



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono 18.05.76 (P. 189704)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C08F 22/06

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Jerzy Wasilewski, Andrzej
Jakubowicz, Tadeusz Wojtowicz, Adam Jakubik,
Henryk Maciejewski, Genowefa Chmura

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych typu polielektrolitów, zawierających wolne grupy karboksylowe oraz łańcuchy polioksyetylenowe, poprzez przeróbkę międzyfrakcji i odpadów produkcyjnych, otrzymywanych w procesach utleniania propylenu do akroleiny i kwasu akrylowego.

Polielektrolity, to znaczy rozpuszczalne w wodzie polimery, zawierające grupy funkcyjne, zdolne do jonizacji w środowisku wodnym, posiadają szerokie zastosowanie techniczne. Wykorzystywane są między innymi jako środki wiążące, środki zagęszczające, preparaty do uzdatniania wody, usuwania kamienia kotłowego i w wielu innych dziedzinach. Otrzymuje się je zazwyczaj przez polimeryzację monomerów, takich jak kwas akrylowy, tlenek etylenu lub inne, przy czym wymienione surowce stosuje się najczęściej w postaci produktów handlowych o wysokim stopniu czystości. Znane są polielektrolity otrzymywane na bazie kwasu akrylowego i kwasu maleinowego.

Polielektrolity oparte na polimerach i kopolimerach kwasu akrylowego oraz bezwodnika maleinowego posiadają jednak ograniczoną stabilność w czasie, wynikającą z reakcji sieciowania, polegającej na wzajemnej reakcji grup karboksylowych. Produkty usieciowane posiadają zmniejszoną rozpuszczalność w wodzie, co uniemożliwia zastosowanie ich zgodnie z przeznaczeniem. Zjawisko to występuje jeszcze dobitniej w przypadku polimerów o bardzo wysokich ciężarach cząsteczkowych, a więc wysokiej lepkości, które nawet bezpośrednio po syntezie są trudno rozpuszczalne w wodzie. Usieciowanie takich polimerów, występujące

2

zwłaszcza w podwyższonych temperaturach, względnie w temperaturze pokojowej w czasie przechowywania, prowadzi do otrzymania nieużytecznych produktów, których nie udaje się już rozpuścić w wodzie.

5 Istota wynalazku polega na tym, że mieszaninę stanowiącą wodny roztwór kwasu akrylowego ewentualnie w postaci odpadów i międzyfrakcji z procesów utleniania propylenu i wydzielania kwasu akrylowego, zawierającą 5-30% wag kwasu akrylowego, do 10% wag, nierozpuszczalnych w wodzie polimerów oraz sumarycznie 0-10% wag, innych związków, takich jak kwas octowy, kwas propionowy, akroleina i jej polimery oraz inne aldehydy i związki spełniające rolę inhibitorów polimeryzacji, poddaje się w temperaturze 20-100, korzystnie w temperaturze 80-100°C, 10 reakcji z wodą utlenioną w obecności 10-50% molowych bezwodnika i/lub kwasu maleinowego w stosunku do zawartego w mieszaninie reakcyjnej monomerycznego kwasu akrylowego i w obecności 10-50% molowych glikolu polietylenowego w stosunku do wprowadzonego bezwodnika i/lub kwasu maleinowego. Frakcje odpadowe zawierające 15 powyżej 30% wag kwasu akrylowego rozcieńcza się wstępnie wodą lub inną frakcją zawierającą poniżej 5% kwasu akrylowego, do zawartości 5-30% kwasu akrylowego.

Nieoczekiwanie bowiem stwierdzono, że polimeryzacja 25 kwasu akrylowego i bezwodnika maleinowego, prowadzona w obecności glikolu polietylenowego, daje produkty całkowicie stabilne w czasie, doskonale rozpuszczalne w wodzie nawet w przypadku bardzo wysokich ciężarów cząsteczkowych. Co więcej pozwala to na wykorzystanie polimerów 30 nierozpuszczalnych w wodzie, a więc wszelkich odpadów

wych produktów uzyskiwanych w procesach katalitycznego utleniania propylenu.

