



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 25/04 (2019.02); C08L 33/06 (2019.02); C08F 2/42 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2017106175, 12.08.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.08.2015Дата регистрации:
14.02.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.08.2014 US 62/037,337

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2018 Бюл. № 24

(45) Опубликовано: 14.02.2020 Бюл. № 5

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.02.2017(86) Заявка РСТ:
US 2015/044766 (12.08.2015)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/025550 (18.02.2016)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

ФИНЧ Джон Дейвид (US),
САВО Эндрью М. (US)

(73) Патентообладатель(и):

РОМ энд ХААС КОМПАНИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2014/0056957 A1, 27.12.2014. WO
2007/053578 A2, 10.05.2007. US 2010/0255062 A1,
07.10.2010. US 2007/0196327 A1, 23.08.2007. US
2012/0034169 A1, 09.02.2012. EP 2119459 A1,
18.11.2009. US 5994444 A, 30.11.1999. Amedea B.
Seabra and Nelson Duran "Nitric oxide-releasing
vehicle for biomedical applications" J. Mater.
Chem., 2010, 20, pp.1624-1637. (см. прод.)

(54) ПОЛИМЕР С ВЫСВОБОЖДАЕМЫМ ГАЗОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения
ионообменной смолы. Предложена полимерная
композиция для получения ионной смолы,
содержащая полимерные частицы и
высвобождаемый монооксид азота, причем
полимерные частицы содержат не менее 80 мас.

% полимера и имеют объемный средний диаметр
частиц от 210 мкм до 460 мкм. Технический
результат – предложенная полимерная
композиция позволяет получить ионообменную
смолу повышенного качества. 13 табл., 8 пр.

(56) (продолжение):

SU 1178751 A, 15.09.1985.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 25/04 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 25/04 (2019.02); C08L 33/06 (2019.02); C08F 2/42 (2019.02)(21)(22) Application: **2017106175, 12.08.2015**(24) Effective date for property rights:
12.08.2015Registration date:
14.02.2020

Priority:

(30) Convention priority:
14.08.2014 US 62/037,337(43) Application published: **27.08.2018 Bull. № 24**(45) Date of publication: **14.02.2020 Bull. № 5**(85) Commencement of national phase: **27.02.2017**(86) PCT application:
US 2015/044766 (12.08.2015)(87) PCT publication:
WO 2016/025550 (18.02.2016)Mail address:
**105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**FINCH Dzhon Dejvid (US),
SAVO Endryu M. (US)**

(73) Proprietor(s):

ROM end KHAAS KOMPANI (US)(54) **POLYMER WITH RELEASED GAS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing an ion-exchange resin. Disclosed is a polymer composition for producing ionic resin, comprising polymer particles and released nitrogen monoxide, wherein the polymer particles contain not less than 80

wt. % of polymer and have volume average diameter of particles from 210 mcm to 460 mcm.

EFFECT: technical result is disclosed polymer composition enables to obtain ion-exchange resin of improved quality.

1 cl, 13 tbl, 8 ex

Способы свободнорадикальной полимеризации, проводимые в водной среде, часто проводят в присутствии одной или более различных добавок, помимо инициатора и мономера. Например, иногда присутствует ингибитор, например, для предотвращения определенных нежелательных реакций полимеризации в пользу желаемой реакции (реакций) полимеризации. Например, если желательной является полимеризация в суспензии, может присутствовать ингибитор для подавления протекания полимеризации в эмульсии. Одним из широко применяемых ингибиторов является соль дихромата. Соли дихроматов являются нежелательными по причине токсичности различных соединений хрома. В качестве другого примера, иногда применяют кислоты с первым рКа от 8 до 12, например, для создания буферной водной среды с рН от 8 до 12. Одной из широко применяемых органических кислот с первым рКа от 8 до 12 является борная кислота. Борная кислота является нежелательной по причине токсичности различных соединений бора. В качестве третьего примера, иногда применяют желатин, например, в качестве стабилизатора дисперсии. Желатин иногда является нежелательным по причине животного происхождения, поскольку иногда желательно избегать применения продуктов животного происхождения. Попытки проведения свободнорадикальной полимеризации в водных средах без применения одной или более из указанных добавок привели к одному или более затруднениям. Например, некоторые из таких попыток привели к невозможности протекания полимеризации до завершения, или к тому, что для протекания до завершения требовалось нежелательно долгое время.

В US 6737488 описан способ получения полимеров, включающий (i) взаимодействие полимеризуемого винилового мономера с монооксидом азота и по меньшей мере одним инициатором для получения свободнорадикального промежуточного продукта, и (ii) полимеризацию промежуточного продукта, факультативно, совместно с одним или более дополнительным мономером и/или со свободнорадикальным инициатором.

Желательно обеспечить способ полимеризации, способный правильно функционировать без некоторых или всех из указанных выше нежелательных добавок. Также желательно, чтобы способ полимеризации обладал одной или более из следующих характеристик: способ полимеризации протекает полностью за желаемо короткое время, и способ полимеризации позволяет получить полимер, который можно превратить в ионообменную смолу приемлемого качества.

Ниже приведено изложение сущности изобретения.

Согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к способу получения полимера, включающему:

- (a) обеспечение реакционной смеси, содержащей:
 - (i) один или более винильных мономеров,
 - (ii) одну или более чувствительных к рН ингибирующих систем,
 - (iii) один или более инициаторов,
 - (iv) воду,
- (b) создание в указанной реакционной смеси условий, в которых будет протекать свободнорадикальная полимеризация указанного винильного мономера в месте полимеризации, и
- (c) после стадий (a) и (b) и до завершения свободнорадикальной полимеризации, изменение величины рН указанной реакционной смеси для увеличения скорости осуществления указанной свободнорадикальной полимеризации в месте протекания указанной свободнорадикальной полимеризации.

Согласно второму аспекту настоящее изобретение относится к способу получения полимера, включающему:

(а) обеспечение реакционной смеси, содержащей:

(i) один или более винильных мономеров, расположенных в месте размещения мономеров,

(ii) одну или более чувствительных к рН ингибирующих систем,

(iii) один или более инициаторов,

(iv) воду,

причем количество любого буферного агента в указанной реакционной смеси составляет от 0 до 0,1% по массе относительно массы указанной реакционной смеси;

причем указанная реакционная смесь имеет величину рН, при которой указанная чувствительная к рН ингибирующая система находится в режиме низкой скорости генерирования;

(b) после стадии (а), создание в указанной реакционной смеси условий, в которых протекает свободнорадикальная полимеризация указанного винильного мономера.

Согласно третьему аспекту настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей полимерные частицы и высвобождаемый монооксид азота, причем указанные полимерные частицы имеют объемный средний размер частиц от 0,05 мкм до 1,5 мкм.

Ниже приведено подробное описание настоящего изобретения.

В настоящем описании следующие термины имеют указанные значения, если контекст явно не предписывает иное.

«Полимер» в настоящем описании представляет собой относительно крупную молекулу, полученную из продуктов реакции меньших химических повторяющихся звеньев. Структуры полимеров могут быть линейными, разветвленными, звездообразными, петлеобразными, сверхразветвленными, сшитыми или комбинацией указанных структур; полимеры могут содержать один тип повторяющихся звеньев («гомополимеры») или содержать более одного типа повторяющихся звеньев («сополимеры»). Сополимеры могут содержать различные типы повторяющихся звеньев, расположенные случайным образом, последовательно, блоками, в других расположениях, или любые смеси или комбинации указанных вариантов.

Молекулы, которые могут взаимодействовать между собой с образованием повторяющихся звеньев полимера, называют в настоящем описании «мономерами». Образованные таким образом повторяющиеся звенья известны как «полимеризованные звенья» мономера.

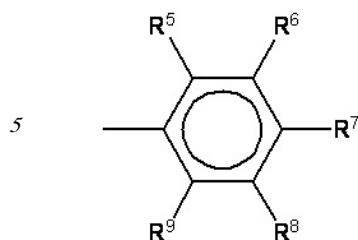
Винильные мономеры имеют структуру
$$\text{R}^1 - \text{C} = \text{C} - \text{R}^4$$
, где каждый из R^1 , R^2 , R^3

и R^4 независимо представляет собой водород, галоген, алифатическую группу (такую как, например, алкильная группа), замещенную алифатическую группу, арильную группу, замещенную арильную группу, другую замещенную или незамещенную органическую группу или любую комбинацию указанных групп. Винильные мономеры способны к свободнорадикальной полимеризации с образованием полимеров.

