



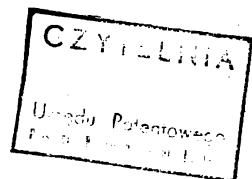
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.04.76 (P. 188688)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979



Int. Cl.²
C08F 20/06
C08F 20/04

Twórcy wynalazku: Maria Uhniat, Maria Rubaj, Leokadia Woroszyło,
Jerzy Wasilewski, Janusz Beres, Stanisław Kobylarz

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

Sposób wytwarzania liniowych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania liniowych polimerów lub kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego przez polimeryzację lub kopolimeryzację kwasu akrylowego, względnie pochodnych kwasu akrylowego z innymi monomerami dwufunkcyjnymi w rozpuszczalnikach polarnych, prowadzący do produktów wysokodrobinowych zwłaszcza przeznaczonych do otrzymywania zagęstników lub flokulantów.

Kwas akrylowy i jego nieorganiczne i organiczne pochodne można poddawać polimeryzacji wszelkimi znanymi sposobami, jak polimeryzacja w bloku, w emulsji, w suspensji czy rozpuszczalniku, stosując układy katalityczne działające według rodnikowego, jonowego i jonowokoordynacyjnego mechanizmu. W przemysłowej polimeryzacji związków akrylowych najczęściej stosuje się układy katalityczne działające według rodnikowego mechanizmu, pozostałe katalizatory mają małe głównie naukowo-badawcze znaczenie.

Katalizatory stosowane w rozpuszczalnikowych procesach polimeryzacji, oprócz wymaganej wysokiej aktywności muszą spełniać podstawowy warunek, a mianowicie muszą być dobrze rozpuszczalne w stosowanym rozpuszczalniku. Warunek ten w przypadku polimeryzacji prowadzonej w polarnych rozpuszczalnikach, szczególnie w wodzie, ogranicza wybór katalizatora do niewielkiej grupy związków rodnikotwórczych. I tak w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3658771 dla uzyska-

2

nia roztworów stosowanych jako flokulanty, poddaje się polimeryzacji kwas akrylowy, w wodnym środowisku zalkalizowanym wodą amoniakalną wobec układu katalitycznego złożonego z $K_2S_2O_8$ i $Na_2S_2O_5$. Inny układ katalityczny złożony z 11 części wagowych $K_2S_2O_8$, 15 części wagowych $NaHSO_3$ i 0,8 części wagowych Fe/NO_3 , był stosowany do kopolimeryzacji akryloamidu i akrylanu sodu, prowadzonej w temperaturze 30°C, przy ciśnieniu 50 atmosfer, wobec kwasów etylenodwuaminoczerooctowego i laurylosulfonowego znany jest z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1141582.

Kopolimeryzację akryloamidu z akrylanem sodu opisano w opisie patentowym francuskim nr 1.574.240. Polimeryzację prowadzono w polarnym środowisku w temperaturze 30–50°C na układzie katalitycznym złożonym z $K_2S_2O_8$ i tetrametylenodwuaminy. Uzyskiwano produkt o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3.657.378 bardzo dobre flokulanty uzyskuje się drogą polimeryzacji akrylanu sodu w wodnym alkalicznym środowisku, pH 10,7 w temperaturze 25–35°C na katalizatorze złożonym z $K_2S_2O_8$ i $NaHSO_3$.

W ostatnich latach w literaturze patentowej coraz częściej spotyka się radiacyjne sposoby inicjowania reakcji polimeryzacji związków akrylowych. Na przykład w opisie patentowym RFN nr 2.112.231

dla wytwarzania flokulantów na bazie akryloamidu i akrylanu sodu wykorzystano promieniowanie bomby kobaltowej 60Co.

Dużą i stosunkowo dobrze zbadaną grupę stanowią procesy rodnikowej polimeryzacji, w których katalizatory wytwarza się na bazie nadtlenu wodoru. Nadtenek wodoru może rozpaść się na wolne rodniki termiczne bez dodatku aktywatorów, ale proces ten przebiega w wysokiej temperaturze i nie może być stosowany w rozpuszczalnikowej polimeryzacji.

W obecności redoksowych aktywatorów rozpad nadtlenu wodoru na wolne rodniki przebiega już w temperaturze pokojowej. W charakterze redoksowych aktywatorów stosowane są najczęściej sole metali zmiennej wartościowości, na niższych stopniach utlenienia, takie jak Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Mo^{3+} .

Znane dotychczas układy katalityczne na bazie nadtlenu wodoru nie znalazły do chwili obecnej szerszego zastosowania w procesach polimeryzacji i kopolimeryzacji związków akrylowych prowadzonych w rozpuszczalniku. Powodem tego jest ich zbyt niska aktywność i duża wrażliwość na zanieczyszczenia, takie jak jony metali i inhibitory polimeryzacji wprowadzane do monomerów akrylowych w celu zabezpieczenia ich przed samorzutną polimeryzacją w procesie wytwarzania, w transporcie i magazynowaniu.