Wprowadzenie do polielektrolitu karboksylowego długiego łańcucha polioksyetylenowego, prowadzi do efektu „ekranowania” i „odpychania” łańcuchów polikwasów, co w efekcie utrudnia wzajemną reakcję grup karboksylowych a więc i sieciowanie.

Sposobem według wynalazku odpady produkcyjne z procesów katalitycznego utleniania propylenu, zawierające między innymi nierozpuszczalne w wodzie usieciowane polimery kwasu akrylowego mogą być przerobione do użytecznych produktów, to znaczy rozpuszczalnych w wodzie wielofunkcyjnych polimerów o dużej lepkości przez poddanie ich reakcji z wodą utlenioną w obecności bezwodnika i/lub kwasu maleinowego oraz glikolu polietylenowego.

W wyniku reakcji z wodą utlenioną zawarte w mieszaninie związki redukujące, jak aldehydy i stabilizatory ulegają utlenieniu, a obecne w odpadach stałe organiczne produkty rozpuszczają się. Równocześnie następuje polimeryzacja i kopolimeryzacja zawartych w mieszaninie monomerów winylowych co prowadzi w efekcie do uzyskania stabilnych roztworów wielofunkcyjnych polimerów i kopolimerów, o konsystencji od lepkich cieczy do stałych żeli, przydatnych dla różnorodnych zastosowań technicznych, na przykład dla oczyszczania wód obiegowych, stabilizacji gruntów, wiązania materiałów sypkich i innych.

Jako surowiec dla otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie stabilnych polimerów, w sposobie według wynalazku stosować można różnego typu odpady i międzyfrakcje, jak na przykład ciekłe lub półstałe pozostałości z kolumny odpędowej, zestalające się na zimno pozostałości z wyparek filmowych i kolumn destylacyjnych, stałe, częściowo skoksowane polimery, otrzymywane przy czyszczeniu aparatów, przedgony z kolumny destylacyjnego wydzielenia kwasu octowego, pozostałość z kolumny rozdzielczej wytwórni akroleiny i inne. Ilości doprowadzanej do reakcji wody utlenionej, bezwodnika lub kwasu maleinowego oraz glikolu polietylenowego, zależne są od pochodzenia i stopnia zanieczyszczenia przerabianych odpadów oraz od przeznaczenia końcowego produktu. I tak w przypadku pozostałości destylacyjnej z wyparki filmowej, zawierającej duże ilości półstałych polimerów kwasu akrylowego, ilość glikolu polietylenowego niezbędna dla ich rozpuszczenia musi być znacznie większa, niż w przypadku przedgonu z kolumny do wydzielenia kwasu octowego, zawierającego nieznaczne ilości polimeru. Podobnie zużycie wody utlenionej jest znacznie większe w przypadku zastosowania wszelkich pozostałości kubowych, zawierających większe ilości inhibitorów i polimerów akroleiny, niż w przypadku przedgonów, praktycznie pozbawionych tych zanieczyszczeń. Ilość dodanego bezwodnika lub kwasu maleinowego w każdym przypadku zależna jest od założonej lepkości końcowego produktu. Przy bardzo dużych ilościach bezwodnika maleinowego uzyskuje się produkty o konsystencji bardzo lepkich cieczy lub stałych żeli.

W związku z różnorodnością składów i różnym pochodzeniem przerabianych odpadów, mechanizm reakcji przebiegających w procesie według wynalazku jest bardzo złożony i trudny do interpretacji. Niewątpliwie dodatek silnego utleniacza, jakim jest woda utleniona, powoduje utworzenie w reakcji z substancjami redukującymi, zawartymi w przerabianych roztworach lub zawiesinach, takich jak np. hydrochinon lub akroleina, doskonałych inicjatorów redo-

ksowych, zdolnych do polimeryzacji i kopolimeryzacji zawartych w surowcu monomerów winylowych.