Некоторые винильные мономеры содержат одну или более полимеризуемых углерод-углеродных двойных связей, включенных в один или более из R^1 , R^2 , R^3 и R^4 ; такие винильные мономеры известны как многофункциональные винильные мономеры. Винильные мономеры, содержащие только одну полимеризуемую углерод-углеродную двойную связь, известны как однофункциональные винильные мономеры.

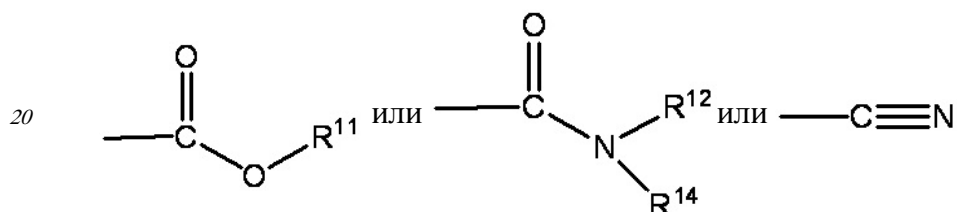
Стирольные мономеры представляют собой винильные мономеры, в которых каждый

из R^1 , R^2 и R^3 представляет собой водород, и $-R^4$ имеет структуру



10 где каждый из R^5 , R^6 , R^7 , R^8 и R^9 независимо представляет собой водород, галоген, алифатическую группу (такую как, например, алкильная группа или винильная группа), замещенную алифатическую группу, арильную группу, замещенную арильную группу, другую замещенную или незамещенную органическую группу или любую комбинацию указанных групп.

15 Акриловые мономеры представляют собой винильные мономеры, в которых каждый из R^1 и R^2 представляет собой водород; R^3 представляет собой водород или метил; и $-R^4$ имеет одну из следующих структур:



25 где каждый из R^{11} , R^{12} и R^{14} независимо представляет собой водород, $C_1 - C_{14}$ алкильную группу или замещенную $C_1 - C_{14}$ алкильную группу.

Реакцию между мономерами с образованием одного или нескольких полимеров называют способом полимеризации. Говорят, что способ полимеризации протекает до завершения, если количество непрореагировавшего мономера в сосуде, в котором протекает полимеризация, составляет 5% масс. или менее, относительно общей массы непрореагировавшего мономера и образовавшегося полимера в способе полимеризации.

30 Указанная полимеризация протекает в «месте». Место полимеризации зависит от типа полимеризации. Место относится к определенной области, в которой мономеры взаимодействуют с образованием полимера. Например, при полимеризации в массе местом полимеризации является весь объем мономера. При полимеризации в суспензии место полимеризации находится в или на поверхности мономерсодержащих капелек, суспендированных в жидкой среде. При полимеризации в эмульсии место полимеризации находится в или на мицеллах поверхностно-активного вещества, или в или на растущих полимерных частицах. При полимеризации в растворе местом полимеризации является весь объем раствора.

40 В настоящем описании ингибитор представляет собой молекулу, которая взаимодействует со свободным радикалом с образованием фрагмента (называемого «мертвым» фрагментом), не подверженного свободнорадикальной полимеризации. Ингибитор может непосредственно взаимодействовать со свободным радикалом с образованием мертвого фрагмента, или ингибитор может вначале образовывать одно или более промежуточных соединений, и указанные промежуточные соединения могут взаимодействовать со свободным радикалом с образованием мертвого фрагмента. В тех случаях, когда ингибитор вначале образует промежуточное соединение, образование промежуточного соединения может происходить посредством взаимодействия

ингибитора и свободного радикала.

Чувствительная к рН ингибирующая система представляет собой композицию, обладающую склонностью генерировать ингибитор в месте полимеризации при изменении рН.

5 Существует несколько типов чувствительных к рН ингибирующих систем. Например, в одном из типов чувствительных к рН ингибирующих систем (в настоящем описании «тип I»), ингибитор образуется путем химической реакции не являющегося ингибитором соединения (называемого «предшественником ингибитора»). Ингибитор находится в химическом равновесии с предшественником ингибитора; и указанное равновесие
10 склонно смещаться в сторону большей или меньшей концентрации ингибитора в зависимости от рН. Например, если применяют ингибирующую систему типа I, как предшественник ингибитора, так и ингибитор могут одновременно находиться в одном и том же месте полимеризации; тогда при изменении рН смещается равновесие между предшественником ингибитора и ингибитором, и также будет смещаться склонность
15 чувствительной к рН ингибирующей системы генерировать ингибитор в месте полимеризации.

При применении чувствительной к рН ингибирующей системы типа I за «количество» ингибирующей системы принимают количество предшественника ингибитора, который присутствовал бы в системе, если бы химическое равновесие между предшественником
20 ингибитора и ингибитором было полностью смещено в сторону предшественника ингибитора. Указанный способ определения количества ингибирующей системы особенно удобен в тех вариантах реализации, в которых предшественник ингибитора, а не ингибитор, непосредственно вводят в реакционную смесь, и поэтому единственным ингибитором, содержащимся в реакционной смеси, является ингибитор, полученный в
25 химической реакции из предшественника ингибитора.

Другой тип чувствительной к рН ингибирующей системы (в настоящем описании «тип II») является важным, если присутствует в гетерогенной смеси, в которой области первой композиции диспергированы в непрерывной среде второй композиции, и место полимеризации находится в одной из двух композиций в большей мере, чем в другой.
30 Ингибирующая система типа II может содержать, например, ингибитор, выбранный таким образом, чтобы относительная концентрация ингибитора в первой композиции по сравнению со второй композицией определялась бы величиной рН. Например, если место полимеризации находится в первой композиции, то при сдвиге рН равновесие также смещалось бы, генерируя ингибитор в первой композиции с различным
35 отношением.

Если применяют тип II чувствительной к рН ингибирующей системы, «количество» ингибирующей системы может представлять собой количество ингибитора.

Чувствительная к рН ингибирующая система может одновременно представлять собой систему типа I и типа II. Например, в гетерогенной смеси может присутствовать
40 предшественник ингибитора, способный реагировать с образованием ингибитора; и может устанавливаться равновесие между предшественником ингибитора и ингибитором, которое может смещаться при изменении рН; и образованный ингибитор может распределяться между различными композициями гетерогенной смеси в пропорциях, зависящих от рН. Если чувствительная к рН ингибирующая система представляет собой
45 одновременно систему типа I и типа II, «количество» чувствительной к рН ингибирующей системы определяют таким же образом, как и в случае чувствительной к рН ингибирующей системы типа I.

Для любой чувствительной к рН ингибирующей системы возможно найти такое

значение рН, при котором ингибирующая система имеет относительно сильную склонность быстро выделять ингибитор в месте полимеризации, и такое значение рН в настоящем описании обозначают РНБЫСТРЫЙ. Значение рН РНБЫСТРЫЙ, в зависимости от чувствительной к рН ингибирующей системы, может представлять собой относительно высокое значение рН или относительно низкое значение рН. Аналогично, можно найти значение рН, при котором ингибирующая система имеет относительно слабую склонность быстро выделять ингибитор в месте полимеризации, и такое значение рН в настоящем описании обозначают РНМЕДЛЕННЫЙ. В некоторых чувствительных к рН ингибирующих системах РНМЕДЛЕННЫЙ будет представлять собой меньшее значение рН, чем РНБЫСТРЫЙ. В других чувствительных к рН ингибирующих системах РНМЕДЛЕННЫЙ будет представлять собой большее значение рН, чем РНБЫСТРЫЙ. Во всех случаях разность между РНМЕДЛЕННЫЙ и РНБЫСТРЫЙ составляет 1 единицу рН или более.

Говорят, что реакционная смесь находится в режиме медленного генерирования, если значение рН представляет собой значение рНХ, выбранное так, чтобы РНМЕДЛЕННЫЙ находилось между рНХ и РНБЫСТРЫЙ. Если применяют чувствительную к рН ингибирующую систему, для которой РНМЕДЛЕННЫЙ < РНБЫСТРЫЙ, то реакционная смесь находится в режиме медленного генерирования, когда

$$\text{РНХ} < \text{РНМЕДЛЕННЫЙ} < \text{РНБЫСТРЫЙ}$$

Как вариант, если применяют чувствительную к рН ингибирующую систему, для которой РНБЫСТРЫЙ < РНМЕДЛЕННЫЙ, реакционная смесь находится в режиме медленного генерирования, когда

$$\text{РНБЫСТРЫЙ} < \text{РНМЕДЛЕННЫЙ} < \text{РНХ}.$$

Когда реакционная смесь находится в режиме медленного генерирования, склонность чувствительной к рН ингибирующей системы выделять ингибитор в месте полимеризации равна или меньше указанной склонности при значении рН, равном РНМЕДЛЕННЫЙ.

