

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

101002

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.11.75 (P. 185089)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl.² C08F 20/06
C08F 20/56
C08F 2/16

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Janina Olkowska, Genowefa Chmura,
Wanda Powierza, Władysław Pyplawiec, Marian Łuczak

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

Sposób wytwarzania poliakrylanów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych, a zwłaszcza akryloamidów, soli amonowych i soli metali alkalicznych kwasu akrylowego i metakrylowego oraz ich kopolimerów.

Rozpuszczalne w wodzie poliakrylany mają szerokie zastosowanie przemysłowe, jako środki zagęszczające, stabilizatory emulsji, flokulanty, środki flotacyjne, dyspergatory i inne.

Szczególnie interesujące są wielkocząsteczkowe polimery i kopolimery akryloamidu oraz soli amonowych i sodowych kwasu akrylowego, posiadające ciężary cząsteczkowe w zakresie kilku do kilkunastu milionów, charakteryzujące się doskonałymi zdolnościami sedymentacyjnymi, stosowane szeroko do usuwania różnego typu zawiesin z wód przemysłowych i ścieków.

Sposób otrzymywania wymienionych wyżej polimerów akrylowych w skali technicznej jest jednak niezmiernie uciążliwy i dotychczas, mimo istnienia licznych rozwiązań chronionych patentami, nie został rozwiązany w sposób zadowalający. Przyczyną występujących trudności technologicznych jest fakt, że wielkocząsteczkowe polimery i kopolimery wymienionych wyżej związków akrylowych otrzymuje się w postaci zwartych, elastycznych żeli, o bardzo wysokiej zawartości wody, sięgającej 70 i więcej procent. Otrzymanie produktu handlowego w postaci proszku, co jest niezbędne

2

dla większości zastosowań, wymaga wysuszenia i zmielenia otrzymanych żeli.

Operacje te wymagają uprzednio rozdrobnienia żelu, co jest czynnością prawie niewykonalną z uwagi na jego wysoką elastyczność i własności klejące żelu, wynikające z wysokiej jego higroskopijności. Ta ostatnia przyczyna powoduje również dalsze trudności na etapie suszenia, prowadząc do ponownego sklejanego już raz rozdrobnionych cząstek i tworzenia dużych brył o bardzo wysokiej twardości. Stąd też liczne badania zmierzające w kierunku znalezienia sposobu pozwalającego na uzyskanie bezpośrednio po polimeryzacji produktu w postaci silnie rozdrobnionej, a nawet bezwodnej. I tak na przykład w opisie patentowym W. Brytanii nr 1 160 843 zaleca się prowadzenie polimeryzacji w temperaturze 80°C w emulsji olejowej w obecności czynników dyspergujących. Proponowany sposób nie zapewnia jednak uzyskania polimerów o dostatecznie wysokim ciężarze drobinowym, a operowanie znaczną ilością rozpuszczalników i chemikaliów komplikuje i podraża proces, zaś uzyskane w toku polimeryzacji granulki ulegają ponownemu sklejanemu już przy opróżnianiu reaktora, a zwłaszcza na etapie suszenia. Podobne wady wykazują rozwiązania przedstawione w opisach patentowych, japońskim nr 9656/67/, oraz St. Zjedn. Am. nr 3 507 840, zastrzegające prowadzenie polimeryzacji w zawieszinie, połączone z azeo-

tropowym oddzielaniem wody za pomocą rozpuszczalników organicznych.

Bardziej interesujący jest sposób podany w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 956 046 i japońskim nr 738 755, polegający na polimeryzacji, połączonej z równoczesnym suszeniem w zawiesinie w ogrzanej gazie. Nie wymaga on stosowania dodatkowych chemikalii, jednakże wskutek wysokiej temperatury polimeryzacji, uzyskane polimery charakteryzują się zbyt niskim ciężarem drobinowym i nie nadają się jako flokulanty.

Sposób według wynalazku eliminuje opisane wyżej trudności.

