



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.12.1974 (P. 176358)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.1976

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C07c 57/04

Int. Cl.² C07C 57/04

CZYTELNIA

Urzędu Państwowego
Patentów i Złotych

Twórcy wynalazku: Janusz Bereś, Jerzy Wojciechowski, Hanna Hauke,
Zdzisław Maciejewski, Jacek Hetper,
Genowefa Chmura

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

Sposób wytwarzania akrylanu wapnia

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałego akrylanu wapnia przeznaczonego do zastosowania jako preparat do wiązania materiałów sypkich, zwłaszcza dla uszczelnienia górotworów.

Znane dotychczas metody syntezy akrylanu wapnia prowadzą do otrzymania rozcieńczonych roztworów wodnych, które poddawane zostają kolejnym operacjom zateżnienia, sączenia i suszenia pod próżnią, względnie też z których akrylan wapnia wytrąca się przy pomocy acetonu lub innego rozpuszczalnika. Operacje te są bardzo kłopotliwe i prowadzą na ogół do otrzymania produktu w postaci stałej, twardej masy, przyklejającej się do ścian naczynia i trudnej do usunięcia z suszarki.

Znane są również sposoby otrzymywania akrylanu wapnia w rozpuszczalnikach organicznych. Metody te są jednak również bardzo uciążliwe. W rozpuszczalnikach polarnych, takich jak na przykład aceton i metanol, uzyskuje się produkt w postaci jednolitej półpłynnej masy, z której oddzielenie rozpuszczalnika przez sączenie nie jest możliwe. Otrzymanie suchego akrylanu wapnia wymaga suszenia pod próżnią, co znacznie podwyższa koszt operacji w skali przemysłowej i powoduje duże straty rozpuszczalnika. Z kolei zastosowanie w tej reakcji rozpuszczalników niepolarnych, na przykład benzenu lub ksyloenu prowadzi do otrzymania produktu w postaci zlepionych brył, złożonych z akrylanu i nieprzereagowanego tlenku wapnia, oklejających mieszadło i ścianki reaktora. W ta-

2

kich warunkach kontrola procesu jest bardzo utrudniona, występują lokalne przegrzania, powodujące częściową polimeryzację produktu.

Wymienione wyżej trudności występujące w znanych dotychczas metodach, stosujących zarówno roztwory wodne, jak i rozpuszczalniki polarne i niepolarne, uniemożliwiają prowadzenie procesu otrzymania suchego akrylanu wapnia metodą ciągłą.

W patencie USA nr opisu 3 423 317, podany jest sposób wytwarzania akrylanu wapnia w roztworze wodnym. W procesie tym rozpuszcza się kwas akrylowy w wodzie stosując 72,06 części wagowych kwasu akrylowego na 500 części wody, po czym do roztworu wprowadza się wolno w czasie 4 godzin podczas mieszania, około 55 części wagowych CaCO_3 . Nieprzereagowany CaCO_3 oddziela się przez filtrację, a monomer akrylanu wapnia wytrąca się z filtratu przez dodanie równej objętości acetonu. Osad akrylanu wapnia przemywa się 3-krotnie acetonem, odsącza i suszy.

Celem wynalazku było znalezienie efektywnego sposobu wytwarzania akrylanu wapnia w wyniku którego otrzymać można produkt stały, kruchy dobrze rozpuszczalny w wodzie, o dogodnej postaci użytkowej, nadający się do bezpośredniego zastosowania, zwłaszcza jako preparat dla wiązania materiałów sypkich, na przykład jako dodatek do materiałów dla uszczelniania górotworów.

Stwierdzono, że jeśli powyższą syntezę prowadzi się w obecności niewielkich ilości, rzędu 0,01 do

5%, najlepiej 0,3 do 0,5% wyższych kwasów tłuszczowych, lub kwasu poliakrylowego w wodnym roztworze akrylanu wapnia, podwyższając stopniowo jego stężenie przez wprowadzenie kolejnych porcji kwasu akrylowego i tlenku węgla względnie wodorotlenku wapnia, produkt reakcji została się po oziębieniu w jednolitą, kruchą masę, nadającą się do bezpośredniego zastosowania oraz łatwą do suszenia i pozwalającą na otrzymanie suchego akrylanu wapnia w postaci proszku. Sposób ten jest szczególnie przydatny dla synezy akrylanu wapnia metodą ciągłą, najlepiej w systemie kilku, szeregowo połączonych reaktorów, sprzężonych z suszarką obrotową o działaniu ciągłym.

Sposobem według wynalazku akrylan wapnia wytwarza się w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wężownicę chłodzącą, wprowadzając w sposób ciągły zawieszinę tlenku wapnia w wodnym roztworze akrylanu wapnia, oraz roztwór kwasu akrylowego zawierający 0,01 do 5% kwasów tłuszczowych i/lub kwasu poliakrylowego w akrylanie wapnia. Temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 10 do 100°C, najlepiej 40 do 90°C.

