



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 740

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 10 80
(21) (PV 6890-80)

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 220/06
// C 08 F 212/36

(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)

Autor vynálezu

SEIDL JOSEF RNDr. CSc.,
MATEJÍČEK ALOIS ing. CSc.,
KREJCAR EMIL RNDr. CSc., PARDUBICE

MUSIL VÁCLAV,

ŠREJBER JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob přípravy perlových akrylových kopolymerů vhodných zejména pro výrobu ionexů

Účelem vynálezu je zlepšit tepelný režim suspenzní kopolymerace akrylových monomerů a zaručit technologicky dobře ovládnutelný a plynulý výrobní proces. Dosahuje se toho časovým rozložením tepelného režimu do celé doby kopolymerace, která se tak stává kopolymerací stupňovitou s postupně stoupajícími polymeračními teplotami. Přitom lze celkové množství kopolymerů a iniciátoru rozdělit na dvě části a přidat do reakční směsi ve dvou teplotně rozdílných fázích přípravy.

Vynález se týká technologického postupu přípravy akrylových pryskyřic, použitelných především pro výrobu ionexů.

Akrylové pryskyřice se v poslední době používají stále častěji jako sorpční pryskyřice nebo jako výchozí surovina k přípravě ionexů. V patentové literatuře je popsána řada postupů technologické výroby pryskyřic a zvláště ionexů na bázi derivátů kyseliny akrylové. Např. popis vynálezu k USA patentu č. 2 675 359 uvádí přípravu kopolymerů derivátů akrylové a metakrylové kyseliny a jejich chemickou přeměnu na slabě bázičké anexy, stejně jako popis vynálezu k britskému patentu č. 725 980 a k NSR patentu č. 956 449. Postup podle popisu vynálezu k USA patentu č. 3 311 572 používá mimo jiné jako výchozí monomer akrylonitril, který po kopolymeraci se síťující složkou poskytuje reakcí s diaminy slabě bázičké anexy. V popisu vynálezu k britskému patentu č. 1 113 149 se doporučuje ke snížení extrahovatelných podílů síťovaných akrylových kopolymerů přidavek alylových sloučenin. Další britský patent č. 867 396 chrání přípravu slabě bázičkých anexů z chlorhydrinových esterů kyseliny akrylové. Ionexy o vysoké osmotické stabilitě lze připravit podle popisu k britskému vynálezu patentu č. 781 400, k NSR patentu č. 960 858 a k USA patentu č. 2 860 109 zmydlením kopolymerů esterů kyseliny akrylové, anhydridu kyseliny akrylové a divinylbenzenu. Přípravu karboxylových katexů kopolymerací směsi akrylových esterů, akrylonitrilu a síťující složky s následujícím zmydlením vzniklých kopolymerů zahrnující popisy vynálezu k patentům NDR č. 67 583 a 79 584. Podstata všech uvedených patentů se týká výběru a kombinace monomerů a chemické přeměny vzniklých kopolymerů s ohledem na vlastnosti konečných produktů, tj. katexů a anexů.

V literatuře však dosud nebyl popsán způsob, který by řešil problém technologického zvládnutí polymerace a kopolymerace akrylových nebo metakrylových monomerů vzhledem k jejich specifickým vlastnostem ovlivňujícím tepelný průběh polymerace. Přichlazování reakční nádoby ledem uváděné v popisu vynálezu k USA patentu č. 3 311 572 je technologicky náročné a těžko kontrolovatelné. Je totiž známo, že zvyšováním konverze při polymeraci dochází k růstu viskozity prostředí, ke snižování pohyblivosti radikálů, tím ke zvyšování jejich koncentrace a dále i ke zvyšování polymerační rychlosti, což může mít za následek až explozivní průběh reakce. Poněvadž vysoká viskozita polymerujícího prostředí silně brání výměně tepla, vyžaduje taková polymerace v technickém měřítku zvláštní opatření.