Istota wynalazku polega na tym, że proces polimeryzacji lub kopolimeryzacji wodnych roztworów monomerów akrylowych prowadzi się na podłożu stałego, drobno sproszkowanego, obojętnego rozcieńczalnika, na który nanosi się przez natryskiwanie lub w inny dowolny sposób, wodne roztwory monomerów akrylowych z dodatkiem inicjatorów.

Równocześnie z nanoszeniem wodnego roztworu monomeru akrylowego na przygotowane podłoże rozcieńczalnika można doprowadzić w dowolny sposób dodatkowe ilości stałego rozcieńczalnika. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze od -30 do $+100^{\circ}\text{C}$, najkorzystniej $+10$ do $+30^{\circ}\text{C}$, a otrzymany produkt oddziela się od stałego rozcieńczalnika przez odsianie, suszy i rozdrabnia w znany sposób, natomiast stały rozcieńczalnik zawraca się do procesu.

Jako rozcieńczalnik można stosować skrobię, rozdrobniony polimer lub kopolimer akrylowy otrzymany sposobem według wynalazku lub też inną sproszkowaną stałą substancję, nie wchodzącą w reakcję z mieszaninami reakcyjnymi stosowanymi w procesie polimeryzacji.

Przy odpowiedniej technice rozprawiania roztworu polimeryzujących monomerów, na przykład przez natryskiwanie lub równoczesne doprowadzanie wraz ze sproszkowanym rozcieńczalnikiem, otrzymuje się produkt w postaci bardzo drobnych kuleczek.

Najlepiej jest stosować jako rozcieńczalnik, uprzednio otrzymany, drobny proszek tego samego polimeru, lub kopolimeru. Produkt pozbawiony jest wówczas obcych zanieczyszczeń. Można jednak, jeśli zachodzi potrzeba, użyć dowolnego, obojętnego rozcieńczalnika organicznego lub nieorganicznego. Jego wybór uzależniony jest od przewidywanego zastosowania gotowego produktu. I tak na przykład, w przypadku stosowania otrzymanych polimerów do flokulacji wodnych zawiesin, jako rozcieńczalnik z powodzeniem można stosować skrobię, która sama jest niezłym flokulantem. Przykładem innych rozcieńczalników jest na przykład tlenek glinu, krzemionka, aerosil, siarczany glinu i podobne.

Otrzymany sposobem według wynalazku produkt polimeryzacji w postaci perełek lub granulek o średnicy od $1-5$ mm łatwo oddziela się przez odsianie od drobnoziarnistego rozcieńczalnika, zwracanego napowrót do reakcji. Uzyskane w ten sposób drobne kulki żelu stanowią gotowy produkt, lub też można je, jeśli zachodzi potrzeba,

poddać suszeniu. W tym przypadku operacja ta jest znacznie prostsza niż w przypadku żelu rozdrabnianego mechanicznie. Poddawane suszeniu cząstki mają znacznie mniejszą średnicę, a pozostałe na ich powierzchni resztki sproszkowanego rozcieńczalnika, uniemożliwiają ponowne sklejenie i zbrylanie kulek produktu, ułatwiając jego mieszanie i przesypywanie, upraszczając i wydawnie skracając sam proces suszenia.

Przykład I. 100 g 36% -owego wodnego roztworu akrylanu sodowego zawierającego $1,259\%$ wagowych trójetanolaminy i $0,226\%$ wagowych nadsiarczany amonowego, wprowadzono kroplami w temperaturze 20°C na warstwę drobno sproszkowanego, suchego poliakrylanu sodu. Efekt cieplny obserwuje się po upływie 5 minut, a zakończenie polimeryzacji po około 8 minut. Po odsianiu otrzymano 92 g produktu w postaci granulek o średnicy $0,3-1,0$ cm; lepkość $0,5\%$ -owego wodnego roztworu żelu wynosi 257 cP. Żel jest doskonale rozpuszczalny w wodzie.