Z drugiej zaś strony zawarte w wyjściowej mieszaninie wielkdrobinowe związki i polimery stanowią klasyczne podłoże dla szczepionej polimeryzacji i wobec faktu stopniowego rozpuszczania stałych zawiesin w czasie procesu, takie reakcje niewątpliwie również mają miejsce.

Stwierdzono także, że obok opisanych wyżej procesów występują reakcje utleniania grup aldehydowych, oraz estyfikacji wolnych grup hydroksylowych wprowadzonego glikolu polietylenowego. Rozpuszczanie zawartych w odpadach stałych wielkdrobinowych związków polega zarówno na ich częściowej destrukcji i hydrolizie w czasie ogrzewania w wodzie w warunkach reakcji, jak też na przyłączeniu doskonale rozpuszczalnych w wodzie niższych polimerów i kopolimerów kwasu akrylowego oraz glikolu polietylenowego.

W wyniku opisanych wyżej reakcji, zawarte w wyjściowych odpadach produkcyjnych związki redukujące, jak aldehydy i inne związki inhibitujące proces polimeryzacji ulegają utlenieniu, a stałe organiczne zanieczyszczenia rozpuszczają się w mieszaninie reakcyjnej. Równocześnie przebiegają reakcje polimeryzacji i kopolimeryzacji zawartych w mieszaninie monomerów winylowych, co prowadzi w efekcie do uzyskania stabilnych, rozpuszczalnych w wodzie roztworów wielofunkcyjnych polimerów i kopolimerów, o konsystencji od lepkich cieczy do stałych żeli, przydatnych dla różnorodnych zastosowań technicznych, np. dla oczyszczania wód obiegowych, stabilizacji gruntów, wiązania materiałów sypkich i innych podobnych zastosowań.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się stabilne w czasie i dobrze rozpuszczalne w wodzie polielektrolity i rozwiązuje się równocześnie problem likwidacji odpadów z instalacji utleniania propylenu, z drugiej zaś strony poprawia się znacznie ekonomikę produkcji akroleiny i kwasu akrylowego, przez wykorzystanie ubocznych produktów dotychczas bezpowrotnie traconych i wpływających niekorzystnie na wskaźnik zużycia propylenu. Wynalazek pozwala również, co jest szczególnie ważne, na wykorzystanie wszelkich zrzutów awaryjnych, zawierających kwas akrylowy o niskim stężeniu, występujących w czasie rozruchu lub awaryjnego zatrzymywania instalacji produkcyjnej.

Sposobem wg wynalazku odpady uzyskiwane w poszczególnych węzłach syntezy kwasu akrylowego i/lub akroleiny miesza się po rozcieńczeniu w temp. 20 do 100° z odpowiednią ilością bezwodnika maleinowego i/lub kwasu maleinowego oraz z glikolem polietylenowym i wodą utlenioną. W tym celu odpady stałe lub półstałe należy wprerw rozpuścić w wodzie najlepiej w wodnych rozcieńczonych roztworach odpadowego kwasu akrylowego, w celu uzyskania roztworu lub zawiesiny o zawartości 5 do 30%, najlepiej 10 do 20% wagowych monomerycznego kwasu akrylowego.

Rozpuszczanie prowadzić można w temperaturze powyższej dla skrócenia czasu tej operacji. Do tak sporządzonego roztworu lub zawiesiny wprowadza się bezwodnik i/lub kwas maleinowy w ilości 10 do 50% molowych w stosunku do zawartego w roztworze monomerycznego kwasu akrylowego oraz 10 do 50% molowych glikolu polietylenowego w stosunku do wprowadzonego bezwodnika i/lub kwasu maleinowego. Całość ogrzewa się następnie, korzystnie do temperatury 60-90°C i wprowadza ostrożnie wodę utlenioną, najlepiej w kilku porcjach po 0,1 do 0,5% wagowych w stosunku do całości mieszaniny. Dodatek wody

5

utlenionej powoduje gwałtowną, egzotermiczną reakcję i wzrost temperatury całej mieszaniny. Korzystnym jest każdorazowe obniżenie temperatury zawartości mieszalnika przed wprowadzeniem każdej następnej porcji wody utlenionej. Jej sumaryczna ilość będzie wówczas określona momentem, w którym kolejna porcja H_2O_2 nie powoduje już wzrostu temperatury.