Nedostatky dosavadních postupů přípravy akrylových pryskyřic s ohledem na výše uvedenou problematiku odstraňuje předložený vynález. Jeho předmětem je způsob přípravy akrylových pryskyřic, vhodných zejména pro výrobu ionexů, suspenzní kopolymerací směsi monovinyllických monomerů ze skupiny zahrnující deriváty kyseliny akrylové a síťujících polyvinyllických monomerů v přítomnosti polymeračních iniciátorů a případně nereaktivních organických rozpouštědel rozpouštějících výchozí monomery, ale nerozpouštějících nebo pouze botnajících výsledný kopolymer. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se směs obsahující 50 až 99,5 % hmot. monovinyllických monomerů a 0,5 až 50 % hmot. polyvinyllických monomerů, k níž bylo přidáno 0,1 až 1 % hmot., vztaženo na hmotnost směsi monomerů, polymeračního iniciátoru a případně 5 až 50 % hmot., vztaženo na hmotnost směsi monomerů, nereaktivních organických rozpouštědel, podrobí v prostředí vodné stabilizační fáze suspenzní stupňovité kopolymeraci při teplotě 55 až 95 °C

po dobu 5 až 10 hodin. Vzniklý kopolymer se potom oddělí od stabilizační fáze a promyje se teplou vodou, případně se z něho odstraní ještě zbytky nereaktivního organického rozpouštědla. Stupňovitá kopolymerace se uskutečňuje v tomto případě tak, že se kopolymeruje nejprve při teplotě reakčního prostředí v rozmezí 55 až 60 °C a po dobu představující 20 až 50 % celkové doby kopolymerace, potom se teplota zvýší na 64 až 68 °C a udržuje se po dobu představující 10 až 20 % celkové doby kopolymerace, dále se teplota zvýší na 70 až 75 °C a udržuje se po dobu představující opět 10 až 20 % celkové doby kopolymerace a nakonec se teplota zvýší na 85 až 95 °C a udržuje se po dobu představující zbylých 10 až 60 % celkové doby kopolymerace. Pro kopolymeraci je možno celkové množství polyvinylických monomerů popřípadě spolu s celkovým množstvím monovinylických monomerů, nejprve rozdělit na dvě části ve hmotnostním poměru 1 : 1 až 10 : 1, přičemž v některém z uvedených poměrů se potom rozdělí i celkové množství iniciátoru. Dále se z prvního podílu rozdělených monomerů a iniciátoru, případně i z nerozdělených monovinylických monomerů utvoří směs, která se podrobí celému průběhu stupňovité kopolymerace, zatímco směs zbylých podílů monomerů i iniciátoru se do reakční směsi přidá až ve fázi kopolymerace prováděné při teplotě 65 až 70 °C. Jako iniciátor vyhovuje nejlépe azobisisobutyronitril, jako nereaktivní organické rozpouštědlo cyklohexanol nebo butylstearát ve hmotnostním poměru 2 : 1 až 3 : 1.

Z uvedené podstaty vynálezu vyplývá, že stupňovitou kopolymerací při postupně zvyšované teplotě lze zahájit buď s celkovým množstvím použitých monomerů a iniciátoru najednou, anebo pouze s jejich částí a zbytek přidat do reakční směsi až během kopolymerace při teplotě reakčního prostředí 65 až 75 °C. Přitom je možno pro dvoufázové použití rozdělit ve hmotnostních poměrech v rozmezí 1 : 1 až 10 : 1 buď jen samotné polyvinylické monomery, nebo s nimi i monovinylické monomery, a to obojí buď ve stejném nebo v různém poměru. V případě dvoufázového použití alespoň jednoho z obou typů monomerů se v některém poměru z uvedeného rozmezí rozdělí i iniciátor, přičemž tento poměr může i nemusí odpovídat poměru rozdělení monomerů. Jestliže se z monomerů rozdělí pouze polyvinylické typy, použijí se nerozdělené monovinylické monomery vždy spolu s prvními podíly polyvinylických monomerů a iniciátoru hned v první fázi stupňovité kopolymerace. Zbylé podíly všech rozdělených složek se přidávají rovněž společně až během kopolymerace při shora uvedených teplotách.

