



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.75 (P. 180907)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Int. Cl.² C08F 120/06
C08F 2/10

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Jerzy Wasilewski, Janina Horbał, Wojciech Balcerowiak, Wanda Powierza, Władysław Pyłławiec

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

Sposób wytwarzania poliakrylanu sodu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliakrylanu sodu o wysokim ciężarze drobinowym, stosowanego jako flokulant oraz jako dodatek dla różnorodnych środków wiążących i zagęszczających.

Znany jest sposób otrzymywania poliakrylanu sodu przez polimeryzację akrylanu sodu w wodnych roztworach, najczęściej wobec inicjatorów redoksowych, na przykład układu $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_5$, jak w opisie patentowym W. Brytanii nr 1 333 275 a także układów redoksowych z dodatkiem związków azowych, opis patentowy Francji nr 1 530 821.

Opisano również sposób polimeryzacji akrylanu sodu w emulsji olejowej w temperaturze 80°C opis patentowy W. Brytanii nr 1 160 843 — oraz przez rozpylenie roztworu monomeru i inicjatora w powietrzu ogrzanym do 150—580°C, — opis patentowy USA nr 2 956 046. Wymienione metody nie zapewniają jednak zadawalających rezultatów prowadząc na ogół do zbyt niskich konwersji monomeru, lub też przy wyższych konwersjach, do zbyt niskich ciężarów drobinowych, charakteryzowanych najczęściej lepkością 0,5 lub 1%-owych wodnych roztworów uzyskanego polimeru.

Przyczyną występujących tutaj niepowodzeń jest sprzeczność między dwoma zasadniczymi parametrami procesu polimeryzacji, a mianowicie koniecznością utrzymania możliwie wysokich stężeń wodnego roztworu akrylanu sodu i zapewnienia możliwie niskiej temperatury polimeryzacji. Tymcza-

2

sem stężenie nasyconych wodnych roztworów akrylanu sodu dość znacznie obniża się wraz z obniżeniem temperatury. Stąd też w dotychczasowych procesach polimeryzacji, zwłaszcza przeprowadzanych w temperaturach poniżej 30°C, nie stosuje się stężeń monomeru przekraczających 40% wagowych, a najczęściej wynoszą one 30 do 34% wagowych.

Drugą przyczyną, decydującą w głównej mierze o niskiej konwersji, są zmiany stężeń w roztworze polimeryzującego monomeru.

Zarodki polimeryzacji w postaci kompleksów inicjatorów z rosnącymi łańcuchami polimeru z uwagi na wyższy ciężar właściwy i nierozpuszczalność w roztworze monomeru opadają na dno reaktora i nadal przyłączają dalsze drobiny akrylanu sodu z roztworu. W ten sposób polimeryzacja postępuje od dołu, pozostawiając u góry coraz uboższą w monomer warstwę cieczy. Wreszcie przy stężeniu monomeru poniżej 15% wagowych, reakcja polimeryzacji ulega przerwaniu. Stąd niska konwersja akrylanu sodu oraz duży rozrzut ciężaru drobinowego uzyskiwanego produktu.

Istota wynalazku polega na polimeryzacji nasyconych wodnych roztworów akrylanu sodu w obecności inicjatorów redoksowych i wobec zawiesiny drobno sproszkowanego akrylanu sodu użytego w ilości 1—50% wagowych, najkorzystniej 10—20%, w stosunku do monomeru zawartego w roztworze oraz w obecności środków dyspergują-

cych i zagęszczających, podwyższających lepkość roztworu do 30–50 cP. Środki zagęszczające umożliwiają utrzymanie stałego akrylanu sodu w postaci rozproszonej zawiesiny w roztworze i utrzymanie stałego stężenia polimeru w całej masie roztworu podczas polimeryzacji. Proces polimeryzacji prowadzi się w temperaturze 10–80°C, najkorzystniej w temperaturze 10–30°C.

Sposób według wynalazku pozwala na wytworzenie wysokich stężeń monomeru w jednostce objętości roztworu poddawanego polimeryzacji, znacznie wyższych niż wynika to ze stężenia nasyconych roztworów w temperaturze inicjowania polimeryzacji. Wynalazek opiera się na nieoczekiwanym stwierdzeniu, że w czasie wolno postępującej polimeryzacji, silnie rozdrobniony stały akrylan sodu, zawieszony w nasyconym wodnym roztworze monomeru, ulega stopniowemu rozpuszczeniu i do-
budowuje się do rosnącego łańcucha polimeru.

