



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223886
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 20/60

(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) [PV 6569-80]
(32) [31] [33] Právo přednosti od 27 12 78
[P 28 56 383.9]
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 28 01 83
(45) Vydáno 15 04 86

(72)
Autor vynálezu

KÜSTER ERICH dr., KREFELD, GOOSSENS BERNHARD dr., VELBERT,
DAHMEN KURT dr., MÖNCHENGLADBACH, BARTHELL EDUARD dr.,
KREFELD (NSR)

(73)
Majitel patentu

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE., KREFELD (NSR)

(54) Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů N-substituovaných amidů
 α,β -nenasycených karboxylových kyselin

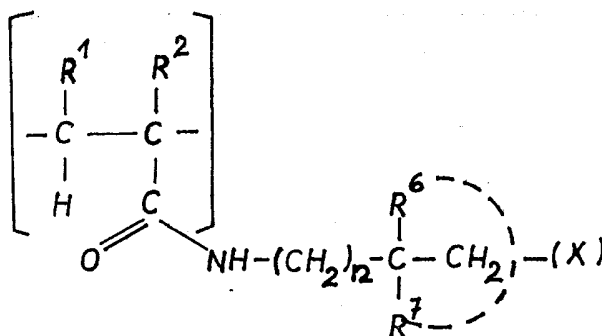
1

Vynález se týká způsobu výroby homopolymerů a kopolymerů N-substituovaných amidů α,β -nenasycených karboxylových kyselin. Tyto polymery jsou vynikajícími flokulačními a odvodňovacími činidly pro úpravu odpadních vod a jsou vhodné dále pro zlepšování pevnosti papíru za sucha i

2

za mokra a jako pomocná retenční činidla.

Předmětem vynálezu je způsob výroby homopolymerů a kopolymerů N-substituovaných amidů α,β -nenasycených karboxylových kyselin obsahujících opakující se jednotky obecného vzorce



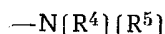
kde

R^1 a R^2 představuje vodík nebo methylskupinu,

R^6 a R^7 představují alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylskupiny nebo arylskupiny nebo R^6 a R^7 dohromady tvoří

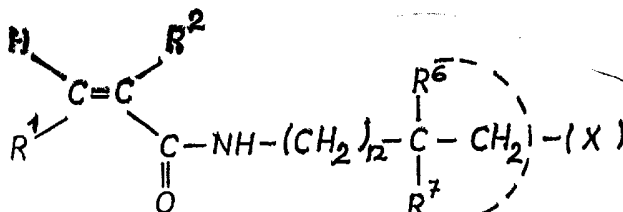
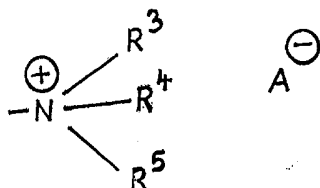
cyklohexylový nebo cyklopentylový zbytek, n představuje číslo 0 až 10 a

X představuje zbytek aminu vzorce



kde R^4 a R^5 představují alkylskupiny s 1 až

4 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupiny se 3 až 8 atomy uhlíku nebo amoniiovou skupinu obecného vzorce



(1')

R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , X a n mají shora uvedený význam, a to buď sama nebo spolu s jinými polymerovatelnými monomery.

Polymerace se provádí o sobě známými způsoby. Inicie se může provádět termicky, fotochemicky, zářením nebo pomocí běžných radikálových iniciátorů. Polymerace se může provádět v roztoku, suspenzi nebo emulzi. Vhodnými iniciátory jsou mj. anorganické peroxidy, jako například peroxid vodíku nebo organické hydroperoxidy a peroxidy, jako například terc.butylkumenhydroperoxid nebo dibenzoylperoxid, alifatické azosloučeniny, rozpadající se na radikály, jako je například 2,2'-azo-bis-isobutyronitril, redox-systémy, jako je například systém persulfát nebo chlorečnan s pyrosiřičitanem nebo železnatými solemi a dále cheláty přechodových kovů, které jsou známými zdroji radikálů. Iniciátorů se obvykle používá v množství od 0,001 do 1 % hmotnostního, vztaženo na množství monomeru. Optimální množství a druh optimálně účinného iniciátoru se snadno určí experimentálně.

Polymerace se s výhodou provádí v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla. Postupy suspenzní, roztokové a emulzní polymerace, které jsou běžné u jiných monomerů, se hodí i pro výrobu polymerů podle vynálezu. Popřípadě se může používat pomocných prostředků, jako pufrů, dispergátorů, ochranných koloidů apod.

Jako komonomery přicházejí v úvahu sloučeniny obsahující polymerovatelné dvojné vazby, zejména vinylaromatické látky, například styren a α -methylstyren a vinylpyridin, nitrily kyselin akrylové řady, jako je například akrylonitril a methakrylonitril, amidy kyselin akrylové řady, například

kde

R^3 představuje vodík nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R^4 a R^5 mají shora uvedený význam, vyznačený tím, že se o sobě známým způsobem polymeruje výchozí nenasyčená sloučenina obecného vzorce I'

akrylamid, methakrylamid a N-mono- a N-disubstituované akryl- a methakrylamidy, estery kyseliny akrylové a methakrylové, kyselina akrylová a methakrylová, vinylestery a vinylethery, kyselina fumarová a maleinová a jejich deriváty a sloučeniny obsahující více než jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu, jako je například divinylbenzen, methylenbisakrylamid a alkylestery kyselin akrylové řady. Obzvláštní přednost se dává akrylamidu. Složení kopolymerů připravovaných podle vynálezu může kolísat v širokých mezích. Kopolymery vyrobené podle vynálezu mohou obsahovat poměrně malá množství monomerů podle vynálezu, například 5 % hmotnostních, přičemž zbytek, například 95 % hmotnostní tvoří jednotky odvozené od jiných komonomerů.

