотношение одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в полученном сополимере находится в диапазоне от 10:1 до 1:1 в пересчете на общие молярные количества одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида, применяемых для получения не содержащего серы сополимера.

16. Не содержащий серы сополимер по п. 15, отличающийся тем, что не содержащий серы сополимер содержит эквимолярные количества одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида в пересчете на общие молярные количества одного или более алкилметакрилатов и малеинового ангидрида, применяемых для получения не содержащего серы сополимера.

15

20

25

30

35

40

45