



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

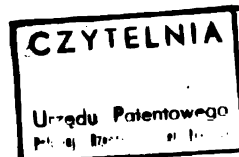
Zgłoszono: 21.08.79 (P. 217910)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.81

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1984

Int. Cl.⁸
C08F 220/06



Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Antoni Kukuczka, Daniel Maksymiec,
Jerzy Wasilewski, Mieczysław Zawadzki, Wanda
Powierza, Stanisław Boguszewski, Genowefa Chmura

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-
chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylanu magnezu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylanu magnezu, znajdujących zastosowanie szczególnie jako środki ognioodporne i przeciwnilne materiałów palnych.

Znane metody wytwarzania polimerów akrylanu magnezu polegają na polimeryzacji akrylanu magnezu w środowisku wodnym rozpoczętej przez wprowadzenie inicjatorów polimeryzacji. Reakcji tej nie można jednak prowadzić w reaktorach ponieważ powstające wówczas polimery wypadają z roztworu, i opadając na dno skleja się tworząc zwarty, elastyczny żel nierozpuszczalny w wodzie, nie znajdujący zastosowania.

Poliakrylan magnezu jest jednak znanym środkiem stosowanym zwłaszcza do tamowania przepływu wody, uszczelniania materiałów porowatych, jako dodatek do betonów. W tych zastosowaniach poliakrylany magnezu powstają w miejscach stosowania na przykład polimeryzację prowadzi się bezpośrednio w uszczelnianym materiale porowatym lub w zaprawie cementowej. Wymaga to stosowania odpowiednich inicjatorów oraz specjalnych technik co jest uciążliwe i ogranicza stosowanie polimerów akrylanu magnezu. Nie każdy materiał porowaty można uszczelniać przez przeprowadzenie w jego porach polimeryzacji akrylanu magnezu na przykład jeśli w materiale uszczelnianym występują jony miedzi reakcja polimeryzacji nie zachodzi.

2

Celem wynalazku było znalezienie takiej postaci polimerów akrylanu magnezu aby nadawały się one do stosowania metodą iniekcji lub powierzchniowego nanoszenia.

5 Istotą wynalazku jest zastosowanie w sposobie wytwarzania poliakrylanów magnezu odpowiednich parametrów reakcji oraz dodatku kwasu akrylowego. Sposobem według wynalazku 100 części wagowych wodnego roztworu o temperaturze otoczenia, zawierającego 9—20% wagowych akrylanu
10 magnezu, 3—10% wagowych kwasu akrylowego i 0,02—0,5% wagowych inicjatorów polimeryzacji dozuje się do 10—100 części wagowych wody, wodnego roztworu akrylanu magnezu i kwasu akrylo-
15 wego zawierającego ewentualnie inicjatory polimeryzacji, lub roztworu poliakrylanu magnezu, z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekraczała 100°C, a po zakończeniu dozowania mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze
20 reakcji do zaniku wolnych monomerów, wprowadzając ewentualnie dodatkowo 0,02—0,5% wagowych inicjatorów polimeryzacji, po czym produkt schładza się. Jako inicjatory polimeryzacji mogą być
25 stosowane związki znane do tego celu. Korzystnie jest stosować mieszaninę pirosiarczyny sodowego z nadsiarczanem amonu w stosunku wagowym 1:1 lub sam nadsiarczan amonowy.

30 Produkt uzyskany sposobem według wynalazku jest jasnożółtą klarowną cieczą o dużej lepkości rozpuszczalną w wodzie. W sposobie według wy-

nalazku, w zależności od ilości wprowadzonego kwasu akrylowego i temperatury polimeryzacji uzyskuje się produkt o różnej lepkości. I tak rozpuszczalny w wodzie, posiadający wysoką lepkość polimer można uzyskać wprowadzając około 3% kwasu akrylowego i prowadząc polimeryzację w temperaturze 50–60°C. Zwiększając ilość kwasu akrylowego i podnosząc temperaturę uzyskuje się produkty o niższej lepkości. W ten sposób regulować można lepkość produktu w zależności od wymagań. W sposobie według wynalazku wzrost lepkości uzyskanego produktu można osiągnąć w ten sposób, że otrzymany opisanym sposobem roztwór polimerów akrylanu magnezu traktuje się jako środowisko reakcji do którego wkrapla się wodny roztwór zawierający 9–20% akrylanu magnezu, 3–10% kwasu akrylowego i 0,02–0,5% inicjatorów polimeryzacji.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się polimer akrylanu magnezu pod inną postacią niż dotychczas był on znany. Rozpuszczalność w wodzie tego produktu czyni z niego środek nadający się w sposób bezpośredni do stosowania przez iniekcję powlekanie, nasycanie itp. Roztwór wodny polimeru jest stabilny w czasie i nie wymaga specjalnego przechowywania.