K přípravě akrylových pryskyřic podle tohoto vynálezu se jako monovinylické monomery používají deriváty kyseliny akrylové. Jedná se zejména o estery např. metyl-, etyl-, izopropyl-, propyl-, n-butyl-, terc.butyl-, izobutyl-, n-amyl-, sek. amyl-, terc. amyl-, n-oktyl-, 2-etylhexyl-, cyklohexyl-, chlorhydrin-, benzylester apod., či jiné izomery nebo deriváty, jako nitril, amidy atd. Z polyvinylických síťujících monomerů přichází v úvahu např. divinyltoluen, divinyletylbenzen, divinylxylen, divinylnaftalen N,N'-metylenbisakrylamid, hexahydro-1,3,5-triakryl-s-triozin aj., především však divinylbenzen.

Jako stabilizační fáze se při uvedené suspenzní kopolymeraci uplatňují běžně používané vodné roztoky škrobu, polyvinylalkoholu, polyvinylpyrrolidonu, karboxymethylcelulózy a zejména želatiny za přídavku elektrolytů, např. chloridu sodného.

K iniciaci kopolymerace se mohou použít všechny běžné polymerační iniciátory, např.

organické peroxidy nebo azosloučeniny. Z konkrétních látek se při této technologii nejlépe osvědčuje azobisisobutyronitril.

Požadovaného stupně makroporozity výsledného kopolymeru se dosahuje případným ředěním monomerní fáze nereaktivními organickými uhlovodíky, chlorovanými uhlovodíky, alkoholy, estery, kyselinou stearovou, s výhodou však butylstearátem nebo cyklohexanolem. V tomto případě je potom třeba odstranit z konečného kopolymeru po oddělení stabilizační fáze zbytky uvedených rozpouštědel, např. destilací, destilací s vodní parou, extrakcí apod.

Výraznou předností technologického postupu podle vynálezu je časové rozložení tepelného režimu, případně i složení monomerní fáze, do celé doby trvání suspenzní kopolymerace. Uvedený postup zaručuje technologicky velmi dobře zvládnutelný plynulý proces, výhodně využitelný zvláště při přípravě makroporézních pryskyřic, kdy použitím ředění monomerní fáze srážedlem dochází k dalšímu zvýšení polymerační rychlosti. Další předností postupu je možnost vzniku částic s požadovaným kulovitým tvarem, což je základním předpokladem pro přípravu ionexů s nejen dobrými výměnnými, sorpčními a desorpčními vlastnostmi, ale i vyhovující osmotickou a mechanickou stabilitou.

Příklad 1

Do skleněného kotlíku o obsahu 3 l opatřeného míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem se vnese 1 600 ml vody, 240 g chloridu sodného a 24 g želatiny a směs se za míchání zahřívá termostatovou lázní na 60 °C, až se želatina dokonale rozpustí. Potom se přidá směs 276,5 g etylakrylátu, 36 g akrylonitrilu a 47,5 g divinylbenzenu (58,8 %), v níž bylo předem rozpuštěno 0,46 g azobisisobutyronitrilu, a pokračuje se v míchání a zahřívání, a to nejprve 2 h při 60 °C, pak 1 h při 65 °C, dále 2 h při 70 °C a ještě 4 h při 90 °C. Potom se připravený kopolymer oddělí od stabilizační fáze, promyje se důkladně teplou vodou za účelem odstranění zbytků elektrolytu a stabilizátoru a nakonec se ostře odsaje na nuči.

Výtěžek činí 96 % teorie.

Získaný kopolymer se použije k přípravě ionexu např. následujícím postupem:

Vlhký kopolymer v množství 40 g se vnese do sulfurační banky opatřené teploměrem, míchadlem a zpětným chladičem, do níž bylo předem odměřeno 160 ml 35% vodného roztoku hydroxidu sodného, a vše se za míchání zahřívá 5 h při teplotě lázně 110 °C. Potom se pevná fáze oddělí od kapalné, promyje třikrát vodou, vzniklý katex se převede 7% kyselinou solnou do H⁺- formy, opět se promyje důkladně vodou a odsaje. Získá se 120 ml katexu o celkové výměnné kapacitě 9,6 mekv./g, 4,3 mekv./ml a botnavosti 0,86 g vody/g sušiny.

