

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145 571

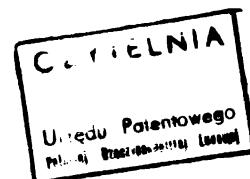
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 11 30 /P. 256555/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 08 10

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30



Int. Cl.⁴ C08F 222/06

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Bronisław Kałędkowski, Marian Gryta, Jerzy Majchrzak, Mieczysław Zawadzki, Daniel Maksymiec, Jan Jach, Kazimierz Ratajczak, Maria Kurcaba, Zdzisław Mental, Stefan Dudek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA SOLI KOPOLIMERÓW MALEINOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodnych roztworów soli kopolimerów maleinowo-styrenowych oraz maleinowo-styrenowo-akrylowych, stanowiących ważny składnik wielu środków pomocniczych stosowanych w górnictwie, włókiennictwie i innych przemysłach.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania wodnych roztworów soli kopolimerów maleinowych polegają na kopolimeryzacji bezwodnika maleinowego z wybranymi monomerami winylowymi w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym. Powstały produkt poddaje się działaniu wodnych roztworów alkali i następnie oddestylowuje rozpuszczalnik w postaci azeotropu. Sposób taki znany jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 286 062.

Końcowa operacja oddestylowania rozpuszczalnika jest uciążliwa i musi być prowadzona bardzo ostrożnie z uwagi na silne pienienie się roztworu soli kopolimeru. Całkowite wydestylowanie rozpuszczalnika z roztworów o wysokiej lepkości, wykazujących właściwości pienne, jest praktycznie niemożliwe i uzyskany w ten sposób produkt zawiera znaczne jego ilości, co eliminuje sole kopolimeru z wielu zastosowań.

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 343 278 przedstawiono sposób otrzymywania soli sodowych kopolimerów maleinowych polegający na mieszaniu drobno sproszkowanego kopolimeru z węglanami sodu oraz niewielkimi ilościami wody. Reakcja ta, prowadzona w fazie stałej, wymaga wielogodzinnego "ucierania" mieszaniny w temperaturze 30°C. W omawianym opisie nie podano sposobu wytwarzania sproszkowanego kopolimeru pozbawionego rozpuszczalnika.

Podobny proces, w którym dla uzyskania wodnych roztworów soli metali alkalicznych stosuje się sproszkowany, pozbawiony rozpuszczalnika kopolimer, znany jest z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1 301 570. W procesie tym stosuje się dodatek niewielkich

ilości alkoholi wielowodorotlenowych lub związków epoksydowych, rzędu 0,01-5% wagowych w stosunku do masy kopolimeru. Związki te powodują częściowe usieciowanie produktu i w związku z tym proces nie pozwala na uzyskanie kopolimerów liniowych, wymaganych dla większości zastosowań.

Znacznie lepsze wyniki w zakresie otrzymywania kopolimerów maleinowych pozbawionych rozpuszczalnika uzyskuje się stosując procedurę przedstawioną w opisie patentowym PRL nr 134 882. W metodzie tej kopolimeryzację monomerów prowadzi się w roztworze lub zawieszynie w nie mieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych. Powstałą mieszaninę polimeryzacyjną traktuje się wodnymi roztworami kwasów mineralnych takich jak kwas siarkowy lub ortofosforowy oraz środków antyzbrylających. Dzięki obecności kwasów mieszanina taka zachowuje niską lepkość, w związku z czym całkowite oddestylowanie rozpuszczalnika nie sprawia trudności. Jednakże w końcowym etapie tego procesu występuje niekorzystne zjawisko aglomeracji cząstek kopolimeru w większe grudki. Wprawdzie kopolimer dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, ale dla otrzymania roztworów wodnych soli kopolimerów konieczne jest rozpuszczenie suchego, dobrze rozdrobionego proszku kopolimeru w roztworach alkaliów. Wtedy to duże aglomeraty cząstek, powstające w końcowej fazie destylacji rozpuszczalnika wymagają, do całkowitego rozpuszczenia, nadmiaru ługu. Otrzymane w ten sposób roztwory soli kopolimeru mają wysokie pH i nie nadają się do wielu zastosowań.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że proces otrzymywania soli kopolimerów maleinowych można znacznie uprościć uzyskując wodne ich roztwory pozbawione rozpuszczalnika i dodatkowo o dowolnym stopniu zobojętnienia zasadą. Etap odpędzania rozpuszczalnika przeprowadza się wtedy sposobem ciągłym, a uzyskaną wodną zawiesinę silnie zdyspergowanego kopolimeru podaje zobojętnieniu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że kopolimeryzację monomerów prowadzi się w niepolarnych, nie mieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych, w obecności inicjatorów nadtlenkowych, w podwyższonej temperaturze. Otrzymaną zawiesinę kopolimeru bezwodnika maleinowego w rozpuszczalniku organicznym wkrapla się w sposób ciągły do wodnego roztworu kwasu siarkowego lub ortofosforowego o stężeniu 0,5-5% wagowych i temperaturze 60-95°C. Oddestylowuje się jednocześnie, w sposób ciągły, azeotropowo rozpuszczalnik organiczny. Pozbawioną rozpuszczalnika i zagęszczoną wodną zawiesinę kopolimeru neutralizuje się zasadami do założonego pH. Tak otrzymane sole stosuje się w postaci stężonych roztworów wodnych.

