

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 103 647

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 21.05.76 (P. 189811)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.77

Opis patentowy opublikowano:

**Int. Cl.². E02D 3/14
C07C 103/58**

CZYTELNIA

**Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej**

Twórcy wynalazku: Maria Uhniat, Leokadia Woroszyło, Maria Rubaj,
Jerzy Wasilewski

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

Sposób wytwarzania półproduktów pochodnych kwasu akrylowego do utwardzania gruntu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania półproduktów – komonomerów, które pod wpływem rodnikowych katalizatorów zdolne są do kopolimeryzacji w kierunku tworzenia przestrzennie usieciowanych kopolimerów. Kopolimery takie znajdują zastosowanie w procesach zeskalania i utwardzania gruntów wodouszczelniania wykopów ziemnych i rowów melioracyjnych, w procesie produkcji wodoszczelnych betonów itp.

Według dotychczasowego stanu techniki w procesach wytwarzania usieciowanych kopolimerów stosuje się w charakterze półproduktów monomery techniczne czystych związków pochodne kwasu akrylowego, zawierające dwa podwójne wiązania w cząsteczce, tak zwane monomery czterofunkcyjne, lub mieszaniny techniczne czystych związków, pochodnych kwasu akrylowego zawierające jedno podwójne wiązanie w cząsteczce tak zwane monomery dwufunkcyjne z monomerami czterofunkcyjnymi.

Z opisów patentowych znane są sposoby zastosowania do wytwarzania usieciowanych polimerów i kopolimerów cztero, funkcyjnych monomerów soli kwasu akrylowego dwuwartościowych metali takich jak Ca, Mg, Zu itp. W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3417567 podany jest sposób polimeryzacji roztworu wodnego zawierającego 9 części akrylanu wapnia jako monomeru czterofunkcyjnego, 0,1 części dwuaminopropionitrylu w 50 częściach wagowych wody, wobec 0,1 części wagowej $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ jako katalizatora, w temperaturze 20°C . Wyszczególnione są również inne monomery takie jak dwuakrylan gliceryny, akrylan magnezu polimeryzowane w obecności trójetanoloaminy wobec układu katalitycznego zawierającego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHSO_3 i $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. W opisie patentowym RFN 1811838 opisany jest sposób kopolimeryzacji soli sodowej kwasu akrylowego (0,15 części wagowych) jako monomeru dwufunkcyjnego, metakrylanu magnezu jako monomeru czterofunkcyjnego (0,5 części wagowych) i akryloamidu (3 części wagowe) wobec katalizatora $(\text{Me}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,5 części wagowych) w temperaturze 10°C .

Procesy wytwarzania i wydzielania technicznie czystych monomerów czterofunkcyjnych są złożone technologicznie i drogie.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu półproduktów – komonomerów, zdolnych do sieciowania pod wpływem katalizatorów działających według rodnikowego mechanizmu z mieszanin dwufunkcyjnych monomerów pochodnych kwasu akrylowego, w których jednym ze składników jest akryloamid.

Mieszaniny takie poddaje się częściowej kondensacji z niskocząsteczkowym polioksymetylenem, w środowisku organicznego rozpuszczalnika, wobec kwasowych katalizatorów. Monomery dwufunkcyjne, szczególnie akryloamid, ulegają częściowej kondensacji, w wyniku której tworzą się niskocząsteczkowe kondensaty zawierające dwa podwójne wiązania w cząsteczce, czyli czterofunkcyjne komonomery zdolne do kopolimeryzacji z nieprzereagowanymi w procesie kondensacji dwufunkcyjnymi monomerami, w kierunku tworzenia przestrzennie usieciowanych kopolimerów. Podstawowymi reakcjami zachodzącymi w mieszaninie monomerów są depolimeryzacja polioksymetyleny do formaldehydu (według schematu reakcji I), a następnie kondensacja akryloamidu z formaldehydem wobec katalizatorów kwasowych do NN'metylenodwukryloamidu (według schematu reakcji II), zdolnego do tworzenia siatki przestrzennej w dalszym procesie kopolimeryzacji.

Po zakończeniu reakcji kondensacji mieszaninę monomerów ekstrahuje się wodą. Droga doboru odpowiednich proporcji mieszaniny monomerów: woda uzyskuje się roztwory wodne monomerów nie wymagające dodatkowych procesów zateżnienia. Roztwory takie mogą być bezpośrednio stosowane w procesach kopolimeryzacji w miejscu przeznaczenia polimeru, a więc na powierzchni gruntów w zaprawach cementowych itp.