Roztwór poliakrylanu magnezu doprowadzony przez rozcieńczenie wodą do wymaganego stężenia po wprowadzeniu na powierzchnię lub do wnętrza porowatych materiałów przechodzi łatwo w stały zwarty żel tworząc elastyczną, ciągłą błonę, nieprzepuszczającą wody i gazów. Produkt nadaje się do tamowania przepływu wody, uszczelniania materiałów porowatych, jako dodatek uszlachetniający betony, a ponadto nadaje doskonale własności ognioodporne i przeciwgnilne materiałom palnym szczególnie drewnu, tkaninom, celulozie, gumie czy tworzywom poliuretanowym.

Przykład I. 100 g wodnego roztworu o temperaturze 18°C zawierającego 9,7 g akrylanu magnezu, 5,2 g kwasu akrylowego i 0,2 g nadsiarczuanu amonu wkraplano przy energicznym mieszaniu do 10 g wody destylowanej ogrzanej do temp. 80°C. Roztwór dozowano z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekroczyła 80°C. Po zakończeniu wkraplania, które trwało około 60 minut produkt wygrzewano jeszcze w temperaturze 80°C przez 1,5 godz. po tym czasie nie stwierdzono wolnych monomerów, produkt schłodzono. Uzyskano około 110 g 13,5% roztworu poliakrylanu magnezu w postaci jasnożółtej klarownej cieczy o lepkości 180 mPa·s doskonale rozpuszczającej się w wodzie. Produkt ten wprowadzony do wnętrza porowatych materiałów przechodzi w stały żel tworząc elastyczną ciągłą błonę, nie przepuszczającą wody i gazów, dzięki czemu nadaje się do tamowania przepływu wody, uszczelniania materiałów porowatych. Materiały palne takie jak drewno, tkaniny, tworzywa sztuczne impregnowane tym produktem posiadają własności ognioodporne i przeciwgnilne.

Dla porównania przeprowadzono reakcję polimeryzacji w następujący sposób: 100 g roztworu wodnego zawierającego 9,7 g akrylanu magnezu, 5,2 g kwasu akrylowego i 0,2 g nadsiarczuanu amonu

nu ogrzano do temp. 80°C w kolbie szklanej, zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną. Silnie egzotermiczna reakcja spowodowała wzrost temperatury do 100°C, produkt reakcji częściowo się zestalił, rozdzielił na dwie warstwy. Dolna warstwa stanowiąca około 1/4 objętości mieszaniny reakcyjnej i zawierająca praktycznie całą ilość akrylanu magnezu była nierozpuszczalna w wodzie. Przeprowadzona próba porównawcza bez udziału kwasu akrylowego polegająca na wkraplaniu do ogrzanej wody wodnego roztworu akrylanu magnezu z nadsiarczaniem amonu dała również negatywny wynik w postaci wypadających w czasie reakcji kłaczków polimeru, zbierających się i sklejających na dnie naczynia, tworzących zwartą elastyczną warstwę nierozpuszczalną w wodzie.

Przykład II. 100 g wodnego roztworu zawierającego 13 g akrylanu magnezu, 7 g kwasu akrylowego i 0,33 g nadsiarczuanu amonu wkraplano przy energicznym mieszaniu do 33,3 g wody destylowanej ogrzanej do temperatury 80°C. Roztwór dozowano z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekroczyła 90°C. Czas dozowania wynosił 1 godz. Po zakończeniu wkroplania, produkt przy ciągłym mieszaniu wygrzewano jeszcze w temperaturze 90°C przez 1,5 godz., po tym czasie nie stwierdzono wolnych monomerów, produkt schłodzono. Uzyskano około 133 g wodnego 15% roztworu poliakrylanu magnezu w postaci jasnożółtej, klarownej cieczy, o lepkości 94 mPa·s, doskonale rozpuszczającej się w wodzie.