Istota wynalazku polega na tym, że proces polimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego prowadzi się w polarnym rozpuszczalniku wobec układu katalitycznego wytworzonego z nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ jako aktywatora.

Sposobem według wynalazku wytwarza się liniowe polimery i kopolimery pochodnych kwasu akrylowego na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów kwasu akrylowego i jego pochodnych związków o ogólnym wzorze $\text{RHC}=\text{CH}-\text{COR}_1$, w którym R jest rodnikiem wodorowym lub łańcuchem węglowodorowym nasyconym, względnie nienasyconym zawierającym od 1—4 atomów węgla, zaś R_1 oznacza grupę funkcyjną $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{ONH}_2$ lub $-\text{OMe}$ w której Me jest metalem I grupy układu okresowego pierwiastków. Proces prowadzi się w obecności układu katalitycznego utworzonego z nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1, w którym stosunek molowy H_2O_2 do $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ wynosi 1,0:0,01—1,0, w roztworze wodnym lub innym rozpuszczalniku polarnym przy stężeniu monomerów w mieszaninie reakcyjnej wynoszącym do 90% wagowych. Reakcję polimeryzacji lub kopolimeryzacji w zależności od rodzaju stosowanych monomerów prowadzi się przy stężeniu katalizatora wynoszącym od 0,05—2,0% wagowych w odniesieniu do ilości wprowadzonych do układu monomerów.

W przypadku stosowania monomerów o charakterze kwasowym i wysokiej stałej dysocjacji w środowisku reakcji, jak kwas akrylowy i metakrylowy, wprowadza się do środowiska związku o działaniu buforującym pH, korzystnie związki

organiczne posiadające w swej budowie grupy funkcyjne aminowe drugo lub trzeciorzędowe jak trójetanoloamina lub dwuetanoloamina w ilościach od 0,2—5,0% wagowych w stosunku do ilości użytego rozpuszczalnika.

Układ katalityczny złożony z nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 charakteryzuje się bardzo niską energią aktywacji, co umożliwia prowadzenie procesu w niskich, nawet ujemnych temperaturach. Związane z tą samą cechą katalizatora, czasy aktywacji układu są krótkie, rzędu kilku minut w temperaturach 0—20°C.

Stopień przereagowania monomerów w obszarze stosunków molowych monomerów do nadtlenu wodoru 10—1000:1 i przy stężeniach monomeru w środowisku do 90% wagowych jest praktycznie równy jedności.

Sposób polimeryzacji według wynalazku umożliwia uzyskiwanie polimerów o wysokich wartościach ciężaru cząsteczkowego. Zmieniając stosunki molowe monomeru do nadtlenu wodoru w zakresie od 30—300 uzyskuje się polimery i wiskozymetrycznie średnich ciężarach cząsteczkowych 300 000 do 2.500.000. Dla porównania podaje się, że na znanym układzie katalitycznym $/\text{NH}_4/\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaHSO}_3$ w takich samych warunkach i w tych samych granicach stosunku molowego monomeru: $:/\text{NH}_4/\text{S}_2\text{O}_8$, uzyskiwano polimery i wiskozymetrycznie średnich ciężarach cząsteczkowych 150.000 do 1.000.000.

Proces sposobem według wynalazku prowadzić można w reaktorach typu mieszalnikowego jedno lub wielostopniowo. Krótkie czasy reakcji inicjowania i polimeryzacji oraz łagodne warunki temperaturowe stwarzają możliwość uciążenia procesu technologii wytwarzania polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego.

W przypadku jednostopniowego sposobu polimeryzacji, do reaktora wprowadza się rozpuszczalnik a następnie, przy uruchomionym mieszanii, monomer i składniki układu katalitycznego w kolejności: nadtlenek wodoru, lakton kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1.

Polimeryzacja rozpoczyna się po czasie aktywacji układu, liczonym od chwili wprowadzenia do środowiska drugiego składnika układu katalitycznego, wynoszącym kilkanaście sekund do kilka minut, w zależności od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika.

Po upływie czasu aktywacji, temperatura środowiska wzrosła w wyniku egzotermicznej reakcji polimeryzacji. Po wyczerpaniu zasadniczej masy monomeru, szybkość reakcji spada, a temperatura środowiska wykazuje tendencje spadkowe. Dla zapewnienia wysokiego stopnia przereagowania korzystnym jest wygrzewanie medium reakcyjnego przez kilkadziesiąt minut.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 3 l zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz termostatu, wprowadza się 2000 ml wody destylowanej i 800 g suchej soli sodowej kwasu akrylowego. Po rozpuszczeniu w temperaturze otoczenia 18—20°C, do środowiska wprowadza się, przy energicznym

mieszaniu 47 ml 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru i 0,75 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1. Po upływie 30 sekund temperatura środowiska wzrasta do 40°C i utrzymuje się na tym poziomie przez okres kilkunastu minut. Po upływie 20 minut, licząc od chwili wprowadzenia drugiego składnika katalizatora do płaszcza termostatujuącego wprowadza się medium grzejne i przez okres 60 minut utrzymuje temperaturę środowiska reakcji na poziomie 60–65°C, po czym roztwór wyprowadza się z reaktora. W próbie uzyskuje się około 2200 ml roztworu, o zawartości około 30% wagowych poliakrylanu sodu o liczbie jodowej 1,5.