Do rozsahu vynálezu však spadá též příprava kopolymerů s vysokým obsahem monomerů podle vynálezu například 50 až 95 proc. hmotnostních, ve kterých tvoří jiné komonomery je 50 až 5 % hmotnostních. Samozřejmě spadá do rozsahu vynálezu též příprava homopolymerů monomerů podle vynálezu. Přednostní kopolymery obsahují 5 až 60, zejména 10 až 50 % hmotnostních monomerů podle vynálezu, tj. amidů nenasyčených karboxylových kyselin obecného vzorce I' a 95 až 40, zejména 90 až 50 % hmotnostních jiných komonomerů, přičemž jako komonomerů se používá přednostně derivátů kyseliny akrylové a methakrylové, jako akrylamidu, methakrylamidu nebo esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové.

Monomerní produkty vyrobené podle vynálezu lze neutralizovat a/nebo kvarternizovat. Polymery vyrobené z těchto kation-

tových monomerů jsou nejen vynikajícími flokulačními a odvodňovacími prostředky, kterých lze použít při úpravě odpadních vod a jako pomocných prostředků pro zlepšování pevnosti papíru za sucha i za mokra, ale v důsledku své tepelné stálosti jsou též výhodné jako regulátory viskozity a dispergační prostředky v mazadlech.

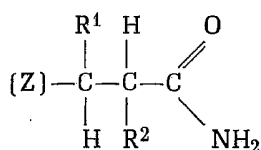
Polymerací v přítomnosti definovaných množství síťovadel lze z těchto monomerů dále získat aniontoměničové pryskyřice.

Má-li se polymerů vyrobených podle vynálezu použít jako flokulačních a pomocných odvodňovacích prostředků, mají mít přednostně molekulovou hmotnost řádově 5 až $10 \cdot 10^6$. Pro použití jako pomocných látek při výrobě papíru je jejich molekulová hmotnost přednostně asi 1 až $5 \cdot 10^6$ a při jiných popsaných aplikacích má být jejich molekulová hmotnost přednostně pod $1 \cdot 10^6$.

Výchozí N-substituované amidy α, β -nenasycených karboxylových kyselin lze získat reamidací β -substituovaných amidů karboxylových kyselin primárními aminy obsahujícími též terciární aminoskupinu za současné eliminace amoniaku a převedení vzniklých N-substituovaných amidů karboxylových kyselin na N-substituované amidy α, β -nenasycených karboxylových kyselin, přičemž se odštěpování alkoholů či vody z amidů β -alkoxy- či β -hydroxykarboxylových kyselin provádí šetrným odpařením a vedení par přes pevné katalyzátory, například oxidy kovů při teplotě 200 až 400 °C.

Při reamidaci se přednostně používá takových aminů, které neobsahují v poloze β vůči terciární aminoskupině žádný atom vodíku, nýbrž jsou substituovány alkylskupinou, poněvadž u reakčních produktů vyrobených za použití těchto aminů nemůže vlivem teploty docházet k β -eliminaci aminu. Takové odštěpení aminu, které by mohlo mít za následek u monomerních N-substituovaných amidů α, β -nenasycených karboxylových kyselin vznik další terminální dvojné vazby vedle α, β -dvojné vazby, je z hlediska použití monomerních amidů kyselin pro výrobu vodorozpustných polymerů vysoce nežádoucí, poněvadž tato dvojná vazba by mohla způsobovat nežádoucí zesíťování.

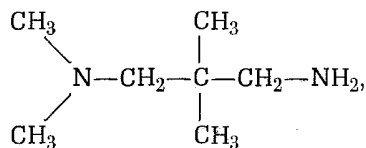
Vhodnou volbou β -substituentů lze kromě toho modifikovat hydrofilitu nebo hydrofobitu monomerů a polymerů z nich vyrobených. Jako příklady těchto zvláště výhodných aminů, kterých se používá při reamidaci β -substituovaných amidů karboxylových kyselin obecného vzorce



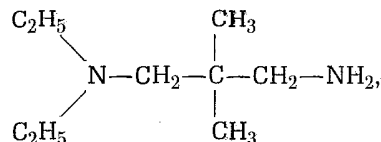
kde

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam a Z představuje hydroxy- nebo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ alkokyskupinu, lze uvést například tyto sloučeniny:

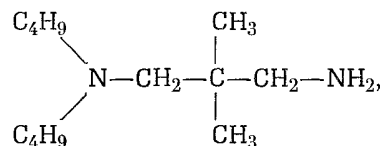
3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylamin



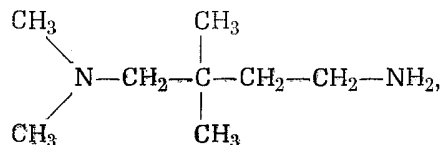
3-diethylamino-2,2-dimethylpropylamin



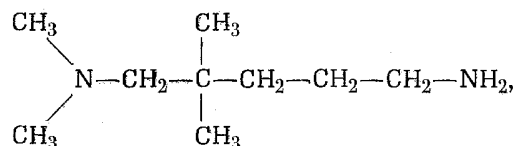
3-dibutylamino-2,2-dimethylpropylamin



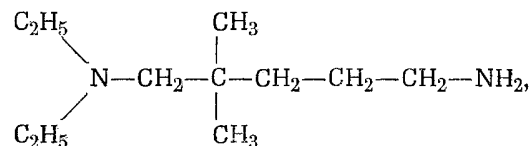
4-dimethylamino-3,3-dimethylbutylamin



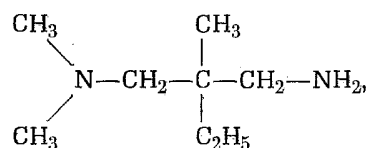
5-dimethylamino-4,4-dimethylpentylamin



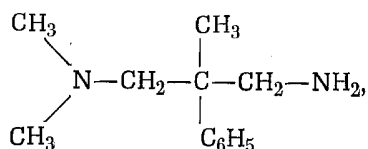
5-diethylamino-4,4-dimethylpentylamin



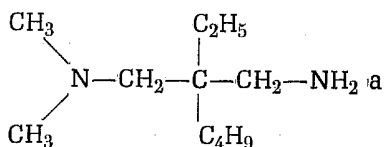
3-dimethylamino-2-ethyl-2-methylpropylamin



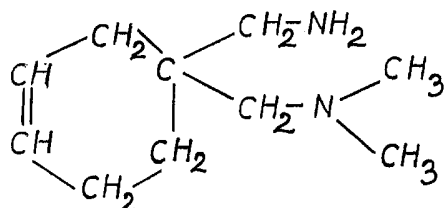
3-dimethylamino-2-methyl-2-fenylpropylamin



a 3-dimethylamino-2-ethyl-2-butylpropylamin



1-(aminomethylen)-1-(dimethylaminomethylen)cyklohexen



Vynález je blíže ilustrován následujícími příklady.

