



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 302

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 06 78
(21) PV 3602 - 78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 2/20

(40) Zveřejněno
(45) Vydáno 01 12 82

(75)

Autor vynálezu ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., Kladno

HORÁK DANIEL ing., Praha

KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., Praha

(54)

Způsob přípravy sférických polymerních mikročástic

1

Vynález se týká přípravy polymerních mikročástic suspenzní radikálovou polymerizací vhodného stabilizátoru disperse, který umožňuje získávat částice s úzkou distribucí v oblasti velikostí 2 až 30 μm . Tyto částice lze pak použít jako náplň kolon pro chromatografii, k vytváření chromatografických vrstev, jako nosiče syntetických i přírodních katalyzátorů, sorbentů, reagensů, v lékařství, v hydrometalurgii, zpracování vod atp. Rostoucí význam jakož i rozsah použití je do jisté míry omezen obtížností získávání částic shora uvedeného rozměru. Běžné suspenzní polymerizace umožňují bez mimořádného úsilí získávat částice o rozměru 50 μm až několik mm. Údovnikovi je zřejmé, že produkt suspenzní polymerizace obsahuje částice nejrozumnějších velikostí. Pak samozřejmě s ohledem na šíři distribuce velikostí nutně musí být přítomna i část polymeru ve formě velmi malých částic o rozměru pod např. 50 μm . Jejich množství je však velmi nízké a s ohledem na nutnost jejich separace od částic větších a na velké množství v podstatě nežádoucích frakcí je cena malých částic neúměrně vysoká.

Snížení velikosti částic lze dosáhnout několika způsoby. Podle čs. autorského osvědčení č. 196 794 se získávají mikročástice s využitím principu nesnášenlivosti polymerů tak, že se monomer nebo směs monomerů disperguje v makromolekulárním tekutém médiu a po zahřátí zahajujícím polymerizací se odměsí vznikající polymer ve formě pravidelných kuliček.

Tento postup se osvědčuje zejména při výrobě mikročástic z anorganických polymerů

200 302

(např. silikagelu). V oblasti organických polymerů je jistou nevýhodou obtížné odstraňování dispergačního média z hotového produktu a v případě potřeby makroporézního polymerního materiálu i složitá volba systému dispergovadlo-inertní fáze, který by měl být navzájem nemisitelný.

Na rozdíl od předešlého principu, který vyžaduje úplnou změnu polymerizačního systému, jsou k dispozici i další, jež umožňují získání malých částic s nasadou shodnou jako pro částice větších rozměrů. Ke snížení velikosti vede zvýšení účinnosti míchání, jehož lze dosáhnout jednak zvýšením otáček míchadla, jednak změnou tvaru míchadla, který zaručí větší účinnost. Oba tyto způsoby jsou však rovněž omezeny, neboť účinnost míchání nelze zvyšovat bez omezení.

Dále lze snížit velikost částic do mikronové oblasti volbou vhodného dispergačního činidla - stabilizátoru suspenze, který zabráňuje koalescenci částic v průběhu polymerizace. Jako stabilizátory pro výrobu mikročástic jsou podle DOS 2519949 známy blokové kopoly-mery typu AB sestávající z lipofilního a hydrofilního bloku různé délky (polymerizačního stupně) a různého chemického složení, např. kvarterizovaný polystyren-poly-2-vinylpyridin, polystyren-poly(dimethyl-aminoethyl)methakrylát, polyvinylchlorid-polyvinylacetát, polystyren-polyvinylpyrrolidon. Tato dispergační činidla však nejsou běžná na trhu a jejich syntéza vyžaduje zvládnutí relativně náročné iontové polymerizace. Podle US patentu 1,864.978 a 1,732.795 jakož i podle NSR patentu 558.590 se používá jako emulgátoru při suspenzní polymerizaci mýdel, které však zvyšují rozpustnost monomerů ve vodní fázi a rovněž i podíl emulsně vzniklého polymeru ve formě submikroskopických částic, které je nutné z produktu pracně odstraňovat.