Najkorzystniej jest prowadzić tę reakcję w kilku szeregowo połączonych reaktorach. Wówczas oba surowce, tj. tlenek wapnia i kwas akrylowy doprowadza się do kolejnych stopni reakcji, podwyższając stopniowo temperaturę w poszczególnych reaktorach. Można również całkowitą ilość tlenku wapnia doprowadzać w postaci zawiesziny w akrylanie wapnia do pierwszego reaktora, następne zaś reaktory zasilać wyłącznie roztworem kwasu akrylowego w akrylanie wapnia, aż do pełnego zobojętnienia doprowadzanego tlenku wapnia. Produkt opuszczający ostatni stopień reakcji została się po oziębieniu w jednolitą kruchą masę, która po rozdrobnieniu stanowi gotowy produkt, względnie też może zostać poddana suszeniu próżniowemu, dla pełnego usunięcia wody. W tym ostatnim przypadku, korzystnie jest zastosowanie suszarki o działaniu ciągłym. Stężenie akrylanu wapnia, stosowanego do zawieszania tlenku wapnia, oraz dla rozcieńczania kwasu akrylowego, może wynosić 10 do 30%. Korzystnie jest stosować roztwór 20-procentowy z uwagi na dobrą rozpuszczalność oraz łatwiejszą regulację procesu. Roztwór akrylanu wapnia przygotowuje się oddzielnie, przez rozpuszczenie części produktu w wodzie, względnie też przez zmieszanie w wodzie odpowiednich ilości tlenku wapnia i kwasu akrylowego. Zamiast tlenku wapnia użyć można wodorotlenek lub węgiel wapnia.

Można stosować dowolne kwasy tłuszczowe powyżej C_{10} , lub ich mieszaniny oraz kwas poliakrylowy w roztworze wodnym o różnym stężeniu. Korzystne wyniki uzyskano stosując zwłaszcza kwas stearynowy, kwas olejowy oraz kwas poliakrylowy o ciężarze drobinowym 50 000.

Metoda według wynalazku pozwala na wyeliminowanie z procesu wytwarzania akrylanu wapnia stosowanych dotychczas drogich rozpuszczalników organicznych. Ponadto wprowadzone do środowiska reakcji kwasy tłuszczowe lub kwas poliakrylowy

wpływają korzystnie na strukturę otrzymanego produktu, dając produkty stałe i kruche rozpuszczające się w wodzie. W procesie istnieje łatwość kontroli procesu na drodze regulacji stopnia przereagowania i stężenia końcowego produktu. Rozwiązanie według wynalazku pozwala również na zmniejszenie ilości dotychczas stosowanych operacji w procesie. Uzyskany produkt posiada wysoki stopień czystości i może znaleźć szerokie zastosowanie jako preparat dla związania materiałów sypkich, na przykład do uszczelniania górotworów.

Przykład I. Do reaktora z mieszadłem doprowadza się w temperaturze 70°C w ciągu godzin 61 g CaO , oraz 158 g kwasu akrylowego, zawierającego 1,6 g kwasu poliakrylowego, w dwóch strumieniach po 140 g 30-procentowego roztworu akrylanu wapnia. Produkt odbiera się w sposób ciągły, z szybkością 490 do 510 g na godzinę. Otrzymany akrylan wapnia została się po oziębieniu w jednolitą kruchą masę, bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie i zawierającą 68 do 72% akrylanu wapnia.

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I, do dwóch szeregowo połączonych reaktorów doprowadza się w ciągu 1 godziny 122 g $Ca(OH)_2$, 237 g kwasu akrylowego z zawartością 2,4 g kwasu stearynowego, oraz sumarycznie 600 g 20-procentowego wodnego roztworu akrylanu wapnia. Surowce wprowadza się w 4 strumieniach, oddzielnie do obu reaktorów, utrzymując w pierwszym temperaturę 70°C, w drugim 90°C. Produkt odbiera się w sposób ciągły z szybkością 590 do 600 g/godzinę. Tak otrzymany produkt zawiera 68 do 70% akrylanu wapnia.

Analogiczny wynik uzyskano stosując $CaCO_3$ zamiast $Ca(OH)_2$ oraz kwas olejowy i frakcję syntetycznych kwasów tłuszczowych $C_{16}-C_{18}$ zamiast kwasu stearynowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania akrylanu wapnia przez reakcję kwasu akrylowego z tlenkiem, wodorotlenkiem lub węglanem wapnia w roztworze wodnym, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu kwasu akrylowego i/lub akrylanu wapnia, wprowadza się w obecności wyższych kwasów tłuszczowych i/lub kwasu poliakrylowego, wodorotlenek, tlenek lub węgiel wapnia, stosując 0,01—5,0% wagowych kwasów tłuszczowych 0,3—0,5% wagowych wyższych kwasów tłuszczowych i/lub kwasu poliakrylowego, w odniesieniu do ilości wprowadzonego do reakcji stężonego kwasu akrylowego, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 10—100°C, korzystnie 40—90°C metodą ciągłą, najlepiej w systemie kilku szeregowo połączonych reaktorów, przy czym kwas akrylowy stosuje się w roztworze akrylanu wapnia, oraz tlenek, wodorotlenek lub węgiel wapnia w postaci zawiesziny w akrylanie wapnia doprowadza się w sposób ciągły do pierwszego reaktora, względnie oddzielnie do poszczególnych reaktorów a produkt stały odbiera się w sposób ciągły z ostatniego reaktora.