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie I 100 g roztworu wodnego zawierającego 10 g akrylanu magnezu, 10 g kwasu akrylowego, 0,33 g nadsiarczuanu amonu wkraplano do 100 g ogrzanej wody destylowanej, utrzymując temperaturę 80°. Po zakończeniu wkraplania do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 0,30 g pirosiarczynu sodu i mieszając wygrzewano w temperaturze 90° przez 1 godz., po tym czasie nie stwierdzono wolnych monomerów. Uzyskano około 200 g 10% wodnego roztworu poliakrylanu magnezu o lepkości 39 mPa·s.

Przykład IV. 100 g wodnego roztworu, zawierającego 17,33 g akrylanu magnezu, 9,33 g kwasu akrylowego i 0,33 g nadsiarczuanu amonu wdozowano do 33,3 g wody, ogrzanej do temperatury 60°C. Roztwór dozowano z taką prędkością, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 80°C. Po zakończeniu dozowania wprowadzono 0,25 g pirosiarczynu sodu i 0,25 g nadsiarczuanu amonu wygrzewając całość przez 1 godz. w temperaturze 80°C. Uzyskano 133 g produktu o stężeniu około 20% wag. i lepkości 179 mPa·s. Produkt posiadał własności analogiczne do produktu opisanego w przykładzie I.

Przykład V. 100 g wodnego roztworu zawierającego 9,25 g akrylanu magnezu, 4,94 g kwasu akrylowego i 0,024 g nadsiarczuanu amonu i 0,024 g pirosiarczynu sodu dozowano do 25 g wodnego roztworu poliakrylanu magnezu, otrzymanego w przykładzie II. Dozowanie prowadzono z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekroczyła 65°C. Po zakończeniu dozowania roztworu produkt wygrzewano w temperaturze około 65°C w czasie 4 godzin. Uzyskano około 125 g ciekłego

rozpuszczalnego w wodzie produktu o lepkości 216 mPa·s i stężeniu ok. 14% wag.

Przykład VI. 100 g wodnego roztworu zawierającego 9 g akrylanu magnezu, 3 g kwasu akrylowego i 0,5 g nadsiarczuanu amonu dozowano do 50 g wodnego roztworu akrylanu magnezu i kwasu akrylowego, zawierającego 4,5 g akrylanu, 1,5 g kwasu oraz 0,1 g pirosiarczynu sodu. Roztwór dozowano z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekroczyła 60°C. Po zakończeniu dozowania, całość wygrzewano w 60°C przez 2 godziny. Uzyskano około 150 g produktu, dobrze rozpuszczalnego w wodzie, o stężeniu około 12% wagowych i lepkości 420 mPa·s.

Przykład VII. 100 g wodnego roztworu zawierającego 20 g akrylanu magnezu, 10 g kwasu akrylowego i 0,02 g nadsiarczuanu amonu dozowano do 100 g wody, ogrzanej do 90°C. Dozowanie prowadzono z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 100°C. Produkt wygrzewano przez 4 godz. w temperaturze około 100°C, wprowadzając dodatkowo 0,02 g nadsiarczuanu amonu. Uży-

skano około 200 g 15% roztworu polimeru, o lepkości 315 mPa·s.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylanu magnezu, **znamienny tym**, że 100 części wagowych wodnego roztworu o temperaturze otoczenia, zawierającego 9—20% wagowych akrylanu magnezu, 3—10% wagowych kwasu akrylowego i 0,02—0,5% wagowych inicjatorów polimeryzacji dozuje się do 10—100 części wagowych wody, wodnego roztworu akrylanu magnezu i kwasu akrylowego zawierającego ewentualnie inicjatory polimeryzacji, lub roztworu poliakrylanu magnezu z taką prędkością aby temperatura reakcji nie przekroczyła 100°C, a po zakończonym dozowaniu mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze reakcji do stwierdzenia braku wolnych monomerów, wprowadzając ewentualnie dodatkowo 0,02—0,5% wagowych inicjatorów polimeryzacji, po czym produkt schładza się.