



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223435

(11)

(B1)

(51) Int. C1.3
C 07 C 102/00
C 07 C 103/133

(22) Přihlášeno 29 01 82

(21) (PV 616-82)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

PAŘÍZEK RUDOLF ing., PARDUBICE, KOCIÁNOVÁ MARCELA ing.,
NÁJEMNÍK VLADIMÍR, SOKOLOV

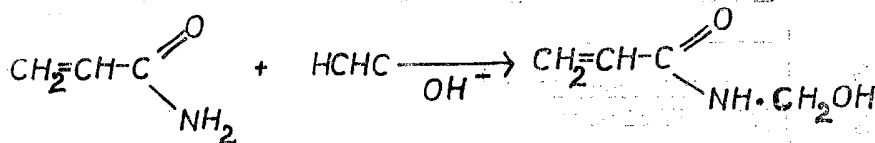
[54] Způsob přípravy vodných roztoků N-methylolakrylamidu

1

2

Vynález popisuje způsob přípravy vodných roztoků N-methylolakrylamidu, prostých nežádoucích zplodin konkurenčních reakcí, za použití vodných roztoků formaldehydu a krystalického akrylamidu nebo jako roztoků jako výchozích surovin za teplot $< 45^{\circ}\text{C}$ a $\text{pH} > 9$. Příprava probíhá s použitím pouze vlastního tepelného zabarvení reakce, která je ukončována za hodinu od dosažení teplotního maxima. Roztoky N-methylolakrylamidu připravené postupem podle vynálezu je možno bezprostředně použít kupříkladu jako sítující složky při výrobě termoreaktivních typů disperzí.

Roztoky N-methylakrylamidu (N-hydroxymethylakrylamidu) jsou při výrobě termoreaktivních disperzí používány jako síťující složka. Monomer vzniká reakcí



Průmyslové provedení této reakce vycházejí obvykle z krystalického akrylamidu a paraformaldehydu jako výchozích surovin. Methylolace je prováděna za teplot $> 50^\circ\text{C}$ a přítomnosti organických rozpouštědel, nebo v tavenině [Feuer H. Lynch U. E.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5027 (1953)] USP 2 869 861 a 2 862 862 (1956), brit. 1 140 905 (1969).

Patentován byl [US 3 887 618 (1975)] i kontinuální způsob výroby monomeru reakcí na 40 až 75°C předehřátých roztoků výchozích látek při pH 6,5 až 7,5 v koloně vyplněné anexovou pryskyřicí.

US 3 064 050 (1962) chrání způsob výroby krystalického N-methylakrylamidu prostého příměsí výchozích surovin (a zplodin případných konkurenčních reakcí) z akrylamidu a paraformaldehydu. Methylolace je prováděna za přítomnosti odstupňovaného množství vody na předem zvolené a po celou dobu operace ohřevem, případně chlazením udržované teplotní hladině a tomu odpovídající reakční době. Krystalický monomer se získá z reakční směsi jejím ochlazením. Zbytková množství výchozích surovin a zplodin konkurenčních reakcí se při tomto provedení hromadí v matečných loužích.

Vzhledem k tomu, že pro značnou část průmyslových účelů není krystalická forma monomeru podmínkou a přítomnost zbytku akrylamidu v roztocích N-methylakrylamidu na závadu, nacházejí tyto stále širší uplatnění. Jejich výrobu lze realizovat kupříkladu podle AO 209 064 postupným dávkováním homogenní směsi pevných výchozích surovin do vody za teplot 40 až 60°C při současném udržování acidity prostředí v rozmezí pH 8 až 11.

TLC-analýzou roztoků monomeru získaných výše uvedenými pracovními postupy bylo však zjištěno, že právě provádění methylolace za vyšších teplot zvyšuje v alkalickém prostředí nebezpečí tvorby blíže neidentifikovatelných oligomerních až polymerních produktů. V případě poklesu pH do kyselé oblasti mohou pak vznikat paralelně i následně probíhajícími konkurenčními reakcemi bis(akrylamidomethyl)ether a N,N'-methylenbisakrylamid, jejichž přítomnost je v rezultujícím roztoku N-methylakrylamidu z hlediska jeho dalšího použití nežádoucí.

Stejně následky mají, za výše uvedených podmínek vedení methylolace, i momentální přítomnost velkého nadbytku jedné ze zá-

akrylamidu s formaldehydem (případně paraformaldehydem) podle následujícího reakčního schématu:

kladních surovin v reagující směsi a hlavně překročení optimální, tj. v tomto případě jen právě potřebné, reakční doby. Po této době je nutné zabránit znehodnocení produktu nežádoucími reakcemi úpravou pH roztoku otupením alkality.

Na konec methylolace je usuzováno z výsledků analýz stanovení obsahu volného formaldehydu v reakční směsi, které se provádějí v průběhu operace, tedy způsobem poměrně náročným na čas.

Shora uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podle našeho vynálezu, který spočívá v tom, že se pH reakční směsi nastaví předem a veškerý akrylamid se do předloženého nepředehřátého roztoku formaldehydu vnese najednou. Konec právě potřebné reakční doby je spolehlivě indikován vlastním tepelným zabarvením průběhu reakce, která se ukončí za hodinu od dosažení teplotního maxima.