Przy odpowiednio dobranym czasie polimeryzacji, zależnym od temperatury, rodzaju i ilości inicjatorów dodatkowa ilość akrylanu sodu, która ulega polimeryzacji w nasyconym roztworze monomeru jest dość znaczna i sięga 20% wagowych w stosunku do monomeru zawartego w roztworze.

Już jednak dodanie 10% wagowych suchego monomeru, w stosunku do akrylanu sodu zawartego w nasyconym roztworze, pozwala na przeszło trzykrotne podwyższenie lepkości 0,5 %-wych roztworów otrzymanych polimerów, w porównaniu do produktów uzyskiwanych bez dodatku suchego monomeru. Należy podkreślić, że w warunkach według wynalazku, konwersja monomeru, określona na podstawie liczby jodowej roztworów produktu, jest bardzo wysoka i przekracza 99%. Duży wpływ ma tutaj również rodzaj i ilość zagęszczacza, użytego dla zawieszenia suchego monomeru w roztworze.

Dobre wyniki uzyskano stosując poliglikole o różnym ciężarze drobnowym, skrobię oraz żelatynę, które zależnie od wprowadzonych ilości pozwalają na podwyższenie lepkości wyjściowego roztworu monomeru nawet do 200 cP. Jednakże już

podwyższenie lepkości tego roztworu do 30 cP pozwala na utrzymanie stałego akrylanu sodu w zawiesinie, co jest warunkiem niezbędnym dla przeprowadzenia jego polimeryzacji według wynalazku.

Dla otrzymania poliakrylanu sodu, sposobem według wynalazku, stosować można dowolną znaną technikę polimeryzacji. Najlepiej jednak, zwłaszcza jeśli zależy nam na wysokim ciężarze drobnowym, prowadzić reakcję w niskich temperaturach, poniżej 30°C.

Stosować można wszystkie znane inicjatory polimeryzacji, zarówno nadtlarki i hydronadtlenki, jak i układy redoksove, nie ulegające reakcji z monomerem. Korzystne wyniki uzyskuje się zwłaszcza stosując nadsiarcezan amonu oraz różnego typu aminy, które pozwalają na regulację szybkości polimeryzacji w szerokich granicach.

Sposób prowadzenia polimeryzacji wg wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. W 50 g nasyconego 38%-go wodnego roztworu akrylanu sodu rozpuszczono 1 g żelatyny i następnie wprowadzono przy energicznym mieszanii 2,5 g drobno sproszkowanego suchego akrylanu sodu. Do tak otrzymanej zawiesiny wprowadzono 0,075 ml 25%-wego wodnego roztworu nadsiarcezanu amonu i 0,075 ml dwumetyloaminopropionitrylu. Polimeryzacja zakończona jest po 90 minutach, a otrzymany produkt ma postać zwartego, elastycznego żelu. Lepkość 0,5%-owego wodnego roztworu polimeru wynosi 755 cP. Konwersja monomeru, na podstawie liczby jodowej roztworu polimeru wynosi 100%.

Przykład II.—VI. Analogicznie jak w przykładzie pierwszym prowadzono polimeryzację 50 g roztworu akrylanu sodu z dodatkiem różnych środków zagęszczających i suchego akrylanu sodu, w obecności 0,075 ml dwumetyloaminopropionitrylu i 0,075 ml 25%-owego roztworu nadsiarcezanu amonu. Wykonano również próby porównawcze, bez dodatku suchego akrylanu sodu i zagęszczacza (przykład V) oraz bez dodatku suchego akrylanu sodu (przykład VI). Wyniki zestawiono w tabeli:

Przykład	Środek zagęszczający		Ilość suchego monomeru (g)	Czas polimer. (min)	Konwersja (%)	Lepkość 0,5%-go roztworu polimeru
	Nazwa	ilość (g)				
II	skrobia	4,0	5,0	30	ok. 100	476
III	poliglikol 1500	2,0	5,0	80	100	410
IV	poliglikol 1500	4,0	5,0	120	100	585
V	bez dodatku	0,0	0,0	30	96	263
VI	poliglikol 1500	4,0	0,0	80	100	295

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania poliakrylanu sodu przez polimeryzację nasyconych wodnych roztworów akrylanu sodu wobec inicjatorów redoksowych, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności zawiesiny drobno sproszkowanego, stałego akrylanu sodu, użytego w ilości 1 do 50%, naj-

korzystniej 10 do 20% wagowych w stosunku do monomeru zawartego w roztworze oraz w obecności środków dyspergujących i zagęszczających, zabezpieczających utrzymanie stałego akrylanu sodu w zawieszinie oraz utrzymanie stałego stężenia monomeru w czasie polimeryzacji przebiegającej w temperaturze -10 do 80°C , najkorzystniej w temperaturze 10 do 30°C .