W wyniku tak poprowadzonej reakcji tworzą się polimeryczne związki, których ciężar drobinowy zależy od składu użytej frakcji odpadowej oraz od temperatury reakcji, ilości bezwodnika i/lub kwasu maleinowego oraz glikolu polietylenowego i wody utlenionej.

Przykład I. 60 g pozostałości po destylacji filmowej kwasu akrylowego, zawierającej:

- 61,0% wag kwasu akrylowego
- 8,0% wag kwasu octowego
- 0,2% wag kwasu propionowego,
- 12,7% wag polimerów,
- 2,4% wag dimeru kwasu akrylowego
- 8,0% wag wody
- 2,5% wag hydrochinonu

zmieszano ze 100 g wody destylowanej, 20 g bezwodnika maleinowego i 20 g glikolu polietylenowego o ciężarze drobinowym 400 i przy energicznym mieszaniu wprowadzono w temperaturze $20^\circ C$ 1 ml 30%-wej wody utlenionej. Po 1 minucie rozpoczyna się gwałtowna reakcja i temperatura mieszaniny wzrasta szybko do $70^\circ C$. Następnie wprowadzono dalsze 4 ml H_2O_2 w porcjach po 1 ml, każdorazowo po obniżeniu się temperatury do $60^\circ C$ i kontynuowano mieszanie przez przeciąg 1 godziny. Produkt posiada lepkość 350 cP oraz liczbę jodową 5,18 i jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I zmieszano 600 g pozostałości z 1000 g wody, 200 g bezwodnika maleinowego i 200 g glikolu polietylenowego, a następnie dodano przy temperaturze $18^\circ C$ 10 ml wody utlenionej. W ciągu 10 minut temperatura wzrasta z 18 do $75^\circ C$. Dodano jeszcze 40 ml H_2O_2 i kontynuowano mieszanie przez 1 godzinę. Produkt posiadał lepkość 472 cP i liczbę jodową 4,5 i dobrze rozpuszczał się w wodzie.

Przykład III. 60 g pozostałości o składzie jak w przykładzie I zmieszano ze 100 g pozostałości z kolumny rozdzielczej, z procesu otrzymywania akroleiny o zawartości 1,97% kwasu akrylowego i 0,46% wag. kwasu octowego, zanieczyszczonej akroleiną i aldehydem octowym, a następnie dodano 20 g bezwodnika maleinowego i 20 g glikolu polietylenowego. Wprowadzono w temperaturze $20^\circ C$ 5 ml H_2O_2 w porcjach po 1 ml. Maksymalna temperatura reakcji wynosiła $71^\circ C$. Produkt charakteryzował się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, posiadał lepkość 284 cP, $I_j = 6,75$ i $I_k = 237$.

Przykład IV. W celu wykazania znaczenia obecności w mieszaninie reakcyjnej glikolu polietylenowego przeprowadzono próbkę polimeryzacji bez zastosowania tego związku 100 g kondensatu z produkcji kwasu akrylowego, o zawartości:

- 27,70% kwasu akrylowego,
- 0,84% kwasu octowego,
- 0,03% akroleiny
- 0,02% aldehydu octowego,

zmieszano z 4 g bezwodnika maleinowego i ogrzano do wrzenia. Następnie w temperaturze $90^\circ C$ dodano 1 ml H_2O_2 i ogrzewano 5 minut. Po oziębieniu produkt o liczbie jodowej, równej 9,7 i $I_k = 181$, stanowił bardzo gęstą

6

półpłynną masę, praktycznie nie rozpuszczalną w wodzie i dobrze rozpuszczalną w etanolu i acetonie.

