



Patent dodatkowy
do patentu nr ———

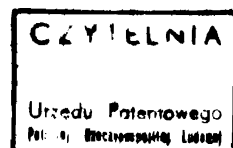
Zgłoszono: 85 12 09 (P. 256719)

Pierwszeństwo ———

Int. Cl.⁴ C08F 20/06
C08F 2/10

Zgłoszenie ogłoszono: 87 09 21

Opis patentowy opublikowano: 89 05 31



Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Małgorzata Kałędowska, Krystyna Ponikowska-Pajor,
Stanisław Kudła, Wanda Powierza, Genowefa Chmura,
Zbigniew Tomik, Aleksander Zebrzowski, Włodzimierz Pojasek

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania sproszkowanych polimerów oraz kopolimerów kwasu akrylowego i jego soli

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów oraz kopolimerów kwasu akrylowego i jego soli w postaci suchego proszku lub granulatu.

Sproszkowane polimery kwasu akrylowego i jego soli stanowią cenne produkty stosowane szeroko w różnych dziedzinach gospodarki. Wielkocząsteczkowe polimery kwasu akrylowego, jego sole amonowe lub sole metali alkalicznych stanowią cenne środki zagęszczające, stosowane do podwyższania lepkości wodnych roztworów, emulsji i zawiesin. Analogicznie polimery, ale o niskim stopniu polimeryzacji są doskonałymi środkami dyspergującymi i retencyjnymi, stosowanymi w przemyśle papierniczym, ceramicznym itp. Polimery akrylanów metali wielowartościowych wykorzystywane są jako środki poślizgowe przy walcowaniu metali, do wyrobu dodatków uszlachetniających do betonów, w produkcji środków uszczelniających i w wielu innych dziedzinach. Kopolimery kwasu akrylowego ze związkami dwuwinyłowymi są znanymi wymiennicami jonowymi, zaś ich sole sodowe lub amonowe stosowane są jako tak zwane superabsorbenty, czyli środki charakteryzujące się bardzo wysoką zdolnością pochłaniania wody.

Znane dotychczas metody wytwarzania proszkowych poliakrylanów polegają na polimeryzacji wodnych roztworów monomerów w obecności inicjatorów redoksowych, w niskich temperaturach, na ogół w temperaturze otoczenia. Produkt polimeryzacji, który stanowi najczęściej zwarty, elastyczny i klejący żel rozdrabnia się, suszy w suszarce komorowej i poddaje mieleniu na frakcje o żądanej granulacji. Operacje te są bardzo uciążliwe. Kleisty, elastyczny żel trudno poddaje się rozdrobnieniu, a w czasie suszenia ponownie ulega sklejeniu w zwartą masę. Powstająca na jej powierzchni wysuszona, szczelna powłoka, utrudnia dyfuzję pary wodnej z głębszych warstw, co znacznie przedłuża proces suszenia. Wysuszony produkt jest bardzo twardy i mocno przywiera do ścian, co dodatkowo komplikuje jego rozdrabnianie i mielenie.

Z tych względów w dostępnej literaturze problemom suszenia polimerów i kopolimerów kwasu akrylowego i jego soli poświęcono najwięcej uwagi. I tak np. w polskim opisie patentowym

nr 101 549 zagadnienie usuwania wody z polimerów lub kopolimerów kwasu akrylowego próbowano rozwiązać na drodze destylacji azeotropowej. Wprowadzenie organicznego rozpuszczalnika oraz specjalnej aparatury komplikuje jednak znacznie proces technologiczny i powoduje konieczność dodatkowego oczyszczania polimeru. W polskich opisach patentowych nr 105 454 i nr 102 482 opisano sposób wytwarzania poliakrylanów sodu i amonu polegający na wprowadzeniu do środowiska reakcji niskowrzących rozpuszczalników. Rozpuszczalnik odparowujący pod wpływem ciepła polimeryzacji powoduje spienienie produktu, co ułatwia jego suszenie i rozdrabnianie. Rozwiązanie takie nie jest jednak w pełni zadowalające. Konieczna jest regeneracja stosowanych rozpuszczalników i dodatkowe oczyszczenie polimerów. W opisach patentowych PRL nr 101 002 i nr 102 705 prowadzi się polimeryzację wodnych roztworów monomerów akrylowych na podłożu stałego drobno sproszkowanego /drobnoziarnistego/ nośnika lub na taśmie przenośnika taśmowego, przy czym otrzymuje się polimery w postaci żeli, wymagających następnie wysuszenia, w drugim przypadku także wstępnego rozdrobnienia, co wiąże się z dodatkowymi kosztami i operacjami. W polskim opisie patentowym nr 100 141 opisano sposób, polegający na polimeryzacji zawiesiny stałego akrylanu sodu w jego nasyconym roztworze. Rozwiązanie zmniejsza wprawdzie ilość wody koniecznej do odparowania, prowadzi jednak do uzyskania produktów o bardzo wysokiej twardości. W opisie patentowym W. Brytanii nr 1 160 843 zaleca się prowadzenie polimeryzacji w temperaturze 353 K, w emulsji olejowej, w obecności czynników dyspergujących. Jednakże operowanie znaczną ilością rozpuszczalników i chemikaliów komplikuje i podraża proces, zaś uzyskane w procesie polimeryzacji granulki ulegają ponownemu sklejeniu już przy opróżnianiu reaktora, a zwłaszcza w etapie suszenia. Podobne wady wykazują rozwiązania przedstawione w opisach patentowych japońskich nr 9656/67 oraz St. Zjedn. Ameryki nr 3 507 840 zastrzegające prowadzenie polimeryzacji w zawiesinie, połączone z azeotropowym oddzielaniem wody za pomocą rozpuszczalników organicznych.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania poliakrylanów eliminującego tworzenie się elastycznego i klejącego żelu, trudnego do suszenia i rozdrabniania.