Аналогично, говорят, что реакционная смесь находится в режиме быстрого генерирования, если значение рН реакционной смеси представляет собой значение РНУ, выбранное так, чтобы РНБЫСТРЫЙ находилось между РНУ и РНМЕДЛЕННЫЙ. Если применяют чувствительную к рН ингибирующую систему, для которой РНМЕДЛЕННЫЙ < РНБЫСТРЫЙ, реакционная смесь находится в режиме быстрого генерирования, когда

$$\text{РНМЕДЛЕННЫЙ} < \text{РНБЫСТРЫЙ} < \text{РНУ}$$

Как вариант, если применяют чувствительную к рН ингибирующую систему, для которой РНБЫСТРЫЙ < РНМЕДЛЕННЫЙ, реакционная смесь находится в режиме быстрого генерирования, когда

$$\text{РНУ} < \text{РНБЫСТРЫЙ} < \text{РНМЕДЛЕННЫЙ}$$

Когда реакционная смесь находится в режиме быстрого генерирования, склонность чувствительной к рН ингибирующей системы выделять ингибитор в месте полимеризации равна или больше указанной склонности при значении рН, равном РНБЫСТРЫЙ.

В настоящем описании инициатор представляет собой молекулу, стабильную в комнатных условиях, но способную в определенных условиях образовывать один или более фрагментов, несущих свободный радикал, и указанный фрагмент способен взаимодействовать с мономером для начала способа свободнорадикальной полимеризации. Условия, вызывающие образование фрагмента, несущего свободный радикал, включают, например, повышенную температуру, участие в окислительно-восстановительной реакции, воздействие ультрафиолета и/или ионизирующего излучения

или комбинацию указанных условий.

В настоящем описании ионный обмен представляет собой процесс, в котором ионы, находящиеся в растворе, присоединяются к твердой смоле (ионообменной смоле), и указанные ионы обмениваются на ионы того же типа или заряда, которые выделяются ионообменной смолой. Функциональные группы, расположенные на смоле, имеют противоположный заряд с обмениваемыми ионами, и такие функциональные группы известны как ионообменные группы.

Соединение в настоящем описании считают водорастворимым, если 5 г или более соединения образует стабильный раствор в 100 мл воды при 25 °С. В случае некоторых водорастворимых полимеров, может быть необходимо нагревать воду выше 25°С для растворения полимера, но после охлаждения до 25°С раствор остается стабильным при нахождении при 25°С.

В настоящем описании основное соединение представляет собой соединение, обладающее способностью принимать протон с образованием кислоты, сопряженной с указанным основным соединением, и сопряженная кислота указанного соединения имеет рКа 9 или более. В настоящем описании кислотное соединение представляет собой соединение, способное отщеплять протон, и указанное соединение имеет рКа 5 или менее. Буферное соединение представляет собой (i) соединение, обладающее способностью принимать протон с образованием кислоты, сопряженной с указанным основным соединением, и сопряженная кислота указанного соединения имеет рКа менее 9, или (ii) соединение, способное отщеплять протон, и указанное соединение имеет рКа более 5.

В настоящем описании «комнатные условия» обозначают температуру 25 °С и давление 1 атмосфера.

Если указано отношение X:1 или более, это обозначает отношение Y:1, где Y больше или равно X. Например, если указано отношение 3:1 или более, отношение может составлять 3:1 или 5:1, или 100:1, но не может составлять 2:1. Аналогично, если указано отношение W:1 или менее, это обозначает отношение Z:1, где Z меньше или равно W. Например, если указано отношение 15:1 или менее, отношение может составлять 15:1 или 10:1, или 0,1:1, но не может составлять 20:1.

Способ согласно настоящему изобретению включает реакционную смесь, содержащую один или более винильных мономеров, один или более ингибиторов, один или более инициаторов и воду.

Предпочтительно, в каждый момент от образования реакционной смеси до завершения реакции полимеризации, реакционная смесь имеет рН в диапазоне от 2,0 до 12,0.

Предпочтительно, количество воды составляет, по массе относительно общей массы композиции, 25% или более; более предпочтительно, 50% или более; более предпочтительно, 55% или более.

Предпочтительными винильными мономерами являются стирольные мономеры, акриловые мономеры и смеси указанных мономеров. Предпочтительно, все применяемые мономеры выбраны из стирольных мономеров, акриловых мономеров и смесей указанных мономеров. Более предпочтительно, все применяемые мономеры выбраны из стирольных мономеров. Предпочтительно, винильный мономер включает один или более однофункциональных винильных мономеров. Предпочтительными однофункциональными винильными мономерами являются акриловые и стирольные однофункциональные мономеры; более предпочтительными являются однофункциональные стирольные мономеры; более предпочтительным является стирол.

Предпочтительно, винильный мономер включает один или более многофункциональных винильных мономеров. Предпочтительными многофункциональными винильными мономерами являются многофункциональные стирольные мономеры; более предпочтительным является дивинилбензол. Предпочтительно, количество винилхлорида составляет, по массе относительно общей массы всех мономеров, от 0 до 0,1%, более предпочтительно, от 0 до 0,01%, более предпочтительно, 0%.

Предпочтительно, количество однофункционального винильного мономера составляет, по массе относительно общей массы всех мономеров, 50% или более; более предпочтительно, 60% или более; более предпочтительно, 70% или более; более предпочтительно, 80% или более. Предпочтительно, количество однофункционального винильного мономера составляет, по массе относительно общей массы всех мономеров, 100% или менее; более предпочтительно, 98% или менее; более предпочтительно, 96% или менее.

Предпочтительно, количество многофункционального винильного мономера составляет, по массе относительно общей массы всех мономеров, 1% или более; более предпочтительно, 2% или более; более предпочтительно, 3% или более; более предпочтительно, 4% или более. Предпочтительно, количество многофункционального винильного мономера составляет, по массе относительно общей массы всех мономеров, 55% или менее; более предпочтительно, 40% или менее; более предпочтительно, 30% или менее; более предпочтительно, 20% или менее.

Предпочтительно, общее количество мономера, по массе относительно общей массы реакционной смеси, составляет 5% или более; более предпочтительно, 10% или более; более предпочтительно, 15% или более. Предпочтительно, общее количество мономера, по массе относительно общей массы реакционной смеси, составляет 55% или менее, более предпочтительно, 35% или менее; более предпочтительно, 30% или менее.

Реакционная смесь содержит одну или более чувствительных к pH ингибирующих систем. Если в настоящем описании сказано, что ингибирующая система «включает» соединение, указанное соединение может представлять собой предшественник ингибитора, ингибитор или промежуточное соединение, участвующее в превращении предшественника ингибитора в ингибитор. Предпочтительные ингибирующие системы включают одно или более из следующих соединений: фенол, производные фенола, высвобождающие кислород вещества, металлосодержащие соединения, соли нитритов и производные солей нитритов. Предпочтительными являются соли нитритов и производные солей нитритов. Из производных фенола предпочтительными являются катехин, резорцин, гидрохинон и флороглюцин. Из высвобождающих кислород веществ предпочтительными являются перкарбонаты, пербораты и пероксиды. Из металлосодержащих соединений предпочтительными являются чувствительные к pH комплексные соединения переходных металлов. Из солей нитритов предпочтительными являются водорастворимые соли нитритов; более предпочтительными являются соли нитритов, образованные щелочными металлами; более предпочтительным является нитрит натрия. Из производных солей нитритов предпочтительными являются водорастворимые производные солей нитритов; более предпочтительными являются производные солей нитритов, образованных щелочными металлами; более предпочтительными являются производные нитрита натрия.

Предпочтительно, количество чувствительной к pH ингибирующей системы составляет, по массе относительно массы воды, 0,002% или более; более предпочтительно, 0,005% или более. Предпочтительно, количество чувствительной к pH ингибирующей системы составляет, по массе относительно массы воды, 1% или

менее; более предпочтительно, 0,5% или менее; более предпочтительно, 0,2% или менее.

Реакционная смесь содержит один или более инициаторов. Предпочтительные инициаторы имеют растворимость в 100 мл воды при 25°C 1 грамм или менее; более предпочтительно, 0,5 грамма или менее; более предпочтительно, 0,2 грамма или менее; более предпочтительно, 0,1 грамма или менее. Предпочтительными являются пероксидные и гидропероксидные инициаторы; более предпочтительными являются пероксидные инициаторы; более предпочтительными являются бензоилпероксид и его производные; более предпочтительным является бензоилпероксид. Предпочтительно, массовое отношение инициатора к сумме мономеров составляет 0,001:1 или более; более предпочтительно, 0,002:1 или более. Предпочтительно, массовое отношение инициатора к сумме мономеров составляет 0,02:1 или менее; более предпочтительно, 0,01:1 или менее; более предпочтительно, 0,007:1 или менее.