Příklad 2

Do skleněného kotlíku podle příkladu 1 se vnese 1 600 ml vody, 240 g chloridu sodného a 24 g želatiny a směs se za míchání zahřívá termostatovou lázní na 60 °C, až se želatina rozpustí. Potom se připraví směs 244 g etylakrylátu, 53,9 g akrylonitrilu a 62 g divinylbenzenu, 50 g této směsi se oddělí a zbytek, v němž bylo rozpuštěno 1,8 g dibenzoylperoxidu, se přidá ke stabilizační fázi v kotlíku. Pokračuje se v míchání a zahřívání, nejprve 2 h při 60 °C, potom 1 h při 65 °C. Potom se přidá oddělená část směsi monomerů, ve které bylo rozpuštěno

1, 7 g dibenzoylperoxidu, a pokračuje se opět ve vyhřívání, a to 2 h při 70 °C a dále 4 h při 90 °C. Tím je kopolymerace ukončena, kopolymer se oddělí od stabilizační fáze, promyje teplou vodou a ostře odsaje tak, aby obsahoval nejvýše 10 % hmot. vody. Dosažená konverze činí v přepočtu na sušinu 96 %.

Příklad 3

Postupuje se podle příkladu 1 s tím rozdílem, že ke směsi monomerů se přidá ještě 144 g cyklohexanolu. Po ukončení kopolymerace se cyklohexanol z kopolymeru oddestiluje vodní parou.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy perlových akrylových kopolymerů vhodných zejména pro výrobu ionexů suspenzní kopolymerací směsí monovinylických monomerů ze skupiny zahrnující deriváty kyseliny akrylové a síťujících polyvinylických monomerů v přítomnosti polymeračních iniciátorů, případně nereaktivních organických rozpouštědel rozpouštějících výchozí monomery, ale nerozpouštějících nebo pouze botnajících výsledný kopolymer, vyznačující se tím, že se směs obsahující 50 až 99,5 % hmot. monovinylických monomerů a 0,5 až 50 % hmot. polyvinylických monomerů, k níž bylo přidáno 0,1 až 1 % hmot., vztaženo na hmotnost směsi monomerů polymeračního iniciátoru, případně 5 až 50 % hmot., vztaženo na hmotnost směsi monomerů, nereaktivních organických rozpouštědel, podrobí v prostředí vodné stabilizační fáze suspenzní stupňovité kopolymeraci při teplotě 55 až 95 °C po dobu 5 až 10 hodin, načež se vzniklý kopolymer oddělí od stabilizační fáze a promyje se teplou vodou, případně se z něho odstraní ještě zbytky nereaktivního organického rozpouštědla.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že stupňovitá kopolymerace probíhá nejprve při teplotě reakčního prostředí v rozmezí 55 až 60 °C a po dobu představující 20 až 50 % celkové doby kopolymerace, potom se teplota zvýší na 64 až 68 °C a udržuje se po dobu představující 10 až 20 % celkové doby kopolymerace, načež se teplota zvýší na 70 až 75 °C a udržuje se po dobu představující opět 10 až 20 % celkové doby kopolymerace, nakonec se teplota zvýší na 85 až 95 °C a udržuje se po dobu představující zbylých 10 až 60 % celkové doby kopolymerace.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že případně se celkové množství polyvinylických monomerů, popřípadě spolu s celkovým množstvím monovinylických monomerů, nejprve rozdělí na dvě části ve hmotnostním poměru 1 : 1 až 10 : 1, přičemž v některém z uvedených poměrů se rozdělí i celkové množství iniciátoru, potom se z prvních podílů rozdělených monomerů a iniciátoru, případně i z nerozdělených monovinylických monomerů utvoří směs, která se podrobí celému průběhu stupňovité kopolymerace, zatímco směs zbylých podílů monomerů a iniciátoru se do reakční směsi přidá až ve fázi kopolymerace prováděné při teplotě 65 až 75 °C,
4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že jako iniciátor se s výhodou použije azobisisobutyronitril.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako nereaktivní organické rozpouštědlo se do směsi monomerů přidá s výhodou cyklohexanol nebo butylacetát ve hmotnostním poměru 2 : 1 až 3 : 1.