Příklad 1

Homopolymer TEMAPA . 1/2 H₂SO₄

160 g N-(N',N',2',2'-tetramethylaminopropyl)akrylamidu se rozpustí v 85 g vody a okyslí 199,5 g 20% kyseliny sírové. Roztok se zahřeje na 55 °C a polymerace se iniciuje přidavkem 80 mg azobisisobutyronitrilu. Po 2 hodinách se gelovitý polymerační produkt rozdrtí, vysuší a rozmělní na bílý prášek. Obsah zbytků monomeru 0,72 %, viskozita 1 % vodného roztoku 184 mPa . s, NMR a IČ viz obr. 1 a 2.

Příklad 2

Kopolymerizát TEMAPA . 1/2 H₂SO₄/akrylamid

80 g N-(N',N',2',2'-tetramethylaminopropyl)akrylamidu se rozpustí ve 386 g vody a okyslí 100 g 20% kyseliny sírové. Přidá se 100 g akrylamidu a roztok se zahřeje na 55 °C. Polymerace se iniciuje 80 mg azobisisobutyronitrilu. Po tříhodinovém stání se gelovitý kopolymer rozdrtí, vysuší a rozmělní na bílý prášek.

Obsah zbytků monomeru: 0,7 %

Viskozita (1% vodný roztok) 1200 mPa . s.

Příklad 3

Homopolymer z TEMAPA . CH₃Cl

200 g TEMAPA . CH₃Cl se rozpustí ve 380 g

vody a roztok se okyslí na pH 4. Roztok se profoukne dusíkem a pak se vyvolá polymerace přísadou 4 mg peroxodisulfátu draselného, 2 mg disulfitu sodného, 0,2 mg síranu železnatého a 30 mg 2,2'-azobis[2-aminodipropan]dihydrochloridu (AIBA). Získaný gel se vysuší až na zbytkový obsah vody 10 % a rozemele.

Limitní viskozitní číslo (10% roztok kuchyňské soli) je 387,5 ml/g.

Příklad 4

Kopolymer z akrylamidu (78 % hmot.) a TEMAPA . 1/2 H₂SO₄ (22 % hmot.)

234 g akrylamidu a 66 g TEMAPA . 1/2 H₂SO₄ se smísí v 700 g vody s 30 mg AIBA, směs se profouká dusíkem a pak se 30 minut ozařuje lampou (OSRAM HWL 250 watt). Získaný gel se vysuší až na zbytkový obsah vody 11 % a rozemele.

Limitní viskozitní číslo (10% roztok kuchyňské soli) je 1640 ml/g. NMR viz obr. 3 a 4.

Příklad 5

Homopolymer N-(3-dimethylamino-2,2-dimethylpropyl)methakrylamidu . 1/2 H₂SO₄ (TEMAPA . 1/2 H₂SO₄)

80 g TEMAPA se disperguje ve 40 g vody a neutralizuje 100 g 20% kyseliny sírové. Směs se profukováním dusíkem zbaví kyslíku, přidá se 100 mg AIBA a směs se 1 hodinu ozařuje (OSRAM HWL 250 watt).

Brookfieldova viskozita vysušeného polymeru (1% vodný roztok) je 240 mPa . s, NMR viz obr. 5.

Příklad 6

Kopolymer z akrylamidu (75 % hmot.) a TEMAPMA . 1/2 H₂SO₄ (25 % hmot.)

150 g akrylamidu se rozpustí v 470 g vody, přidá se 40 g TEMAPMA a směs se neutralizuje 50 g 20% kyseliny sírové. Po přidání 25 mg AIBA se směs profukáním zbaví kyslíku a 30 minut se ozařuje (OSRAM HWL 250 watt).

Získaný gel se vysuší a rozemele.

Brookfieldova viskozita (1% vodný roztok) je 3800 mPa . s, NMR viz obr. 6.

Příklad 7

Produkty vyrobené podle vynálezu (kopolymery z příkladů 2 a 4) se zkouší jako sedimentační činidla při čiření. Čiření se provádí tak, že se k vodné suspenzi kaolínu ve vodě přidá roztok síranu hlinitého a pH suspenze se nastaví na asi 4,8. Měří se doba (rychlost) sedimentace, která je měřítkem flokulačních vlastností ve vodném

roztoku po přidání suspenze jílu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

Flokulační účinek na suspenzi jílu s obsahem 20 g pevných látek na litr za použití přísady $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 2 ppm polymerního produktu ve formě 0,1 % roztoku.

Produkt	Doba (s)
kontrolní pokus	180
produkt z příkladu 2	2,5
produkt z příkladu 4	4,3

Odvodňovací prostředek	Přidané množství [g/cm ³]	Obsah pevných látek ve zpracovaném kalu [%]	vzhled	Centrát extinkce ($\times 100$)
produkt z příkladu 2	190	26,4	bílý	20
produkt z příkladu 4	200	25,8	bílý	20

Příklad 8

Použitelnost kopolymerů vyrobených podle příkladů 2 a 4 jako pomocných odvodňovacích prostředků a pomocných retenčních prostředků při výrobě papíru dokládají tyto zkoušky:

a) Odvodňování

Zkušební zařízení a zkušební postup

Jako zařízení se použije Schopper-Rieglerova zkušebního zařízení pro stanovení stupně mletí (zařízení SR). Při měření doby odvodnění se suspenze papíroviny vpustí do měřicího válce přístroje, a to přepad spo-

Měření se provádí podle předpisu uvedeného v H. Akyel [M. Neven: Chemie—Ing.—technik 39 (1967) 172].

Popsaných produktů lze rovněž použít při odvodňování kalů z městských odpadních vod.