Реакционная смесь предпочтительно содержит один или более водорастворимых полимеров. Предпочтительными водорастворимыми полимерами являются водорастворимые полимеры поливинилового спирта, водорастворимые производные целлюлозы, и смеси указанных полимеров. Из водорастворимых производных целлюлозы предпочтительными являются карбоксиметилметилцеллюлозы. Из полимеров поливинилового спирта предпочтительными являются полимеры со степенью гидролиза от 80% до 90%. Предпочтительно, реакционная смесь содержит один или более из водорастворимых полимеров поливинилового спирта и одно или более из водорастворимых производных целлюлозы.

Если применяют один или более водорастворимых полимеров, предпочтительно, общее количество водорастворимых полимеров составляет, по массе относительно массы воды, 0,02% или более; более предпочтительно, 0,05% или более; более предпочтительно, 0,1% или более. Если применяют один или более водорастворимых полимеров, предпочтительно, общее количество водорастворимых полимеров составляет, по массе относительно массы воды, 1% или менее; более предпочтительно, 0,5% или менее.

Желатин может присутствовать или отсутствовать в реакционной смеси. При наличии желатина, его количество составляет, по массе относительно массы воды, 2% или менее; 1% или менее; или 0,5% или менее. Предпочтительные варианты реализации содержат мало желатина или не содержат желатина. Предпочтительно, количество желатина достаточно низкое, чтобы количество желатина, по массе относительно массы воды, составляло от 0 до 0,01%; более предпочтительно, от 0 до 0,001%. Более предпочтительно, количество желатина равно нулю.

В практической реализации настоящего изобретения, в предпочтительных вариантах реализации (называемых в настоящем описании «нитритными» вариантами реализации), чувствительную к pH ингибирующую систему вводят в реакционную смесь путем введения одной или более водорастворимых солей нитритов.

В нитритных вариантах реализации pH реакционной смеси до начала свободнорадикальной полимеризации составляет 11 или менее; более предпочтительно, 10 или менее; более предпочтительно, 9 или менее; более предпочтительно 8 или менее; более предпочтительно, 7,5 или менее; более предпочтительно, 7,0 или менее. В нитритных вариантах реализации до начала свободнорадикальной полимеризации pH реакционной смеси предпочтительно составляет 3 или более; более предпочтительно, 4 или более; более предпочтительно, 5 или более; более предпочтительно, 5,5 или более.

Считают, что когда водорастворимую соль нитрита вводят в реакционную смесь, часть или вся водорастворимая соль нитрита растворяется в воде, входящей в

реакционную смесь, и что при рН 8 или менее часть или весь растворенный анион нитрита превращается в одно или более соединений, включающих монооксид азота или другие соединения формулы N_xO_y , где x равен 1 или 2, y равен 1 – 5, и если x равен 2, то y равен 1, 3, 4 или 5. Считают, что наиболее вероятным получаемым соединением N_xO_y является монооксид азота, возможно, в комбинации с одним или более другими соединениями N_xO_y . Соединение формулы N_xO_y , образующееся при введении в реакционную смесь водорастворимой соли нитрита, считают производным водорастворимой соли нитрита.

В настоящее описание включены два предпочтительных варианта реализации, названных варианты реализации «изменения рН» и варианты реализации «исходного РНМЕДЛЕННЫЙ».

В вариантах реализации изменения рН реакционную смесь готовят с таким рН, которое приводит реакционную смесь в режим быстрого генерирования. При необходимости, можно факультативно добавлять к реакционной смеси кислоту, основание или буферное вещество, для установления желаемого значения рН. Свободнорадикальную полимеризацию начинают, пока реакционная смесь находится в режиме быстрого генерирования. Затем, после начала полимеризации, но до завершения полимеризации, регулируют рН, чтобы перевести реакционную смесь в режим медленного генерирования. Считают, что такое изменение рН снизит эффективность ингибитора и, следовательно, повысит скорость полимеризации. В некоторых вариантах реализации изменения рН, после завершения регулировки рН, по мере продолжения полимеризации, величина рН реакционной смеси может изменяться, снова двигаясь в направлении режима быстрого генерирования. В некоторых вариантах реализации изменения рН можно осуществлять более одной регулировки рН. Регулировку рН можно осуществлять путем введения кислоты, основания или буферного вещества.

В вариантах реализации исходного РНМЕДЛЕННЫЙ реакционную смесь готовят с таким рН, которое приводит реакционную смесь в режим медленного генерирования. При необходимости, можно факультативно добавлять к реакционной смеси кислоту, основание или буферное вещество, для установления желаемого значения рН.

Свободнорадикальную полимеризацию начинают, пока реакционная смесь находится в режиме медленного генерирования. В ходе полимеризации можно регулировать или не регулировать рН. В некоторых вариантах реализации исходного РНМЕДЛЕННЫЙ, по мере протекания полимеризации рН реакционной смеси может изменяться, смещаясь в направлении режима быстрого генерирования. В вариантах реализации исходного РНМЕДЛЕННЫЙ реакционная смесь не содержит буферного вещества.

Более предпочтительными являются варианты реализации изменения рН.

В нитритных вариантах реализации рН реакционной смеси до начала полимеризации можно, факультативно, устанавливать путем введения одной или более кислот в реакционную смесь. При введении кислоты, предпочтительные кислоты имеют первую pK_a 3 или более; более предпочтительно, 4 или более. При применении кислоты, можно применять любой тип кислоты; предпочтительными являются органические кислоты. Предпочтительно, в реакционную смесь не вводят кислот; то есть, предпочтительно, чтобы перечисленные выше ингредиенты позволяли получить рН реакционной смеси 7,5 или менее без добавления кислоты. Предпочтительно, реакционная смесь не содержит буферных соединений.

Во всех вариантах реализации настоящее изобретение включает установление в реакционной смеси условий (называемых в настоящем описании «условия полимеризации»), при которых протекает свободнорадикальная полимеризация

винильного мономера. Предпочтительно, условия полимеризации устанавливаются после получения реакционной смеси. Как вариант, условия полимеризации можно устанавливать, когда реакционная смесь создана частично, или можно устанавливать так, что полимеризация начинается, когда инициатор и мономер впервые вступают в

контакт друг с другом.

Природа условий полимеризации отчасти зависит от природы применяемого инициатора. Условия полимеризации включают условия, в которых инициатор образует достаточно свободных радикалов для инициирования протекания полимеризации.

Например, при применении термического инициатора, условия полимеризации включают установление температуры выше 25°C, достаточно высокой для того, чтобы значительная часть молекул инициатора разложилась с образованием свободных радикалов. В другом примере, при применении фотоинициатора, условия полимеризации включают воздействие на инициатор излучения с достаточно низкой длиной волны и достаточной интенсивностью для того, чтобы значительная часть молекул инициатора разложилась с образованием свободных радикалов. В другом примере, если инициатор представляет собой окислительно-восстановительный инициатор, условия полимеризации включают присутствие достаточно высоких концентраций как окислителя, так и восстановителя, для получения достаточного числа свободных радикалов.

Предпочтительно, применяют термический инициатор. Предпочтительно, условия полимеризации включают температуру 65°C или выше; более предпочтительно, 75°C или выше.

В любой момент глубину свободнорадикальной полимеризации в сосуде, содержащем реакционную смесь, можно определить следующим образом:

$$\text{Глубина} = 100 * \text{МП} / \text{ОМ}$$

где МП представляет собой массу полимера, полученного в способе свободнорадикальной полимеризации, и ОМ представляет собой общую массу мономера, введенного в сосуд.

В вариантах реализации изменения рН способ согласно настоящему изобретению включает изменение рН реакционной смеси после начала свободнорадикальной полимеризации, но до завершения свободнорадикальной полимеризации.

Свободнорадикальную полимеризацию считают завершенной, когда глубина полимеризации составляет 95% или более.

В вариантах реализации изменения рН между временем начала свободнорадикальной полимеризации и временем первого изменения рН после начала свободнорадикальной полимеризации предпочтительно, чтобы значение рН оставалось в режиме быстрого генерирования.

В нитритных вариантах реализации между временем начала свободнорадикальной полимеризации и временем первого изменения рН после начала свободнорадикальной полимеризации предпочтительно, чтобы значение рН оставалось ниже 7,5; более предпочтительно, ниже 7. В нитритных вариантах реализации между временем начала свободнорадикальной полимеризации и временем введения щелочного соединения предпочтительно, чтобы значение рН оставалось выше 3; более предпочтительно, выше 5.