Przykład II. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz termostatujuący wprowadza się 1200 ml wody, 60 ml trójetanoloaminy i 600 g 100% kwasu akrylowego. Po dokładnym wymieszaniu w temperaturze otoczenia, do reaktora wprowadza się 7 ml 30%-owego wodnego roztworu nadtlenu wodoru i 5,5 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1. Reakcja rozpoczyna się po upływie 1 minuty, temperatura medium reakcyjnego wzrasta do 50°C i utrzymuje się na tym poziomie przez okres kilkunastu minut. Po upływie 20 minut, licząc od czasu wprowadzenia drugiego składnika katalizatora, do płaszcza termostatujuącego wprowadza się medium grzejne przez okres 60 minut i utrzymuje roztwór w temperaturze 70°C. Po upływie tego czasu z reaktora wyprowadza się gotowy produkt, zawierający około 30% wagowych suchej masy, o liczbie jodowej 0,5–1 i średnim ciężarze cząsteczkowym polimeru 1.200.00. Roztwór taki posiada dobre własności flokulacyjne.

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie I i II wprowadza się 800 ml wody, 400 g akrylanu potasu, i przy energicznym mieszaniu 0,7 ml 30%-owego roztworu H_2O_2 i 1 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1. Reakcja rozpoczyna się po upływie 1 minuty. Po 15 minutach, licząc od czasu wprowadzenia drugiego składnika układu katalitycznego do reaktora wprowadza się ponownie 400 g akrylanu potasu, 0,7 ml 30%-owego wodnego roztworu H_2O_2 , 1 g aktywatora laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1. Ostatnią partię 400 g akrylanu potasu, 0,7 ml 30%-owego wodnego roztworu H_2O_2 i 1 g aktywatora kwasu askorbinowego wprowadza się również po upływie 15 minut, licząc od chwili wprowadzenia

aktywatora do drugiej części monomeru. Roztwór utrzymuje się przez 15 minut w reaktorze przy energicznym mieszaniu a następnie wygrzewa całość w temperaturze 60°C w czasie 60 minut.

5 Uzyskuje się około 60% roztwór poliakrylanu potasu o liczbie jodowej około 1 i ciężarze cząsteczkowym poliakrylanu około 2.000.000. Roztwór posiada dobre własności flokulacyjne.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładach I i II wprowadza się 800 ml metanolu i 400 ml kwasu akrylowego i 400 ml kwasu metakrylowego a następnie przy energicznym mieszaniu 12 ml 30% wodnego roztworu H_2O_2 i 5 g aktywatora laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1. Reakcja polimeryzacji rozpoczyna się po upływie kilku minut. Po czasie 30 minut, licząc od chwili wprowadzenia drugiego składnika katalizatora do płaszcza termostatujuącego wprowadza się medium grzejne i utrzymuje temperaturę mieszaniny przez okres 60 minut w granicy 45–50°C. Uzyskuje się lepki, mętny roztwór kopolimerów kwasu akrylowego i metakrylowego w metanolu. Produkt posiada ciężar drobinowy około 3.000.000.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania liniowych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego, przez polimeryzację monomerów prowadzoną w rozpuszczalnikach polarnych w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że polimeryzację lub kopolimeryzację monomerów kwasu akrylowego i jego pochodnych, związków o ogólnym wzorze $RHC=CH-COR_1$ w którym **R** oznacza wodór lub rodnik węglowodorowy nasycony lub nienasycony, zawierający od 1–4 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym, **R₁** jest grupą $-OH$, $-NH_2$, $-ONH_2$ lub OMe , w której **Me** jest metalem grupy I układu okresowego pierwiastków, prowadzi się w obecności układu katalitycznego złożonego z nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1, w którym stosunek molowy nadtlenu wodoru do laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 wynosi 1,0 : 0,01–1,0 a stosunek molowy monomeru do nadtlenu wodoru 10–1000 : 1, w wodzie lub w rozpuszczalnikach polarnych, przy stężeniu monomerów do 90% wagowych, ewentualnie z dodatkiem 0,2–5,0% wagowych, w stosunku do masy rozpuszczalnika, związków organicznych posiadających w swej budowie grupy aminowe II lub III-rzędowe.