Výhodou tohoto postupu je především skutečnost, že připravené roztoky N-methylakrylamidu obsahují pouze prakticky konstantní podíl výchozích surovin, který nevylučuje možnost použití produktu při většině dalších průmyslových aplikací, kupříkladu jako síťující složky při výrobě termoreaktivních disperzí. V žádném případě nebyla zjištěna přítomnost zplodin konkurenčních reakcí, ať už paralelních, nebo následných, která je z hlediska dalšího použití roztoků N-methylakrylamidu nežádoucí. Dále odpadá nutnost analytické kontroly průběhu methylolace průběžným stanovením pH a obsahu volného formaldehydu za účelem určení konce reakce.

Příklad 1

Do skleněné baňky objemu 2 l, opatřené míchadlem a teploměrem, předložíme 531 g 35- až 37% vodného roztoku formaldehydu, 3,8 ml 10% NaOH, 0,1 g NaNO₂ a za míchání vsypeme 450 g akrylamidu. Teplota reakční směsi o pH 10 až 11 poklesne v důsledku záporného rozpouštěcího tepla akrylamidu na 2 až 6°C . Postupující reakcí pak během ca 3 hodin stoupne na 27 až 32°C . Po dosažení teplotního maxima mícháme další hodinu.

Výtěžek:

985 g 56- až 58% vodného alkalického roztoku N-methylakrylamidu.

Konverze akrylamidu:
0,850 až 0,890.

Konverze formaldehydu:
0,950.

Selektivita reakce:
86 až 89 %.

Takto připravený produkt lze bezprostředně použít jako síťující složku při výrobě příslušných typů termoreaktivních disperzí.

Příklad 2

Do smaltovaného reaktoru objemu 200 l, opatřeného duplikátorem a kotvovým míchadlem, předložíme 58,4 kg 35- až 37% vodného roztoku formaldehydu, 0,36 l 10% NaOH, 12 g NaNO₂ a za míchání vsypeme 50 kg akrylamidu.

Teplota reakční směsi o pH 10 až 11 poklesne z důvodů uvedených v příkladu 1, na 6 až 8 °C. Pak během ca 3 hodin vystoupí na 26 až 30 °C. Po dosažení teplotního maxima mícháme další hodinu. Nakonec upravíme pH reakční směsi za stálého míchání 10% H₂SO₄ na hodnotu 5,5 až 7.

Výtěžek:
109 kg 58% vodného roztoku N-methylolakrylamidu.

Konverze akrylamidu:
0,910 až 0,940.

Konverze formaldehydu:
0,880 až 0,890.

Selektivita reakce:
89 až 90 %.

Připravený roztok monomeru lze skladovat po dobu minimálně 6 týdnů, aniž by došlo ke zhoršení jeho kvality polymerováním.

Příklad 3

Do skleněné baňky objemu 2 l opatřené

míchadlem a teploměrem, předložíme 555 g 35% vodného roztoku formaldehydu, 3,8 ml 10% NaOH, 0,15 g NaNO₂ a za míchání přilijeme 900 g 50% vodného roztoku akrylamidu. Teplota reakční směsi o pH 10 až 11 stoupne v průběhu 40 minut z počátečních 20 až 22 °C na 38 °C, pak začne znovu klesat. Hodinu po dosažení teplotního maxima je reakce skončena.

Výtěžek:
1459 g 35% vodného alkalického roztoku N-methylolakrylamidu.

Konverze akrylamidu:
0,880.

Konverze formaldehydu:
0,866.

Selektivita reakce:
88,8 %.

Příklad 4

Do skleněné baňky obsahu 2 l opatřené míchadlem a teploměrem předložíme 1005 g 19% vodného roztoku formaldehydu, 3,8 ml 10% NaOH, 0,2 g NaNO₂ a za míchání přilijeme 900 g 50% vodného roztoku akrylamidu.

Teplota reakční směsi o pH 10 až 11 stoupne během 90 minut z počátečních 20 až 22 °C na 32 až 33 °C, pak začne znovu klesat. Za hodinu od tohoto okamžiku je reakce skončena.

Výtěžek:
1909 g 31% vodného alkalického roztoku N-methylolakrylamidu.

Konverze akrylamidu:
0,894.

Konverze formaldehydu:
0,865.

Selektivita reakce:
91,7 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy vodných roztoků N-methylolakrylamidu reakcí akrylamidu nebo jeho roztoků s vodnými roztoky formaldehydu za teplot $< 45^{\circ}\text{C}$ vyznačený tím, že se methylolace akrylamidu provede jednorázovým vnesením akrylamidu nebo jeho roztoku do předloženého nepředehřátého roztoku formaldehydu s přísadou inhibitoru polymerace, kterým mohou být dusitan sodný, síran měďnatý, případně sloučeniny fenolického typu nebo jejich deriváty; a zásady, s výhodou hydroxidy alkalických kovů upravující pH reakční směsi na hodnotu > 9 , při molárním poměru formaldehydu k

akrylamidu 1 až 1,04, přičemž je konec reakční doby indikován tepelným zbarvením průběhu reakce, a reakce se ukončí hodinu po dosažení teplotního maxima.

2. Způsob přípravy podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce provádí při pH 10 až 11 dosaženého jednorázovým přidavkem hydroxidu sodného, za použití dusitanu sodného jako inhibitoru polymerace, při molárním poměru formaldehydu k akrylamidu 1,02.

3. Způsob přípravy podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce provádí při pH > 11 .