Taki sposób pozwala na szybkie i dogłębne wydestylowanie rozpuszczalnika. Dotychczasowy wielogodzinny ten proces skrócony zostaje do kilkudziesięciu minut.

Czynnikiem limitującym czas jego trwania jest możliwość dostarczania ciepła. W praktyce, przy stosowaniu aparatów typu mieszalników ogrzewanych płaszczowo, możliwe jest stosowanie obciążeń w granicach 0,5 do 2,0 dm³ mieszaniny polimeryzacyjnej na 1 dm³ roztworu kwasu w ciągu 1 godziny. Przy większych obciążeniach, ilość dostarczanego ciepła staje się niewystarczająca dla natychmiastowego odparowania rozpuszczalnika. Obecność większych ilości rozpuszczalnika powoduje łączenie się zdyspergowanego kopolimeru w większe aglomeraty, zatrzymujące w swojej objętości cząsteczki rozpuszczalnika, trudnego potem do usunięcia. Rozpuszczalnik organiczny, taki jak benzen czy czterochlorek węgla, znajdujący się w gotowym produkcie, ogranicza lub całkowicie eliminuje zastosowanie tego produktu.

Skuteczność całkowitego usunięcia rozpuszczalnika organicznego związana jest z przyjętym, ciągłym sposobem oddestylowywania rozpuszczalnika z mieszaniny polimeryzacyjnej wkraplanej w sposób ciągły do roztworu kwasu. Rozpuszczalnik organiczny zostaje, w temperaturze prowadzenia procesu przejścia kopolimeru z fazy organicznej do nieorganicznej, szybko oddestylowany w postaci azeotropu rozpuszczalnik-woda.

Jednocześnie wysokie stężenie jonów hydrokseniowych w roztworze kwasu siarkowego lub ortofosforowego ułatwia penetrację wody do wnętrza cząstek kopolimeru. Umożliwia to tworzenie się azeotropu z zaokludowanymi w kopolimerze resztkami rozpuszczalnika i w następstwie powoduje łatwe usunięcie go z nad wodnej dyspersji.

Dodatkową zaletą tak prowadzonego procesu jest możliwość wykorzystywania oddestylowanego azeotropu w następnej syntezie. Po rozdzielaniu, warstwa wodna służy do sporządzania roztworu kwasu a rozpuszczalnik jest ponownie środowiskiem kopolimeryzacji bezwodnika maleinowego z odpowiednimi monomerami. Eliminuje się tą drogą odpady tak uciążliwe do zagospodarowania.