Odvodňovací pokus s hnilokalem:
Obsah pevných látek 3,7 %.

lečně se suspenzí přicházející tryskou a měří se doba odvodnění t_E v sekundách pro 600 ml síťové vody. Stupeň mletí papíroviny by podle možnosti neměl být pod 55 ° SR. Papírovina obsahuje, tak jako za standardních podmínek pro měření SR, 2 g atro/l.

Složení vláknité suspenze:

V tomto případě se používá suspenze připravené tak, že se 400 g novinového papíru suspenduje ve 20 l vody a suspenze se 2 hodiny zpracovává v holandru Valley při nízkém zatížení na 55 až 57 ° SR.

Výsledky zkoušek

Slepý pokus (bez přísady): $t_E = 44$ s

Dávkování (%)	Produkt	t_E (s)
0,2	podle příkladu 2	22
0,4		13
0,2	podle příkladu 4	18
0,4		14

b) Retence

Zkušební postup

Retence plniva:

- v RK-listovači
- v SR-zařízení

Zkušební listy pro listovač se nastaví na plošnou hmotnost 100 g/m² a množství papíroviny v SR-zařízení na 2,0 g atro.

Retenční účinek v listovači se hodnotí po-

pelovou zkouškou, vztaženou na množství přidaného plniva. Při měření retence v SR-přístroji se měří kolorimetrem Lange hodnota zákalu v 600 ml odtékající vody.

3. Výsledky zkoušení

Retence v listovači

Dávkování: 0,02 retenčního prostředku, vztaženo na papírovinu

Přísada plniva [%]	Bez přidání retenčního prostředku	Retence [%] Produkt z příkladu 2	Produkt z příkladu 4
10	30,4	87,0	85,2
20	35,2	85,1	83,2
30	33,0	83,4	73,8
40	33,3	82,3	79,8

Retence v zařízení SR

Dávkování: 0,02 % retenčního prostředku, vztaheno na papírovinu

Přísada plniva [%]	Bez přísady retenčního prostředku	Absorpce [%] Produkt z příkladu 2	Produkt z příkladu 4
20	27,0	0,5	2,0
40	65,5	10,0	14,0
60	80,0	25,0	30,0

Příklad 9

Kopolymer TEMAPA/dodecylmethakrylát (90 : 10 % hmotn.)

23,33 g TEMAPA a 210 g dodecylmethakrylátu se zahřívá s 0,1167 g dodecylmerkaptanu v 116,67 g neutrálního oleje (BP ENERTHENE 1269) na 80 °C a monomery se zpolymerují postupným přidáváním celkem 1,2 g AIBN v průběhu 5 hodin. 2 díly výsledného vysoce viskózního reakčního produktu se smísí s dalšími 98 díly oleje BP-ENERTHENE 1869 a směsi se použije pro další zkoušky.

Příklad 10

Kopolymer TEMAPMA/dodecylmethakrylát (10 : 90 % hmotn.)

Analogicky jako v příkladě 31 se připraví směs kopolymeru TEMAPMA/dodecylmethakrylát v neutrálním oleji.

Vliv shora uvedených kopolymerů na viskozitu neutrálního oleje se určuje stanovením viskozitního indexu podle ASTM D 2270—77. Dále se měří dispergační vlastnosti těchto kopolymerů na základě jejich chování při sedimentaci suspenze uhelného prachu v neutrálním oleji.

	Viskozita 40 °C	(m ² /s) 100 °C	Viskozitní index	% podíl uhlí dispergovaný po 4denním stání
BP-ENERTHENE 1269 bez přísady	4,29	1,48 · 10 ⁻⁶	79	50 %
BP-ENERTHENE 1269 s přísadou produktu podle příkladu 7	6,763	2,353 · 10 ⁻⁶	~168	100 %
BP-ENERTHENE 1269 s přísadou produktu podle příkladu 8	6,985	2,403 · 10 ⁻⁶	~168	100 %

Příklad 11

Homopolymer z propylen-bis-[(3-akrylamido-2,2-dimethyl)propyldimethylamonium]-dibromidu

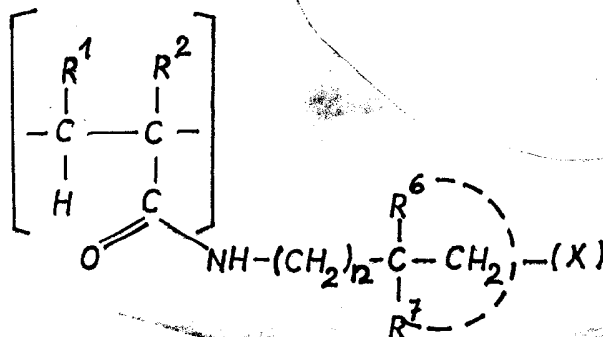
73,7 g TEMAPA a 40,4 g 1,3-dibrompropanu se míchá v 50 g vody 6 hodin při 90 °C,

směs se ochladí na 40 °C a přidavkem 0,5 g peroxodisulfátu draselného se vyvolá polymerace. Výsledný zesíťovaný polymer se vysuší na zbytkový obsah vody 10 % rozdrtí a zkouší se jeho výměnné vlastnosti. Jeho kapacita iontové výměny je 3,1 mval/g (Br[⊖]/forma).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů N-substituovaných amidů alfa,beta-nenasycených karboxylových kyselin obsa-

hujících opakující se jednotky obecného vzorce



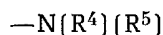
kde

R^1 a R^2 představuje vodík nebo methylskupinu,

R^6 a R^7 představují alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku, zejména methylskupiny, nebo arylskupiny nebo R^6 a R^7 dohromady tvoří cyklohexylový nebo cyklopentylový zbytek,

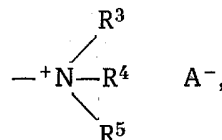
n představuje číslo 0 až 10 a

X představuje zbytek aminu vzorce



kde R^4 a R^5 představují alkylskupiny s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cykloalkylskupiny se

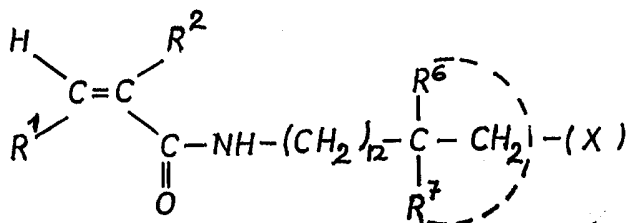
3 až 8 atomy uhlíku, nebo amoniovou skupinu obecného vzorce



kde

R^3 představuje vodík nebo alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

R^4 a R^5 mají shora uvedený význam, vyznačující se tím, že se polymeruje výchozí nenasycená sloučenina obecného vzorce I'



(I')

kde

R^1 , R^2 , R^6 , R^7 , X a n mají shora uvedený význam, a to buď sama, nebo spolu s jinými polymerovatelnými monomery.