Sposób według wynalazku polega na polimeryzacji wodnych roztworów monomerów w obecności inicjatorów nadtlenkowych i suszeniu, przy czym proces polimeryzacji lub końcowy jego etap prowadzi się równocześnie z procesem suszenia w ruchomej warstwie suchego rozdrobnionego produktu. Proces prowadzi się w temperaturze 373-523 K. Najkorzystniej proces przebiega w temperaturze 413-453 K. Szybkość wprowadzania monomerów lub wstępnie spolimeryzowanych produktów wynosi 0,4-0,8 kg/h · kg nośnika, korzystnie 0,5-0,6 kg/h · kg nośnika. Wodny roztwór monomerów, ewentualnie po wstępnej polimeryzacji, zawierający inicjatory nadtlenkowe, wkrapla się na ruchomą warstwę nośnika ciepła, stanowiącą sproszkowany, suchy polimer lub kopolimer, otrzymany w poprzednich szarżach i utrzymywany w temperaturze zabezpieczającej szybkie odparowanie wody, najkorzystniej 413-453 K. Szybkość dozowania roztworu reguluje się w takim zakresie, aby jego rozproszczenie w masie sproszkowanego polimeru było równomierne i aby nie występowało jego sklejenie oraz nadmierne obniżenie temperatury. Można również rozpocząć polimeryzację w oddzielnym reaktorze, nie doprowadzając jej do końca, a uzyskaną płynną jeszcze masę polimeryzujących monomerów wkraplać na ruchomą, gorącą warstwę ruchomego nośnika ciepła.

Sposób przeprowadzania polimeryzacji w ruchomej warstwie sproszkowanego nośnika ciepła może być dowolny. Najkorzystniej jest zastosować tutaj piec obrotowy lub mieszalnik "zetowy". Można jednak wykorzystać dowolne inne urządzenie, zapewniające dostatecznie szybką wymianę ciepła i mieszanie sproszkowanego polimeru z podawanym roztworem monomerów. Korzystne jest stosowanie aparatów zamkniętych zaopatrzonych w przewód odprowadzający parę wodną i umożliwiających wykroplenie i likwidację ewentualnych lotnych zanieczyszczeń kwasu akrylowego, np. formaldehydu lub kwasu octowego. Zamknięty aparat umożliwia ponadto zastosowanie próżni lub przepływu gazu obojętnego, co skraca wydatnie czas suszenia.

Przykład I. Do mieszalnika zetowego o pojemności 4 dm³, ogrzewanego parą o ciśnieniu 0,4 MPa wprowadzono 810 g kopolimeru akrylanu sodowego z N,N' metylenodwuakryloamidem o granulacji 2 - 5 mm i mieszając ogrzewano do temperatury 413 K. W tej temperaturze na powierzchnię ruchomej warstwy ogrzanego kopolimeru wkraplano roztwór zawierający 36%

akrylanu sodowego, 0,05% N,N' metylenodwuakryloamidu oraz 0,125% wagowych nadsiarczuanu amonu. Szybkość dozowania roztworu regulowano tak, aby nie dopuścić do obniżenia temperatury ruchomej warstwy nośnika ciepła poniżej 408 K oraz aby uniknąć sklejanego się ziaren nośnika w większe grudy. W warunkach przeprowadzanego doświadczenia doprowadzane krople roztworu w zetknięciu z gorącym nośnikiem ciepła ulegały praktycznie natychmiastowej polimeryzacji, a tworzące się grudki kopolimeru, spienione wskutek wydzielającej się pary wodnej ulegały rozdrobnieniu i zmieszaniu z nośnikiem ciepła. Łącznie w czasie 150 minut wprowadzono 1600 cm³ roztworu monomerów, uzyskując 1386 g kopolimeru o granulacji 2-5 mm. Liczba jodowa produktu wynosi 2,4, co wskazuje na praktycznie całkowite przereagowanie monomerów. Zdolność pęcznienia produktu wynosi 200 g wody/1 g kopolimeru i jest zgodna z wymaganiami dla superabsorbentów stosowanych np. przy wierceniach geologicznych.