Nevýhody uvedených stabilizátorů odstraňuje postup podle vynálezu, který spočívá v použití běžně dostupného vodorozpustného polymeru ve zvýšené koncentraci jako stabilizátoru suspenze umožňujícího výrobu mikročástic o rozměrech od 3 μ m výše i ve formě makroporézních sferických tělísek s velmi úzkou distribucí velikostí. Předmětem vynálezu je tedy způsob přípravy sferických polymerních mikročástic suspenzní radikálovou polymerizací vyznačený tím, že se jako dispersní fáze použije 0,5 až 5 % hmotnostních vodní roztok polyvinylalkoholu, jehož molekulová hmotnost je větší než 100 000.

Podstatnou předností uvedeného postupu je skutečnost, že přímo z polymerizace lze získat produkt, z něhož až 90 % částic je možno označit jako mikročástice a používat je v naznačených aplikacích. Dále je to skutečnost, že systém funguje universálně pro různé monomerní směsi a umožňuje rovněž získat makroporézní produkty a konečně, že tyto částice vznikají i za průmyslově realizovatelných podmínek, čímž se myslí zejména, při intenzitě míchání realizovatelné v běžných reaktorech pro suspenzní polymeraci.

Příklad 1

Do reaktoru o objemu 250 ml opatřeného kotvovým míchadlem byla předložena směs glycidylmethakrylátu (14 ml), ethylendimethylakrylátu (6 ml), cyklohexanolu (27 ml) a laurylalkoholu (3 ml) v níž byly rozpuštěny 0,2 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu). K této směsi byl přilít 0,5 % hmotnostní vodní roztok polyvinylalkoholu (BDH England, mol. hmotnost 125 000) a obě fáze 10 min zbaveny kyslíku proudem dusíku. Reaktor byl uzavřen a spuštěno míchání

(800 min⁻¹) a vyhřívání. Polymerizace probíhala 8 hodin při teplotě 70 °C. Po skončení byl získán produkt ve formě mikročástic se středem distribuce 22 μm, přičemž 50 % veškerých částic mělo průměr v rozmezí 7 až 33 μm.

Příklad 2 - 6

Shodným postupem jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že byly použity jiné koncentrace roztoku polyvinylalkoholu byly připraveny částice, jejichž rozměr udává tabulka

	koncentrace poly- vinylalkoholu, %	střed distribu- ce, μm	80 % částic v rozmezí, μm
Příklad 2	1	18	6,5 - 31
Příklad 3	2	13	7,5 - 17,5
Příklad 4	3	6,9	4 - 10
Příklad 5	4	5,5	3,5 - 7,5
Příklad 6	5	3,2	2 - 5

Příklad 7

Podobně jako u příkladu 4 byla provedena polymerizace s tím rozdílem, že namísto glycidylmethakrylátu byl jako monomer použit 2-hydroxyethylmethakrylát ve stejném objemu. Byl získán produkt ve formě mikročástic se středem distribuce 5 μm a 80 % částic mělo průměr 3 až 7 μm.

Příklad 8

Postupem podle příkladu 3 s tím rozdílem, že místo ethylendimethakrylátu byl použit 2-hydroxypropylendimethakrylát byly připraveny mikročástice se středem distribuce 14,2 μm a 80 % všech částic mělo průměr v intervalu 8,1 - 16 μm.

Příklad 9

Postupem podle příkladu 3 s tím rozdílem, že místo glycidylmethakrylátu byla použita směs 5 ml akrylonitrilu a 8 ml glycidylakrylátu byly získány mikročástice se středem distribuce 12,5 μm a 80 % všech částic mělo průměr v intervalu 7,6 - 14,8 μm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

působ přípravy sferických polymerních mikročástic suspenzní radikálovou polymerizací vy-
sazený tím, že se jako disperzní fáze použije 0,5 až 5 % hmot. roztok polyvinylalkoholu,
jehož molekulová hmotnost je větší než 100 000.