Uzyskanie, w wyniku ciągłego oddestylowywania rozpuszczalnika, kopolimeru w postaci bardzo silnie rozdrobnionej, umożliwia nie tylko szybkie przeprowadzenie produktu w postać soli, ale co jest szczególnie ważne - zabezpiecza przed przealkalizowaniem roztworu podczas neutralizacji. Umożliwia to uzyskanie produktu o założonym pH. Warunek ten był trudny do spełnienia w znanych rozwiązaniach. Duże aglomeraty cząstek wymagały, do całkowitego ich rozpuszczania, stosowania nadmiaru ługu, co w efekcie prowadziło do otrzymywania roztworów o wysokich pH. Kolejną zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość uzyskania produktu o wysokiej zawartości suchej substancji. Niska lepkość roztworu umożliwia bowiem odparowanie również części wody po zakończeniu destylacji rozpuszczalnika. Możliwości takich nie dawały dotychczasowe metody, ponieważ, z uwagi na wysoką lepkość zawiesiny kopolimeru, nawet całkowite odparowanie rozpuszczalnika nie było możliwe.

P r z y k ł a d I. Do szklanego reaktora o pojemności 1 dm^3 , wprowadzono 330 g benzenu, 30,5 g styrenu, 30,5 g bezwodnika maleinowego, 7 g akryloamidu oraz 0,66 g nadtlenku benzoilu i utrzymywano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez 2 godziny, aż do pełnego przereagowania monomerów. Zawiesinę kopolimeru wkraplano z szybkością 2 dm^3 zawiesiny na 1 dm^3 roztworu kwasu na godzinę do mieszalnika o pojemności $1,5 \text{ dm}^3$, zawierającego 315 g 5% roztworu H_3PO_4 , utrzymywanego w temperaturze $85-95^\circ\text{C}$. W trakcie wkraplania zawiesiny odbierano poprzez chłodnicę odparowujący rozpuszczalnik w postaci azeotropu benzen-woda. Po wprowadzeniu całej ilości zawiesiny, produkt utrzymywano jeszcze przez 15 minut w temperaturze około 90°C pod niewielką próżnią, nie przerywając mieszania. Następnie uzyskaną, wodną zawiesinę kopolimeru zobojętniono przy użyciu 59 g 40% NaOH, w czasie 15 minut. W trakcie neutralizacji nie występowały trudności związane ze wzrostem lepkości i oklejaniem mieszadła.

Uzyskany produkt charakteryzował się lepkością ok. 1 Pa.s, zawartością suchej substancji 22,5% wagowych oraz $\text{pH}=7,2$ i nie zawierał benzenu.

P r z y k ł a d p o r ó w n a w c z y A. W warunkach analogicznych jak w przykładzie I przeprowadzono doświadczenie nie stosując jednak kwasu fosforowego. W trakcie neutralizacji nastąpił wzrost lepkości, uniemożliwiający dalsze mieszanie, powodujący konieczność rozcieńczenia produktu wodą destylowaną. W rezultacie zawartość suchej substancji w uzyskanym roztworze obniżyła się do 14% wagowych.

P r z y k ł a d p o r ó w n a w c z y B. Do 400 g zawiesiny polimeru w benzenie, o zawartości 18% wagowych suchej substancji, otrzymanej jak w przykładzie I, dodano 316 g 5% H_3PO_4 , zawierającego 2 g gaczu parafinowego i oddestylowano rozpuszczalnik. Po ochłodzeniu, do uzyskanej wodnej zawiesiny, zawierającej dość duże grudki kopolimeru, wprowadzono 60 g 40% NaOH. Produkt zestalił się, tworząc zwartą elastyczną masę. W wyniku długotrwałego ogrzewania i stopniowego rozcieńczania wodą, uzyskano roztwór soli sodowej o zawartości suchej substancji równej 11% wagowych.

P r z y k ł a d II. 500 g 25% zawiesiny terpolimeru, otrzymanej przez kopolimeryzację bezwodnika maleinowego, styrenu i akrylanu butylu w obecności 0,01% wagowych nadtlenku benzoilu w roztworze benzenu, wkraplano z szybkością $0,1 \text{ dm}^3$ zawiesiny na 1 dm^3 roztworu kwasu na godzinę do 500 g 2% roztworu H_2SO_4 , utrzymywanego w temperaturze $85-90^\circ\text{C}$. Produkt, w postaci drobnej zawiesiny, traktowano wodnym roztworem amoniaku,

uzyskując wodny roztwór soli amonowej terpolimeru o lepkości ok. 0,18 Pa.s, zawartości suchej substancji równej 19,28 i pH=8,25. Proces destylacji i neutralizacji przebiegał bez zakłóceń. Produkt nie zawierał benzenu.