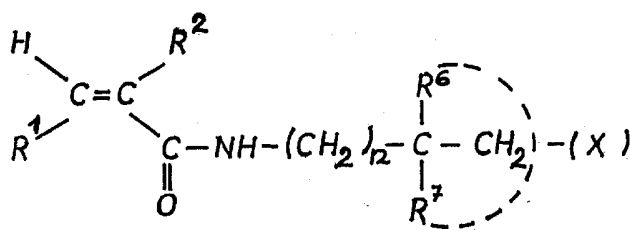
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako monomerů použije vinylových sloučenin, zejména vinylaromatických sloučenin, vinylesterů a vinyletherů, jako styrenu, alfa-methylstyrenu, vinylpyridinu, kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové nebo derivátů kyseliny akrylové nebo methakrylové, zejména akrylamidu, methakrylamidu, N-monosubstituovaného akrylamidu nebo methakrylamidu, N-disubstituovaného akrylamidu nebo methakrylamidu,

akrylonitrilu, methakrylonitrilu, esterů kyseliny akrylové a methakrylové, kyseliny fumarové, kyseliny maleinové, divinylbenzen, methylenbisakrylamidu nebo allylakrylátu.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačující se tím, že se polymerace provádí pomocí radikálových iniciátorů a/nebo fotochemicky.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se polymerace provádí v roztoku nebo suspenzi.

5. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se připravují kopolymery obsahující 5 až 60, přednostně 10 až 50 % hmotnostních monomerů obecného vzorce I'