Przeprowadzone analogiczne doświadczenie, w którym roztwór monomerów o podanym wyżej składzie poddano polimeryzacji i suszeniu w suszarce komorowej w warstwie o grubości 5 cm wykazało, że czas suszenia w temperaturze 413 K wynosi 48 godzin. Produkt stanowi twardą, zwartą masę, trudną do rozdrobnienia. Jego zdolność pęcznienia wynosi 185 g H₂O/g.

Przykład II. Do mieszalnika wprowadzono 600 g poliakrylanu sodowego o granulacji 2-5 mm i ogrzewano do temperatury 453 K. Równolegle przygotowano wodny roztwór zawierający 36% wagowych akrylanu sodowego oraz 0,25% wagowych nadsiarczuanu amonu. Po rozpoczęciu polimeryzacji roztwór ten, przyjmujący stopniowo postać lepkiej ciągliwej masy, ogrzanej pod wpływem ciepła polimeryzacji do temperatury 323-363 K wprowadzano w sposób ciągły na warstwę ruchomego nośnika ciepła, stanowiącego rozdrobniony akrylan sodowy, umieszczony w mieszalniku ogrzanym do temperatury 453-463 K. W czasie wprowadzania polimeryzującego roztworu, jego krople natychmiast tężeją, przyjmując postać pęcherzy pęczniejących pod wpływem odparowującej wody. W następstwie ciągłego ruchu rozpadają się one tworząc ziarna o granulacji 2-5 mm. Łącznie, w ciągu 120 minut wprowadzono 1200 cm³ polimeryzującego roztworu akrylanu sodowego, uzyskując łącznie 1022 g poliakrylanu sodowego o następującej charakterystyce:

- liczba jodowa - 1,9 g J₂/100 g próbki
- lepkość 1% wodnego roztworu — 220 cP.

Przykład III. 1000 g wodnego roztworu, zawierającego 25% kwasu akrylowego i 0,1% nadsiarczuanu amonu wprowadzono niewielkimi porcjami w czasie dwóch godzin na ruchomą warstwę 1500 g sproszkowanego poliakrylanu sodowego ogrzanego do temperatury 378 K. Polimeryzacja następowała natychmiast, a suszeniu towarzyszyło pęcznienie i pękanie wprowadzanych kropli roztworu. W rezultacie uzyskano około 1734 g produktu o uziarnieniu 3-5 mm i następującej charakterystyce:

- liczba jodowa — 1,9 g J₂/100 g
- liczba kwasowa — 49,8 mg KOH/g
- lepkość 1% roztworu — 30,5 cP

Przykład IV. 1000 g wodnego roztworu, zawierającego 28% akrylanu wapnia oraz 0,125% nadsiarczuanu amonu dozowano w sposób ciągły na ruchomą warstwę 1000 g sproszkowanego poliakrylanu sodowego, ogrzanego do temperatury 453 K. Polimeryzacja przebiegała natychmiast, równocześnie z odparowaniem zawartej w układzie wody. W czasie 1 - godzinnego doświadczenia uzyskano około 1300 g produktu o granulacji poniżej 2 mm i następujących własnościach:

- liczba jodowa - 11,1 g J₂/100 g
- zdolność pęcznienia w wodzie - 108 g/g polimeru

Przykład V. Analogicznie jak w przykładzie IV polimeryzacji i suszeniu poddano 28% roztwór akrylanu magnezu. Produkt /ok. 1300 g/ charakteryzował się liczbą jodową 18,1 i zdolnością pęcznienia równą 154 g H₂O/1 g polimeru.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sproszkowanych polimerów oraz kopolimerów kwasu akrylowego i jego soli polegający na polimeryzacji wodnych roztworów monomerów prowadzonej na podłożu suchego, rozdrobnionego nośnika, w obecności inicjatorów nadtlenkowych i suszeniu produktu,

znamienny tym, że proces polimeryzacji lub końcowy jego etap prowadzi się równocześnie z procesem suszenia w ruchomej warstwie suchego, rozdrobnionego produktu, w temperaturze 373-523 K, korzystnie w temperaturze 413-453 K, przy czym szybkość wprowadzenia monomerów lub wstępnie spolimeryzowanych produktów wynosi 0,4-0,8 kg/h · kg nośnika, korzystnie 0,5 - 0,6 kg/h · kg nośnika.