P r z y k ł a d III. Analogicznie jak w przykładzie II przeprowadzono doświadczenie, w którym zawieszinę terpolimeru wkraplano do roztworu H_3PO_4 o stężeniu równym 0,5% wagowych. Po rozpuszczeniu zawiesziny w wodzie amoniakalnej uzyskano roztwór soli amonowej o lepkości 0,19 Pa.s, zawartości suchej substancji równej 18,22% i pH=8,35. Procesy destylacji i neutralizacji przebiegały bez zakłóceń. Produkt nie zawierał benzenu.

P r z y k ł a d IV. Do szklanego reaktora o pojemności $0,5 dm^3$ wprowadzono 270 g czterochloru węgla, 15 g styrenu i 15 g bezwodnika maleinowego oraz 1,5 g nadtlenku benzoilu w trzech porcjach /tj. łącznie 0,5% wagowych/ i prowadzono kopolimeryzację w temperaturze 60-80°C przez 3 godziny, do pełnego przereagowania monomerów. Zawieszinę kopolimeru wkraplano z szybkością $1,05 dm^3$ zawiesziny na $1 dm^3$ roztworu kwasu na godzinę do 160 g 2% roztworu H_3PO_4 utrzymywanego w temperaturze 60-90°C. Produkt zobojętniono przy pomocy 45% roztworu KOH. W trakcie zobojętniania nie obserwowano wzrostu lepkości roztworu i oklejania mieszadła. Uzyskano produkt o lepkości ok. 0,55 Pa.s, zawartości suchej substancji 16,2% i pH=7,1. Produkt nie zawierał czterochloru węgla.

P r z y k ł a d V. Do szklanego reaktora o pojemności $1 dm^3$ wprowadzono 440 g toluenu, 24,4 g styrenu i 24,4 g bezwodnika maleinowego /tj. 10% monomerów/ oraz 2,4 g nadtlenku benzoilu w 2 porcjach i prowadzono kopolimeryzację w temperaturze 90-92°C przez 2 godziny do pełnego przereagowania monomerów. Zawieszinę kopolimeru skroplono z szybkością $1,1 dm^3$ zawiesziny na $1 dm^3$ roztworu kwasu na godzinę do 390 g 2% roztworu H_3PO_4 utrzymywanego w temperaturze 90-95°C.

Uzyskaną zawieszinę kopolimeru zobojętniono przy pomocy 40 g 45% NaOH. W trakcie neutralizacji nie obserwowano wzrostu lepkości roztworu i oklejania się mieszadła. Uzyskano produkt o lepkości 0,15 Pa.s i zawartości suchej substancji 16,0% wagowych i pH 7,1. Produkt nie zawierał toluenu.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania soli kopolimerów bezwodnika maleinowego z innymi monomerami winylowymi w postaci wodnych roztworów, polegający na kopolimeryzacji w niepolarnych, nie mieszających się z wodą rozpuszczalnikach organicznych, przy stężeniu monomerów 10-25% wagowych, w obecności inicjatorów nadtlenkowych, użytych w stężeniu 0,01-0,5% wagowych, w podwyższonej temperaturze, przeprowadzeniu kopolimeru do wodnego roztworu kwasu nieorganicznego i oddzieleniu rozpuszczalnika, z n a m i e n n y t y m, że zawieszinę kopolimeru bezwodnika maleinowego w rozpuszczalniku organicznym wkrapla się w sposób ciągły do wodnego roztworu kwasu siarkowego lub ortofosforowego o stężeniu 0,5-5% wagowych i temperaturze 60-95°C, oddestylowując jednocześnie w sposób ciągły azeotropowo rozpuszczalnik organiczny, a następnie uzyskaną w ten sposób wodną zawieszinę kopolimeru neutralizuje się zasadami w celu otrzymania soli.