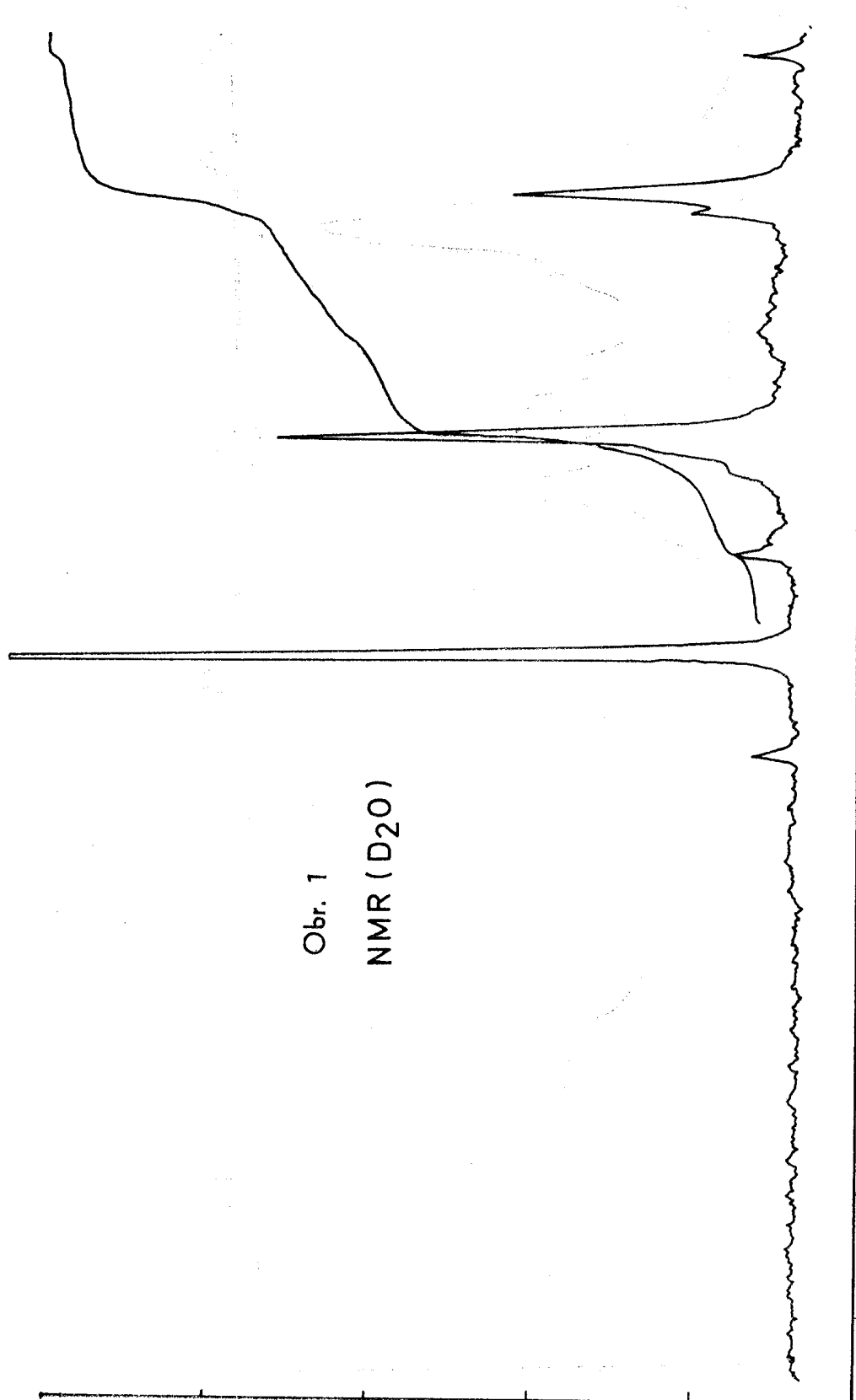


kde

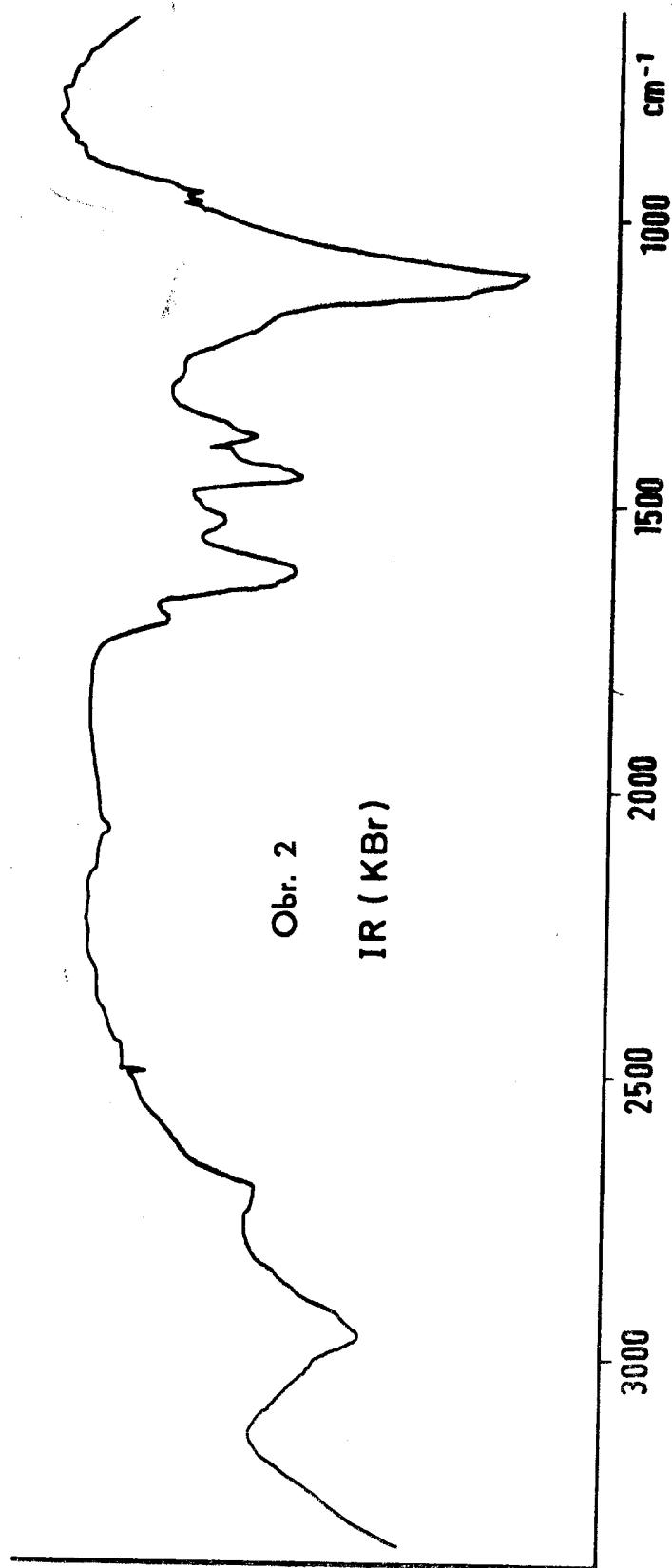
R^1, R^2, R^6, R^7, X a n mají význam uvedený