Przykład V. 200 g kondensatu, jak w przykładzie IV zmieszano z 20 g bezwodnika maleinowego i 20 g glikolu polietylenowego, a następnie ogrzano i w temperaturze $90^\circ C$ dodano 0,5 ml 30%-owej wody utlenionej. Temperatura wzrasta do $100^\circ C$ w ciągu 10 minut. Po oziębieniu produkt był bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, posiadał lepkość 8000 cP, oraz $I_j = 17,5$ i $I_k = 192$.

Przykład VI. Analogicznie jak w przykładzie IV zmieszano 100 g kondensatu rozcieńczonego 100 g wody z 10 g bezwodnika maleinowego i 10 g glikolu polietylenowego a następnie wprowadzono przy temperaturze $90^\circ C$ 1 ml H_2O_2 w 2-ch porcjach po 0,5 ml. W czasie wzrostu temp. do $100^\circ C$ mieszano jeszcze przez 10 minut. Po oziębieniu uzyskuje się produkt, o lepkości 234 cP, I_j w 11,7 i $I_k = 110$.

Przykład VII. Do 100 g kondensatu jak w przykładzie IV wprowadzono 14 g drobno pociętego stałego polimeru kwasu akrylowego, otrzymanego przez samorzutną polimeryzację partii czystego, niestabilizowanego monomeru. Po wprowadzeniu 10 g bezwodnika maleinowego i 10 g glikolu polietylenowego mieszaninę gotowano pod chłodnicą zwrotną, przy energicznym mieszaniu przez 2 godziny. Następnie dodano 100 ml H_2O i 0,5 ml H_2O_2 a po zakończeniu reakcji rozcieńczono produkt 200 ml H_2O . Tak rozcieńczony produkt po oziębieniu charakteryzował się lepkością 84,7 cP, liczbą jodową 2,7 i $I_k = 73,7$.

Przykład VIII. Sporządzono roztwór kwasu maleinowego przez rozpuszczenie 20 g bezwodnika maleinowego w 100 g wody. Do roztworu tego dodano 60 g pozostałości, jak w przykładzie I oraz 20 g glikolu polietylenowego. Następnie przy energicznym mieszaniu wprowadzono w temp. $20^\circ C$ 3 ml 30%-ej wody utlenionej w porcjach po 0,5 ml. Wskutek energicznej reakcji temperatura mieszaniny wzrosła do $68^\circ C$. Po oziębieniu produkt posiadał lepkość 334 cP oraz $I_j = 4,9$ i $I_k = 221$ i doskonale rozpuszczał się w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych typu polielektrolitów, zawierających wolne grupy karboksylowe, na drodze polimeryzacji i/lub kopolimeryzacji kwasu akrylowego z innymi monomerami, w obecności bezwodnika lub kwasu maleinowego **znamienny tym**, że wodny roztwór kwasu akrylowego lub odpady i międzyfrakcje z procesów utleniania propylenu i wydzielania kwasu akrylowego, o zawartości 5-30% wag kwasu akrylowego, do 10% wag. nierozpuszczalnych w wodzie polimerów oraz sumarycznie 0-10% wag. innych związków, takich jak kwas octowy, kwas propionowy, akroleina i jej polimery oraz inne aldehydy i związki spełniające rolę inhibitorów polimeryzacji, poddaje się w temperaturze $20-100^\circ C$, korzystnie w temperaturze $80-100^\circ C$, reakcji z wodą utlenioną w obecności 10-50% molowych bezwodnika i/lub kwasu maleinowego, w stosunku do zawartego w układzie reakcyjnym monomerycznego kwasu akrylowego i w obecności 10-50% molowych glikolu polietylenowego w stosunku do wprowadzonego bezwodnika i/lub kwasu maleinowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odpady i międzyfrakcje, zawierające powyżej 30% wag kwasu akrylowego rozcieńcza się wstępnie wodą lub inną frakcją, zawierającą poniżej 5% wag kwasu akrylowego i sporządza mieszaninę o zawartości 5-30% wag. kwasu akrylowego.