В вариантах реализации изменения рН предпочтительно, при изменении рН, осуществлять это изменение путем введения щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения. Щелочное соединение или кислотное соединение, или буферное соединение можно вводить любым способом. Предпочтительно, готовят водный раствор щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного

соединения, а затем вводят полученный водный раствор в реакционную смесь.

Например, щелочное соединение или кислотное соединение, или буферное соединение можно вводить постепенно, можно вводить посредством единственного быстрого действия («доза»), можно вводить во много доз, или в любой комбинации указанных вариантов. Предпочтительно, во много доз. Предпочтительно, число доз составляет 2 или более. Предпочтительно, число доз составляет 8 или менее; более предпочтительно, 5 или менее.

В любую одну дозу введение щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения предпочтительно осуществляют достаточно быстро, чтобы глубина полимеризации за время введения дозы увеличилась на 5 процентов или менее; более предпочтительно, на 2 процента или менее; более предпочтительно, на 1 процент или менее.

Предпочтительно, при применении множества доз, чтобы первая доза содержала, по массе, относительно общей массы щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения, вводимого во время полимеризации, 5% или более щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения; более предпочтительно, 10% или более. Предпочтительно, при применении множества доз, чтобы первая доза содержала, по массе, относительно общей массы щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения, вводимого во время полимеризации, 60% или менее щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения; более предпочтительно, 40% или менее.

Предпочтительно, при применении одной или более доз, pH реакционной смеси сразу после введения дозы отличается от pH реакционной смеси непосредственно перед введением дозы на 2 или более единиц pH, более предпочтительно, на 3 или более единицы pH; более предпочтительно, на 4 или более единицы pH; более предпочтительно, на 5 или более единиц pH.

Предпочтительно, общее количество щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения, вводимого во время полимеризации, составляет, по массе, относительно массы воды, 25 м.д. (частей на миллион) или более; более предпочтительно, 50 м.д. или более; более предпочтительно, 100 м.д. или более; более предпочтительно, 150 м.д. или более. Предпочтительно, общее количество щелочного соединения или кислотного соединения, или буферного соединения, вводимого во время полимеризации, составляет, по массе, относительно массы воды, 1000 м.д. или менее; более предпочтительно, 600 м.д. или менее; более предпочтительно, 300 м.д. или менее.

В вариантах реализации изменения pH, изменение pH можно осуществлять в любой момент после начала свободнорадикальной полимеризации и до завершения свободнорадикальной полимеризации. Предпочтительно, изменение pH начинают, когда глубина полимеризации составляет 20% или более; более предпочтительно, 35% или более. Предпочтительно, изменение pH начинают, когда глубина полимеризации составляет 90% или менее.

В нитритных вариантах реализации предпочтительно осуществлять изменение pH путем повышения pH посредством введения одного или более щелочных соединений.

Из щелочных соединений предпочтительными являются органические щелочные соединения и неорганические щелочные соединения. Более предпочтительными являются неорганические щелочные соединения; более предпочтительными являются гидроксиды щелочных металлов и гидроксид аммония; более предпочтительными являются гидроксиды щелочных металлов. Предпочтительно, щелочное соединение вводят в реакционную смесь, вначале получая водный раствор щелочного соединения, а затем

вводя полученный водный раствор в реакционную смесь. Предпочтительные водные растворы имеют концентрацию щелочного соединения, по массе, относительно массы раствора, 1% или более; более предпочтительно, 2% или более; более предпочтительно, 5% или более. Предпочтительные водные растворы имеют концентрацию щелочного соединения, по массе, относительно массы раствора, 50% или менее; более предпочтительно, 25% или менее; более предпочтительно, 15% или менее; более предпочтительно, 10% или менее.

Также включены нитритные варианты реализации (варианты реализации «нитрит/буфер»), в которых изменение pH осуществляют путем повышения pH посредством введения водного раствора одного или более буферных соединений. В вариантах реализации нитрит/буфер, предпочтительно, буферное соединение представляет собой соединение, способное принимать протон с образованием сопряженной кислоты указанного соединения, причем сопряженная кислота указанного соединения имеет рКа менее 9. Предпочтительно, сопряженная кислота указанного соединения имеет рКа 6 или более; более предпочтительно, 7 или более; более предпочтительно, 7,5 или более. Некоторые подходящие буферные соединения включают, например, TES (2-[[1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)-пропан-2-ил]-амино]-этансульфоновую кислоту); HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновую кислоту); DIPSO (3-(N,N-бис-[2-гидроксиэтил]-амино)-2-гидроксипропансульфоновую кислоту, N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-3-амино-2-гидроксипропансульфоновую кислоту); TAPSO (2-гидрокси-3-[трис-(гидроксиметил)-метиламино]-1-пропансульфоновую кислоту, N-[трис-(гидроксиметил)-метил]-3-амино-2-гидроксипропансульфоновую кислоту); триэтаноламин; N-этилморфолин; POPSO (2-гидрокси-3-[трис-(гидроксиметил)-метиламино]-1-пропансульфоновую кислоту, N-[трис-(гидроксиметил)-метил]-3-амино-2-гидроксипропансульфоновую кислоту); EPPS, также известный как HEPPS (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинпропансульфоновую кислоту, 4-(2-гидроксиэтил)-пиперазин-1-пропансульфоновую кислоту, N-(2-гидроксиэтил)-пиперазин-N'-(3-пропансульфоновую кислоту)); HEPPSO (CAS номер 865856-46-8); TRIS (2-амино-2-гидроксиметилпропан-1,3-диол); трицин; глицилглицин; бицин; TAPS (N-[трис-(гидроксиметил)-метил]-3-аминопропансульфоновую кислоту, [(2-гидрокси-1,1-бис-(гидроксиметил)-этил)-амино]-1-пропансульфоновую кислоту); морфолин; N-метилдиэтаноламин; AMPO (2-амино-2-метил-1,3-пропандиол); диэтаноламин.

Реакционная смесь может содержать или не содержать борную кислоту. При наличии борной кислоты ее количество может составлять, по массе, относительно массы воды, 2% или менее; или 1% или менее, или 0,5% или менее. Предпочтительно, реакционная смесь содержит мало или не содержит борной кислоты. Предпочтительно, количество борной кислоты в реакционной смеси составляет от 0 до 0,01% по массе, относительно массы воды; более предпочтительно, 0%.

Предпочтительно, до начала способа полимеризации, в реакционной смеси создают капельки, и указанные капельки содержат винильный мономер и инициатор. Предпочтительно, капельки распределены в непрерывной жидкой среде, и предпочтительно, композиция непрерывной жидкой среды содержит воду в количестве, по массе, относительно массы непрерывной жидкой среды, 45% или более. Соединения, растворенные в воде, рассматривают как часть непрерывной жидкой среды.

Предпочтительно, объемный средний диаметр частиц капелек составляет от 50 мкм до 1500 мкм. Предпочтительно, до начала свободнорадикальной полимеризации, количество мономера, находящегося внутри капелек, по массе, относительно общей массы мономера, составляет 75% или более; более предпочтительно, 85% или более;

более предпочтительно, 90% или более; более предпочтительно, 95% или более; более предпочтительно, 99% или более. Предпочтительно, до начала свободнорадикальной полимеризации, количество инициатора, находящегося внутри капелек, по массе, относительно общей массы инициатора, составляет, 75% или более; более
 5 предпочтительно, 85% или более; более предпочтительно, 90% или более; более предпочтительно, 95% или более; более предпочтительно, 99% или более.
 Предпочтительно, винильная полимеризация протекает внутри капелек.
 Предпочтительно, способ винильной полимеризации представляет собой способ полимеризации в суспензии.

10 Следующий иллюстративный пример может быть полезен для понимания настоящего изобретения. Полезно описать сравнительный способ полимеризации (в настоящем описании «П1»). Способ П1 представляет собой способ свободнорадикальной полимеризации в суспензии в водной среде, осуществляемый при pH около 10, причем
 15 pH поддерживают в ходе полимеризации благодаря присутствию борной кислоты. В способе П1 вводят нитрит натрия; считают, что монооксид азота и/или другие соединения $NxOy$ образуются из нитрита натрия и служат для ингибирования протекания полимеризации в эмульсии. Считают, что некоторая часть монооксида азота и/или других соединений $NxOy$ также может проникать в органическую фазу и ингибировать полимеризацию с нарастанием гранул. Во время осуществления настоящего изобретения
 20 проводили альтернативный способ (называемый в настоящем описании «П2»), убирая из способа П1 борную кислоту. Наблюдали, что способ П2 протекал при pH около 6. Способ П2 начинался с полимеризации с обычной скоростью, но затем замедлялся и требовал для завершения нежелательно долгого времени. Во время осуществления настоящего изобретения было обнаружено, что введение щелочного соединения во
 25 время полимеризации приводит к увеличению скорости реакции полимеризации, и способ протекает до завершения за меньшее время. То есть, введение щелочного соединения в способ П2 обеспечило возможность создания способа, не содержащего борной кислоты и способного протекать до завершения за разумно короткое время. Введение щелочного соединения в способ П2 привело к неожиданному повышению
 30 скорости полимеризации, не наблюдавшемуся в способе П1.