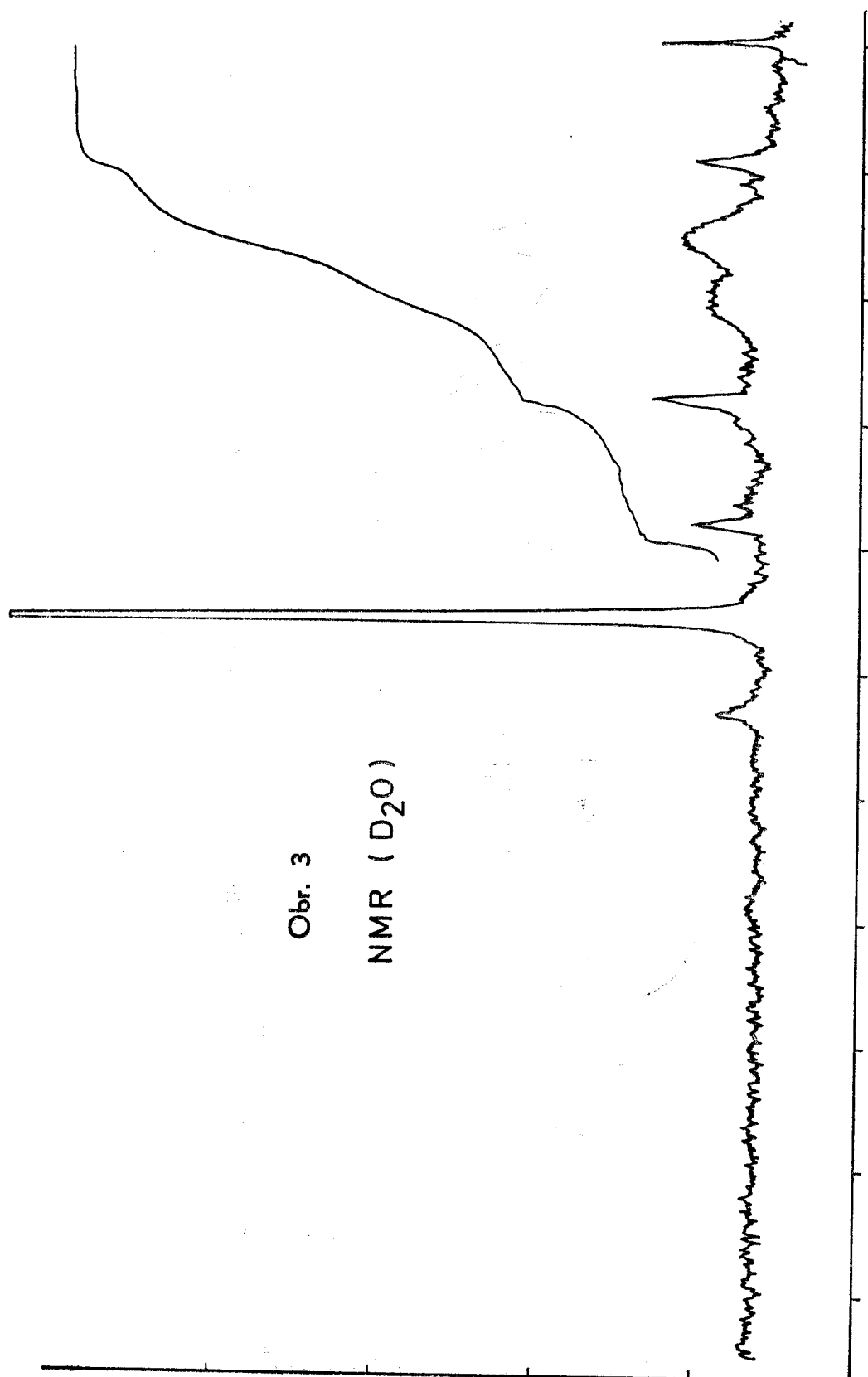
v bodě 1, a 95 až 40, přednostně 90 až 50 proc. hmotnostních komonomerů podle bodu 2, zejména akrylamidu.