Przykład II. 100 g 50% -owego wodnego roztworu akryloamidu, zawierającego $0,622\%$ wagowych trójetanolaminy i $0,226\%$ wagowych nadsiarczany amonowego, wprowadzono kroplami w temperaturze 20°C na warstwę skrobi. Polimeryzacja rozpoczyna się po upływie 20 minut, a zakończenie przy całkowitej konwersji następuje po 30 minutach. Po odsianiu otrzymano 78 g żelowatego produktu w postaci granulek o średnicy $0,3-1$ cm. Lepkość $0,5\%$ -owego roztworu wodnego wynosi 36 cP. Produkt jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Przykład III. 100 g 36% -owego wodnego roztworu akrylanu sodowego, zawierającego $1,295\%$ wagowych trójetanolaminy i $0,226\%$ wagowych nadsiarczany amonowego, wprowadzono w temperaturze 30°C kroplami na warstwę skrobi i jednocześnie pokrywano ponownie warstwą skrobi.

Początek polimeryzacji na podstawie efektu cieplnego zaobserwowano po upływie 5 minut, zakończenie polimeryzacji przy pełnej konwersji po około 30 minutach.

Otrzymano 84 g produktu — żelu w postaci granulek o średnicy $0,1-1,0$ cm rozpuszczalnego w wodzie. Lepkość $0,5\%$ -owego wodnego roztworu wynosi 186 cP.

Przykład IV. 100 g wodnego roztworu, zawierającego 40% wagowych akryloamidu i 5% wagowych akrylanu amonowego, wkroplono w temperaturze około 100°C na warstwę skrobi.

Początek polimeryzacji (wraz z efektem cieplnym) zaobserwowano po upływie 10 minut, zakończenie przy całkowitej konwersji po około 30 minutach. Otrzymano 80 g żelowatego produktu w postaci granulek o średnicy do $1,0$ cm. Polimer jest rozpuszczalny w wodzie, a lepkość jego $0,5\%$ -owego roztworu wodnego wynosi 120 cP.

Przykład V. 100 g $55,4\%$ -owego wodnego roztworu akrylanu amonowego, zawierającego $3,6\%$

wagowych $\text{NH}_3\text{aq.}$, 0,6222% wagowych trójetanolaminy i 0,17% wagowych nadsiarczanu amonowego wprowadzono kroplami na warstwę skrobi oziębioną przeponowo do temperatury -30°C .

Początek polimeryzacji z nieznacznym efektem cieplnym zaobserwowano po upływie około 90 minut, zakończenie zaś po około 180 minut.

Otrzymano 82 g produktu — żelu w postaci granulki o średnicy 0,2—1,0 cm; polimeryzacja zachodzi z całkowitą konwersją. Granulki są rozpuszczalne w wodzie a lepkość 0,5%-owego wodnego roztworu wynosi 870 cP.

Przykład VI. 100 g 36%-owego wodnego roztworu akrylanu sodowego zawierającego 1,295% wagowych trójetanolaminy nakroplano w temperaturze 10°C na warstwę skrobi.

Początek polimeryzacji na podstawie efektu cieplnego obserwowano po 10 minutach, natomiast zakończenie po 15—30 minutach. Otrzymano 70 g produktu (żelu) granulowanego, o średnicy do 1,0 cm.

Produkt rozpuszcza się w wodzie — lepkość 0,5%-owego roztworu wynosi 80 cP.

Zastrzeżenia patentowe

5 1. Sposób wytwarzania poliakrylanów przez polimeryzację lub kopolimeryzację wodnych roztworów monomerów akrylowych wobec inicjatorów, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się na podłożu stałego, drobno sproszkowanego, obojętnego rozcieńczalnika, na który nanosi się, korzystnie przez natryskiwanie ewentualnie z równoczesnym doprowadzeniem dodatkowych ilości sproszkowanego rozcieńczalnika, roztwory monomerów i inicjatorów w temperaturze od -30 do $+100^\circ\text{C}$ najkorzystniej $+10$ do $+30^\circ\text{C}$ a uzyskany produkt oddzie-
10 la się od drobnosproszkowanego stałego rozcieńczalnika, zawracanego do procesu, suszy i rozdrabnia w znany sposób.

20 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako stały rozcieńczalnik stosuje się skrobię lub sproszkowany polimer lub kopolimer otrzymany sposobem według wynalazku.