Другой пример той же идеи требует не введения щелочного соединения во время полимеризации, а другого исходного pH и изменения pH в ходе полимеризации. Для этого типа систем рассматривают два различных варианта согласно способу П2 – (1) исходный pH около 7, снижающийся к концу полимеризации до примерно 5, и (2)
 35 исходный pH около 11 (введение щелочного соединения при глубине полимеризации = 0%), снижение pH к концу полимеризации до примерно 5. Для варианта (1), требовалось 22 часа для конверсии полимера в органической фазе более чем на 70%, для варианта (2), требовалось только 13 часов для достижения глубины полимеризации свыше 80%.

Хотя настоящее изобретение не ограничено какой-либо теорией, следующие
 40 замечания, касающиеся предполагаемого механизма, могут способствовать лучшему пониманию настоящего изобретения. Считают, что некоторые ингибиторы способны образовывать радикальные фрагменты, способные рекомбинировать с радикалом растущей полимерной цепи с образованием инертных молекул, останавливая протекание полимеризации. Тем не менее, химическая реакция образования таких инертных молекул
 45 иногда является обратимой. Такие механизмы были предложены, например, в работе C. Detrembleur et al., «Нитрит натрия и аскорбиновая кислота: не содержащая металлов комбинация, управляющая свободнорадикальной полимеризацией трет-бутилметакрилата в водной среде» («Sodium nitrite and ascorbic acid: a metal-free combination

that controls the free-radical polymerization of tert-butyl methacrylate in water»), e-Polymers, том 2002, номер 004, <http://www.e-polymers.org>. Считают, что основное соединение способствует обращению образования инертных молекул, благодаря чему

высвобождается растущая полимерная цепь для дальнейшего роста. Эта теория согласуется с некоторыми известными особенностями нитритных солей и родственных соединений. Например, азотистая кислота (HNO_2) имеет рКа приблизительно 3,4. Также азотистая кислота является предшественником некоторых соединений NxOy , и некоторые или все соединения NxOy (например, монооксид азота) способны действовать как ингибиторы. Во время осуществления настоящего изобретения считали, что когда нитрит натрия присутствовал в реакционной смеси, имеющей рН ниже 7, значительная часть нитрит-иона присутствовала бы в виде недиссоциированной азотистой кислоты, часть которой образовывала бы одно или более соединений NxOy , и устанавливалось равновесие между азотистой кислотой и NxOy . Затем, при повышении рН сильно выше 7, азотистая кислота диссоциировала бы с образованием нитрит-иона, сольватируемого водой и не обладающего большой склонностью к образованию соединений NxOy . Также, по мере превращения азотистой кислоты в нитрит-ион, считали, что исчерпание азотистой кислоты вызывало бы смещение равновесия между азотистой кислотой и NxOy в сторону азотистой кислоты, таким образом, снижая количество NxOy . То есть считали, что повышение рН могло бы снижать количество ингибиторов.

Настоящее изобретение также включает полимерную композицию. Полимерную композицию предпочтительно получают посредством способа согласно настоящему изобретению. Предпочтительно, полимерная композиция содержит полимерные частицы. Полимерные частицы представляют собой твердые при 25 °С частицы, содержащие полимер в количестве, по массе, относительно массы полимерных частиц, 80% или более; предпочтительно, 90% или более; более предпочтительно, 95% или более.

Предпочтительно, полимерные частицы имеют объемный средний размер частиц от 50 мкм до 1500 мкм.

Предпочтительными полимерами в полимерных частицах являются полимеры, полученные при свободнорадикальной полимеризации вышеописанных предпочтительных винильных мономеров. Предпочтительно, полимер содержит полимеризованные звенья стирольных мономеров в количестве, по массе, относительно массы полимера, 5% или более; более предпочтительно, 25% или более; более предпочтительно, 50% или более; более предпочтительно, 75% или более.

Полимерная композиция также содержит высвобождаемый монооксид азота. Высвобождаемый монооксид азота представляет собой монооксид азота, высвобождаемый из полимера при некоторой температуре от 150 °С до 300 °С и давлении менее 0,1 атмосферы. Высвобождаемый монооксид азота может находиться в форме молекул монооксида азота, равномерно смешанных с полимером, но не связанных ковалентно с полимером. Как вариант, высвобождаемый монооксид азота может находиться в форме функциональной группы, содержащей одновременно атомы азота и кислорода, которая ковалентно связана с полимером при 25 °С, но высвобождает монооксид азота в атмосферу при нагревании до некоторой температуры от 150 °С до 300 °С при атмосферном давлении 0,1 атмосферы или менее. Как вариант, связанная или не связанная ковалентно, азотсодержащая молекула или функциональная группа может присутствовать в полимере, и затем, при нагревании полимера, азотсодержащая молекула или функциональная группа может высвобождаться и может взаимодействовать, превращаясь в монооксид азота во время высвобождения. Также считают, что полимерная композиция содержит высвобождаемый монооксид азота,

если указанная полимерная композиция содержит один или более фрагментов, ковалентно связанных с полимером или равномерно смешанных с полимером, которые высвобождаются в атмосферу при нагревании до некоторой температуры от 150 °С до 300 °С, при атмосферном давлении 0,1 атмосферы или менее, и которые, будучи подвергнуты методикам, применяемым в газовой хроматографии и масс-спектрометрии, образуют монооксид азота. Например, может высвобождаться единый фрагмент, содержащий атомы азота и кислорода, и указанный фрагмент может разлагаться с образованием монооксида азота. В другом примере, могут высвобождаться два или более фрагмента, которые взаимодействуют между собой с образованием монооксида азота.

Предпочтительным применением полимера, полученного посредством свободнорадикальной полимеризации согласно настоящему изобретению, является способ превращения в ионообменную смолу. То есть, указанный полимер подвергают одной или более химической реакции, каждая из которых помимо полимера включает один или более реагентов, для ковалентного присоединения к полимеру одной или более ионообменных групп. Предпочтительными ионообменными группами являются сульфоновые группы, карбоксильные группы, третичные аминогруппы и четвертичные аминогруппы. Более предпочтительными являются сульфоновые группы и карбоксильные группы; более предпочтительными являются сульфоновые группы.

Ниже приведены примеры настоящего изобретения.

Применяли следующие материалы:

ДИ вода = деионизированная вода

КММЦ = карбоксиметилметилцеллюлоза

PVON = SelVol™ 523 поливиниловый спирт, от Sekisui Specialty Chemicals

ДВБ = дивинилбензол (чистота 63% по массе)

БПО = бензоилпероксид (чистота 75% по массе)

Стирол (чистота > 99%)

NaOH: NaOH вводили в виде раствора с концентрацией от 5% до 25% по массе.

Способ анализа газа, выделяемого из сухой смолы.

Полимерные частицы высушивали, а затем нагревали в вакууме от 100°C до 250°C со скоростью 50°C в минуту, затем выдерживали в течение 10 минут при 250°C.

Выделяемые газы улавливали вместе в криоловушку при -190 °С. Затем выделяемые газы анализировали при помощи газовой хроматографии, и отдельные фракции анализировали при помощи масс-спектрометрии. Для калибровки газового

хроматографа испытывали образец поливинилпирролидона (ПВП). Известно, что ПВП выделяет газообразный монооксид азота. Газы, выделяемые ПВП, при улавливании в криоловушку и анализе методом газовой хроматографии, давали сигнал со временем удержания 103 секунды. Материал, имеющий время удержания 103 секунды, из образца ПВП, анализировали методом масс-спектрометрии и определили соответствие монооксиду азота, поскольку результаты масс-спектрометрии соответствовали указанным результатам для монооксида азота, опубликованным Национальным институтом стандартов и технологии США (the United States National Institute for Standards and Technology).