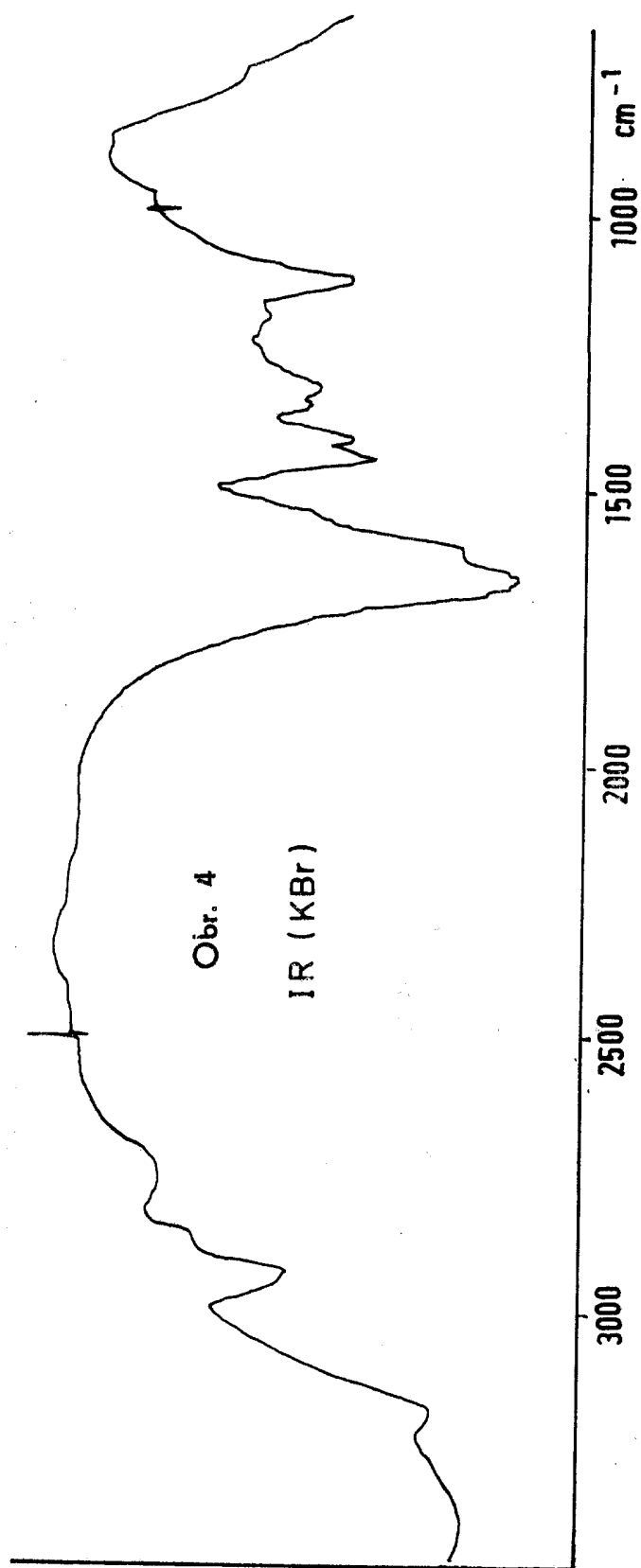
5 listů výkresů

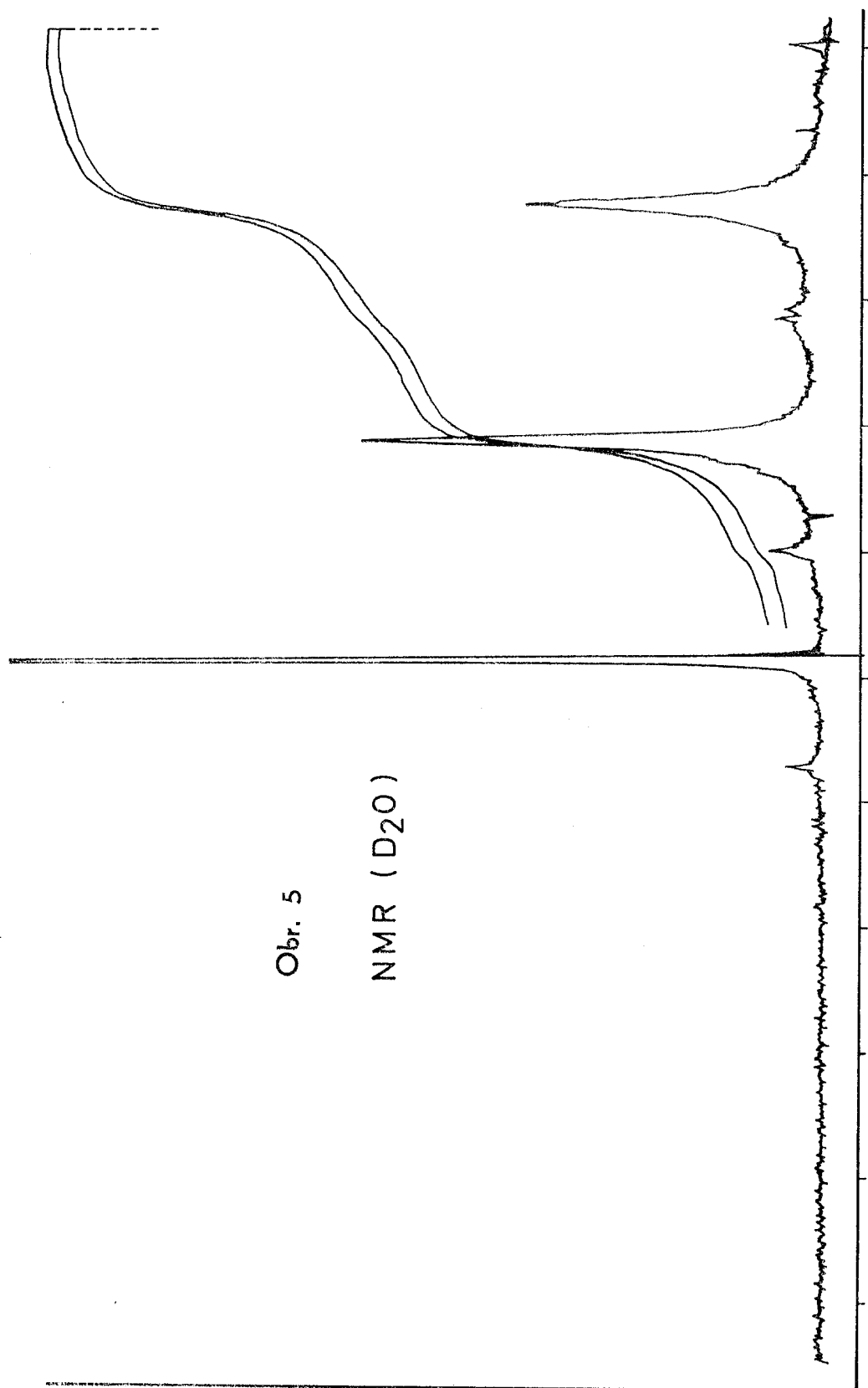


223886

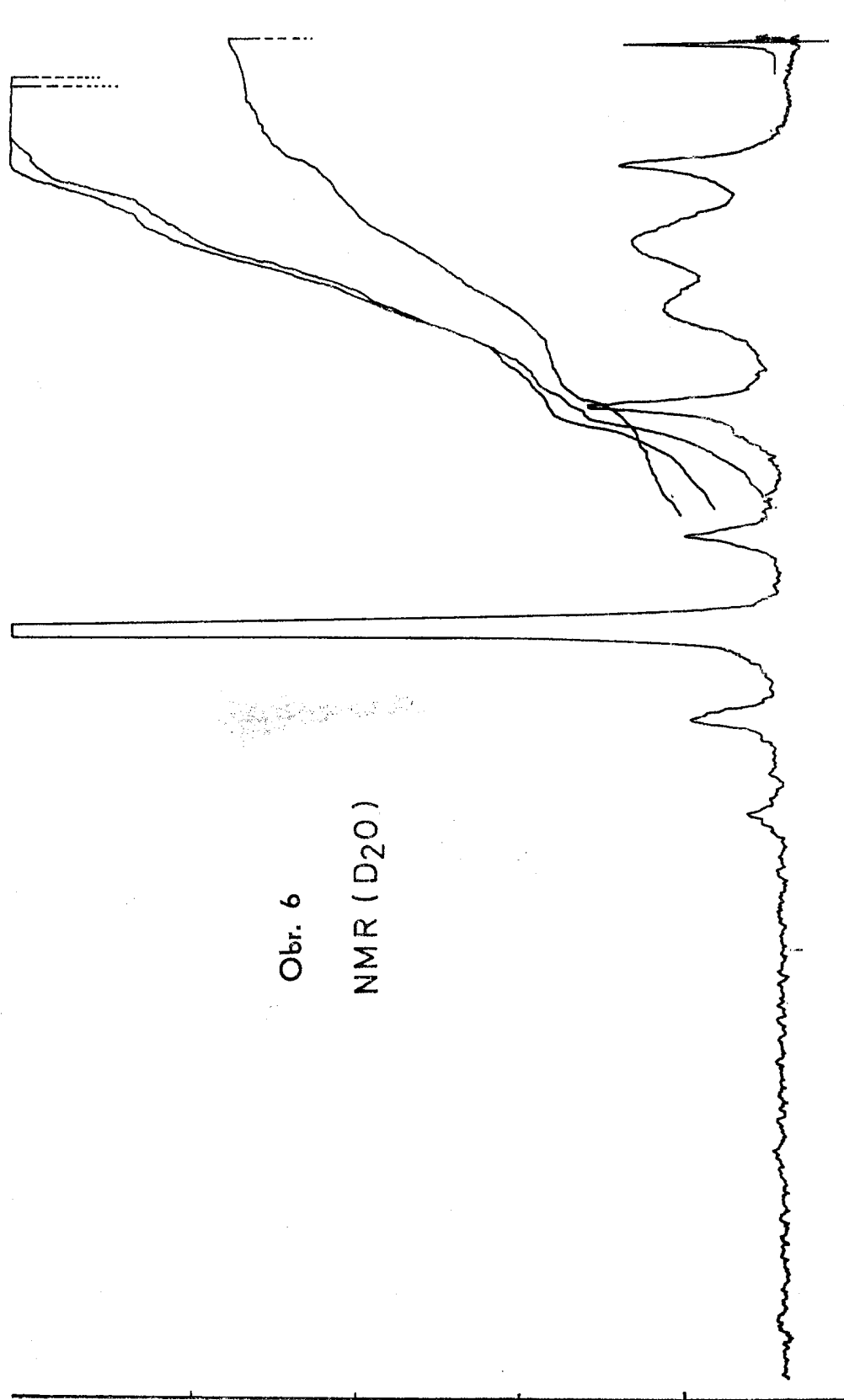








223886



Obr. 6

NMR (D₂O)