Sposobem według wynalazku wytwarza się półprodukty — komonomery do otrzymywania usieciowanych kopolimerów z mieszanin kwasu akrylowego i dwufunkcyjnych pochodnych kwasu akrylowego takich jak sól sodowa kwasu akrylowego, sól amonowa kwasu akrylowego, sól potasowa kwasu akrylowego z akryloamidem, drogą częściowej kondensacji z polioksymetylenem. Kondensację z polioksymetylenem prowadzi się w środowisku organicznego rozpuszczalnika wobec kwasowych katalizatorów. Ilości wagowe składników dobiera się tak aby wzajemny stosunek molowy dwufunkcyjnych pochodnych kwasu akrylowego do akryloamidu wynosił 1-10:1. Mieszaninę monomerów dwufunkcyjnych na przykład kwasu akrylowego, soli sodowej kwasu akrylowego, soli amonowej kwasu akrylowego lub innej soli z kationem metalu jednowartościowego z akryloamidem poddaje się częściowej reakcji kondensacji z polioksymetylenem w organicznym środowisku chloropochodnych węglowodorów alifatycznych takich jak tróchlorometan, czterochlorometan w obecności silnych kwasów nieorganicznych na przykład kwasu solnego lub kwasu siarkowego, wprowadzanego do środowiska w stosunku molowym do akrylamidu wynoszącym 0,02—0,25:1 i prowadzi reakcję w czasie 3—8 godzin w temperaturze 20—60°C. Po zakończeniu reakcji wprowadza się czynnik neutralizujący do uzyskania pH 4—7 a następnie ekstrahuje wodą produkty reakcji i nieprzereagowane części monomerów dwufunkcyjnych. Otrzymany wodny ekstrakt o stężeniu 5—30% wag. stanowi mieszaninę komonomerów zdolnych do reakcji kopolimeryzacji wobec rozpuszczalnych w wodzie, rodnikowych układów katalitycznych. W warunkach szczególnych produkt reakcji można wysuszyć do postaci ciała stałego. Uzyskane sposobem według wynalazku mieszaniny monomerów mogą być poddawane polimeryzacji na powierzchni gleby celem poprawy jej struktury lub na zewnętrznej powierzchni wykopów ziemnych i rowów melioracyjnych celem poprawy ich wodoszczelności. W tych przypadkach powierzchnię gruntów zwilża się strumieniem roztworu monomerów i strumieniem roztworu katalizatora na przykład katalizatora złożonego z nadsiarczany amonu i kwaśnego siarczyny sodu. Reakcja kopolimeryzacji zachodzi w ciągu kilku godzin.

Przykład I. Do mieszalnika wprowadza się 180 ml tróchlorometanu, 360 ml kwasu akrylowego, 50 g akryloamidu i 10 g polioksymetyleny. Następnie ogrzewa się mieszaninę do temperatury 30°C i przez 10 minut dodaje kroplami 2,5 ml stężonego kwasu siarkowego. Po 4 godzinach całość neutralizuje się kwaśnym węglanem sodu do pH 5, a potem ekstrahuje się z mieszaniny 3600 ml wody rozpuszczalne półprodukty. Ekstrakt wodny wobec rodnikowych katalizatorów po 320 sekundach kopolimeryzuje tworząc usieciowany niesprężysty żel, wiążący w 90% wodę ze środowiska. Jest on nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie.

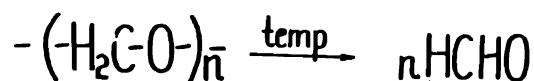
Przykład II. Do mieszalnika wprowadza się 200 ml czterochlorometanu, 160 g soli sodowej kwasu akrylowego, 40 g akryloamidu i 10 g polioksymetyleny, następnie w temperaturze otoczenia przez 20 minut dodaje się kroplami 3,5 ml stężonego kwasu siarkowego. Po sześciu godzinach całość neutralizuje się kwaśnym węglanem sodu do pH 6, a potem ekstrahuje się z mieszaniny 2000 ml wody rozpuszczalne półprodukty. Ekstrakt wodny wobec katalizatorów rodnikowych po 120 sekundach kopolimeryzuje tworząc usieciowany żel, wiążący w 95% wodę ze środowiska. Jest on nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie.

Przykład III. Do mieszalnika wprowadza się 100 ml czterochlorometanu, 180 g soli amonowej kwasu akrylowego, 30 g akryloamidu i 6 g polioksymetyleny, następnie ogrzewa się całość do temperatury 50° i przez 20 minut wkrapla się 2 ml stężonego kwasu solnego. Po 3 godzinach neutralizuje się wodę amoniakalną do pH 6, a potem ekstrahuje się 1500 ml wody rozpuszczalne produkty. Ekstrakt wodny wobec katalizatorów rodnikowych po 60 sekundach kopolimeryzuje tworząc usieciowany żel, wiążący w 98% wodę ze środowiska

Przykład IV. Do mieszalnika wprowadza się 100 ml tróchlorometanu, 62 g soli potasowej kwasu akrylowego, 20 g akryloamidu i 1 g polioksymetyleny, następnie ogrzewa się do temperatury 35°C i dodaje się kroplami przez 15 minut 1,7 ml stężonego kwasu solnego. Po pięciu godzinach całość neutralizuje się kwaśnym węglanem sodu do pH 6, a potem ekstrahuje się 1000 ml wody rozpuszczalne produkty. Ekstrakt wodny wobec katalizatorów rodnikowych po 120 sekundach kopolimeryzuje tworząc usieciowany żel wiążący w 85% wodę ze środowiska.

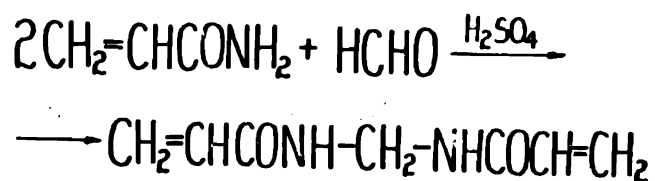
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania półproduktów pochodnych kwasu akrylowego do utwardzania gruntu, z n a m i e n n y t y m , że mieszaninę akryloamidu i kwasu akrylowego, względnie jego soli z kationami metali jednowartościowych sporządzoną w stosunku molowym 1:1 — 10, poddaje się reakcji częściowej kondensacji z polioksymetylenem w obecności silnych kwasów nieorganicznych wprowadzanych do środowiska w stosunku molowym do akryloamidu wynoszącym 0,02—0,25:1, w chlorowanych węglowodorach alifatycznych, w temperaturze 20—60°C, w czasie 3—8 godzin, po czym całość neutralizuje się i ekstrahuje wodą.



gdzie $n < 100$

Schemat I



Schemat II