Получение реакционной смеси

Суспензию капелек, суспендированных в водной среде, получали при помощи струйной методики, описанной в US 4444960 и US 4623706. Капельки содержали стирол, ДВБ и БПО. Водная среда содержала ДИ воду, КММЦ, PVON и нитрит натрия. Ингредиенты для композиции капелек были следующими:

Ингредиенты капелек:

| Ингредиент | Количество ⁽¹⁾ |
|------------|---------------------------|
| Стирол | Остальное ⁽²⁾ |
| ДВБ | 5,2% |
| БПО | 0,5% |

Примечание (1): % по массе от общей массы ингредиентов капелек.

Примечание (2): до 100% по массе

Ингредиенты водной жидкой среды были следующими:

Ингредиенты водной фазы

| Ингредиент | Количество ⁽³⁾ |
|-------------------|---------------------------|
| ДИ вода | 100% |
| КММЦ | 0,23% |
| PVON | 0,06% |
| NaNO ₂ | 0,1% |

Примечание (3): % по массе от общей массы ингредиентов водной фазы

При получении реакционной смеси некоторые отдельные ингредиенты или частичные смеси, при необходимости, временно нагревали для обеспечения хорошего смешивания, но реакционную смесь обеспечивали примерно при 25°C.

Массовое отношение ингредиентов капелек к ингредиентам водной фазы составляло 0,3:1.

Пример 1: Введение NaOH при глубине реакции 53%

Получение примера 1

Полимеризацию в водной суспензии осуществляли в реакционной смеси следующим образом. Реакционную смесь нагревали до 80°C и наблюдали за глубиной протекания реакции. В определенные моменты часть раствора NaOH вводили в реакционную смесь. Количество вводимого NaOH указывали в м.д. по массе NaOH относительно массы воды. Получение протекало следующим образом:

| Глубина | Событие |
|---------|---|
| 53% | Ввели 210 м.д. NaOH |
| 88% | Ввели 100 м.д. NaOH и повысили температуру до 92 °C |

В начале полимеризации pH составлял 6,5. По завершении полимеризации pH составлял 10,8. Продукт представлял собой полимерные гранулы с гармоническим средним диаметром 210 мкм.

Получены следующие результаты примера 1:

| Глубина (%) | Скорость (%/ч) | Глубина (%) | Скорость (%/ч) | Глубина (%) | Скорость (%/ч) |
|-------------|----------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| 2 | 14 | 41 | 29 | 73 | 46 |
| 7 | 13 | 53 | примечание ⁽⁴⁾ | 80 | 38 |
| 12 | 17 | 55 | 31 | 85 | 35 |
| 20 | 22 | 60 | 51 | 88 | примечание ⁽⁴⁾ |
| 26 | 23 | 64 | 51 | 90 | 32 |
| 34 | 27 | 68 | 51 | | |

примечание (4): введение раствора NaOH

Все измерения, проведенные после глубины полимеризации 90%, показали скорость 20%/ч или менее. Перед введением NaOH при глубине 53% скорость стабилизировалась при ~ 30%/ч; после введения NaOH скорость быстро возросла до 51%/ч и оставалась

выше 30%/ч до достижения глубины 90%. Это показало, что введение NaOH увеличивает скорость, чего не наблюдалось без введения NaOH.

Сравнительный пример СА: без введения NaOH при глубине реакции 53%

В сравнительном примере СА применяли те же материалы и способы, что и в примере 1, кроме отсутствия введения NaOH при глубине реакции 53%. Полученные результаты до глубины реакции 75% показаны ниже:

Сравнительный пример СА

| Глубина (%) | Скорость (%/ч) | Глубина (%) | Скорость (%/ч) | Глубина (%) | Скорость (%/ч) |
|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 2 | 15 | 25 | 22 | 56 | 28 |
| 4 | 16 | 30 | 25 | 60 | 27 |
| 6 | 13 | 40 | 27 | 62 | 26 |
| 8 | 11 | 50 | 28 | 65 | 25 |
| 12 | 17 | 52 | 28 | 72 | 19 |
| 18 | 19 | 54 | 28 | 75 | 17 |

Результаты зависимости скорости от глубины реакции для сравнительного примера СА были очень близки к результатам для примера 1, до глубины реакции 53%. После глубины реакции 53% скорость сравнительного примера СА постепенно снижалась. Это дополнительно показало, что увеличение скорости в примере 1 после глубины реакции 53% было вызвано введением NaOH в пример 1 при 53%.

Пример 2: Введение NaOH при глубине реакции от 32,5% до 51% с измерениями pH

Еще три полимеризации (примеры 2-1, 2-2 и 2-3) проводили с использованием тех же материалов и способов, что и пример 1. В примере 2 варьировали глубину реакции, при которой вводили NaOH, и общий размер партии в примере 2 был меньше, чем в примере 1. В примере 2 измеряли pH сразу же после введения NaOH. Результаты показаны ниже:

Пример 2

| | 2-1 | 2-2 | 2-3 |
|--|-------|-------|-------|
| Исходный pH | 6,4 | 6,5 | 6,5 |
| Глубина реакции при первом введении NaOH | 42% | 51% | 32,5% |
| М.д. первого введения NaOH | 210 | 210 | 210 |
| pH сразу после первого введения NaOH | 11,26 | 11,27 | 11,58 |
| Глубина реакции при втором введении NaOH | 87,5% | 86,0% | 87,5% |
| pH сразу перед вторым введением NaOH | 7,31 | 7,75 | 7,24 |
| М.д. второго введения NaOH | 100 | 100 | 100 |
| pH сразу после второго введения NaOH | 11,0 | 10,78 | 10,89 |
| Конечный pH | 10,5 | 10,1 | 10,5 |

Полученные данные показали, что реакционная смесь подвергается резкому повышению pH при введении NaOH. Благодаря сходству между полимеризациями в примере 2 и полимеризацией в примере 1 пришли к выводу, что в примере 1 наблюдалось такое же повышение pH сразу после введения NaOH, хотя непосредственного измерения в примере 1 не проводили.

Данные зависимости скорости (%/ч) от глубины реакции (%) для примера 2 показаны ниже:

| Пример 2-1 | | Пример 2-2 | | Пример 2-3 | |
|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|
| Глубина | Скорость | Глубина | Скорость | Глубина | Скорость |
| 21 | 15 | 26 | 17 | 15 | 13 |
| 42 | Введение NaOH | 51 | Введение NaOH | 31 | 21 |
| 47 | 45 | 56 | 26 | 32,5 | Введение NaOH |
| 57 | 43 | 66 | 72 | 37 | 34 |
| 71 | 60 | 77 | 54 | 52 | 45 |

| | | | | | | | |
|----|----|--|--|--|--|----|----|
| 80 | 48 | | | | | 64 | 56 |
| | | | | | | 77 | 69 |

Полимеризации в примере 2 показали желаемые высокие скорости после введения NaOH.

5 Пример 3: Введение NaOH при глубине реакции 0%

Способ, применяемый для получения реакционной смеси, был таким же, что и в примере 1. Материалы и их соотношения приведены ниже:

Ингредиенты капелек:

10

| Ингредиент | Количество ⁽¹⁾ |
|------------|---------------------------|
| Стирол | Остальное ⁽²⁾ |
| ДВБ | 10,2% |
| БПО | 0,3% |

Примечание (1): % по массе от общей массы ингредиентов капелек.

15

Примечание (2): до 100% по массе

Ингредиенты водной жидкой среды были следующими:

Ингредиенты водной фазы

20

| Ингредиент | Количество ⁽³⁾ |
|-------------------|---------------------------|
| ДИ вода | 100% |
| КММЦ | 0,15% |
| PVOH | 0,06% |
| NaNO ₂ | 0,025% |

Примечание (3): % по массе от общей массы ингредиентов водной фазы

25

Массовое отношение ингредиентов капелек к ингредиентам водной фазы составляло 0,61:1.

Проводили две полимеризации, пример 3 и сравнительный пример СВ. Реакционные смеси готовили идентично. Затем, перед началом полимеризации, в пример 3 вводили NaOH для получения pH 10,8. Обе реакционные смеси нагревали до 72°C и поддерживали
30 указанную температуру. Больше NaOH не вводили ни в одну реакционную смесь. По окончании полимеризации pH составлял 5,5 для обеих смесей. В обеих реакциях получили полимерные гранулы с гармоническим средним диаметром примерно 460 мкм.

Зависимость глубины реакции от времени при 72°C для каждой реакции представлена ниже:

35

Глубина реакции (%) в зависимости от времени (часы)

40

| Время | Сравнительный пример СВ | Пример 3 |
|-------|-------------------------|----------|
| 0 | < 5 | < 5 |
| 1 | < 5 | < 5 |
| 2 | < 5 | 5 |
| 3 | < 5 | 10 |
| 4 | < 5 | 17 |
| 5 | < 5 | 22 |
| 6 | < 5 | 32 |
| 7 | < 5 | 45 |
| 8 | < 5 | 58 |
| 14 | | 82 |
| 20 | 68 | |

45

Пример 3 показал значительно большую глубину реакции после первого часа по сравнению со сравнительным примером СВ. Этот результат демонстрирует, что введение

NaOH увеличивает скорость полимеризации.

Пример 4: Полимеры без ДВБ

Способы, применяемые для получения реакционной смеси, были таким же, что и в примере 1. Материалы и их соотношения приведены ниже:

Ингредиенты капелек:

| Ингредиент | Количество ⁽¹⁾ |
|------------|---------------------------|
| Стирол | Остальное ⁽²⁾ |
| ДВБ | 0% |
| БПО | 0,5% |

Примечание (1): % по массе от общей массы ингредиентов капелек.

Примечание (2): до 100% по массе

Ингредиенты водной жидкой среды были следующими:

Ингредиенты водной фазы

| Ингредиент | Количество ⁽³⁾ |
|-------------------|---------------------------|
| ДИ вода | 100% |
| КММЦ | 0,23% |
| PVON | 0,06% |
| NaNO ₂ | 0,11% |

Примечание (3): % по массе от общей массы ингредиентов водной фазы

Массовое отношение ингредиентов капелек к ингредиентам водной фазы составляло 0,30:1.

Проводили две полимеризации: пример 4 и сравнительный пример СС. Способы полимеризации были такими же, что и в примере 1, отличия заключались в глубине реакции, при которой вводили NaOH, показанной ниже вместе с результатами.

Результаты представляли собой зависимость глубины реакции (%) и pH от времени при 80 °С (в минутах).

Глубина реакции от времени (минуты)

| Время | Пример 4 | | Сравнительный пример СС | |
|-------|---------------------|----------------|-------------------------|------|
| | Глубина | pH | Глубина | pH |
| 0 | 0 % | 6,67 | 0 % | 6,67 |
| 165 | 21 % | | 23 % | |
| 225 | 28 % | | | |
| 285 | 34 % | | 34 % | |
| 345 | 42 % ⁽⁴⁾ | 7,6 до | 43 % | 7,36 |
| | | 11,38 после | | |
| 375 | 49 % | | 45 % | |
| 420 | | | 51 % | |
| 435 | 58 % | | | |
| 480 | | | 57 % | |
| 495 | 67 % | | | |
| 540 | | | 61 % | |
| 555 | 86 % ⁽⁵⁾ | 8,42 до | | |
| | | 11,24 после | | |
| | | 11,27 конечный | | |
| 1500 | | | 73 % | 7,90 |

Примечание (4): Вводили 215 м.д. NaOH. Значения pH показаны до и после введения NaOH.

Примечание (5): Вводили 108 м.д. NaOH. Значения pH показаны до и после введения

NaOH.

При сравнении примера 4 со сравнительным примером СС можно видеть, что после введения NaOH на 345 минуте пример 4 показывал неизменно большую глубину реакции. Этот результат показал, что введение NaOH вызывает увеличение скорости полимеризации в примере 4. Кроме того, сравнительный пример СС не показал протекания реакции свыше глубины 73%, даже через 1500 минут, в то время как пример 4 достиг глубины реакции 86% через 555 минут.

Пример 5: Анализ выделяемого газа в сравнительном примере CD

В сравнительном примере CD композиция капелек была такой же, что и в примере 1. В сравнительном примере CD отсутствовал PVON и отсутствовала КММЦ. В водной фазе присутствовал желатин. В реакционной смеси присутствовал нитрит натрия. В реакционной смеси присутствовала борная кислота. Непосредственно перед началом полимеризации pH составлял приблизительно 10. Реакционную смесь получали при комнатных условиях, а затем повышали температуру приблизительно до 80 °С и выдерживали при указанной температуре до достижения глубины реакции свыше 85 °С. После того, как температуру повышали и начиналась реакция полимеризации, pH не регулировали. После остановки реакции pH составлял приблизительно 9.

Частицы, полученные в сравнительном примере CD, анализировали вышеописанным методом анализа выделяемого газа. В результатах газовой хроматографии сигналов не обнаружено. Сделан вывод, что в сравнительном примере CD не происходило выделение газообразного монооксида азота.

Пример 6: Анализ выделяемого газа в сравнительном примере SE.

Сравнительный пример SE был аналогичен сравнительному примеру CD, кроме следующих отличий: количество ДВБ в капельках составляло 4,8%, а не 5%. Нитрит натрия не применяли. Применяли соль дихромата в качестве добавки для ингибирования протекания полимеризации в эмульсии. Как в сравнительном примере CD, из высушенных полимерных гранул сравнительного примера SE не выделялось монооксида азота.

Пример 7: Анализ выделяемого газа из полимерных частиц, полученных в примерах 2-1, 2-2 и 2-3. Анализ проводили, как описано в примере 5, и получили следующие результаты. Вещество со временем удержания 103 секунды по данным газовой хроматографии анализировали при помощи масс-спектрометрии и подтвердили, что оно содержит монооксид азота, тем же методом, который описан выше для ПВП.

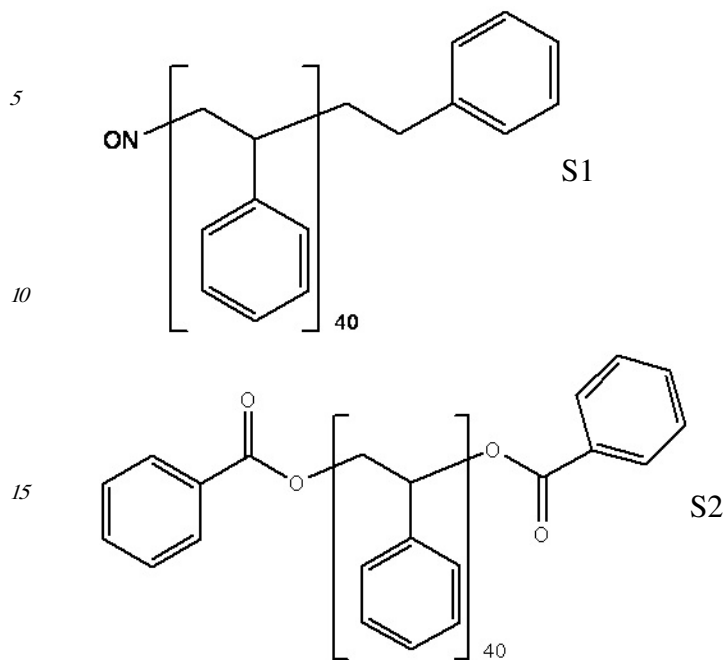
Полученные результаты показали, что указанные субстраты высвобождали вещество, которое является монооксидом азота или представляет собой вещество или смесь веществ, образующих монооксид азота после высвобождения из полимерных частиц.

Сравнение примера 7 со сравнительными примерами CD и SE показало, что сравнительные примеры не содержали высвобождаемого монооксида азота, в то время как пример согласно настоящему изобретению содержал высвобождаемый монооксид азота.

Пример 8: Масс-спектрометрия примера 4.

Проводили способ полимеризации из примера 4 и получали образец полимера при глубине реакции = 20%. Указанный образец полимера разделяли с использованием эксклюзионной хроматографии для получения небольшого образца, имеющего степень полимеризации примерно 45. Небольшой образец изучали при помощи масс-спектрометрии (МС) методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Изучение результатов в диапазоне от 4422 а.е.м. до 4440 а.е.м. показало

комбинацию сигналов, соответствующих смеси 0,4 моль структуры S1 на каждый один моль структуры S2, ниже:



Результаты масс-спектрометрии МАЛДИ согласуются с присутствием некоторых полимерных молекул, содержащих ковалентно связанные группы NO.

(57) Формула изобретения

Полимерная композиция для получения ионообменной смолы, содержащая полимерные частицы и высвобождаемый монооксид азота, причем полимерные частицы содержат не менее 80 мас. % полимера и имеют объемный средний диаметр частиц от 210 мкм до 460 мкм, при этом высвобождаемый монооксид азота либо равномерно смешан с полимером, либо высвобождаемый монооксид азота находится в форме функциональной группы, которая ковалентно связана с полимером, где указанный полимер выбран из:

- (i) сополимеров, содержащих полимеризованные звенья стирола и дивинилбензола, и
- (ii) сополимеров, содержащих полимеризованные звенья стирола и дивинилбензола, которые были подвергнуты одной или более химической реакции для присоединения одной или более ионообменных групп, выбранных из сульфоновых групп, карбоксильных групп, третичных аминогрупп и четвертичных аминогрупп.