



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.05.1968 (P. 127232)

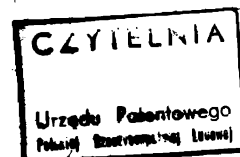
Pierwszeństwo: 11.12.1967 Jugosławia

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP C08f 1/58

Int. Cl.² C08F 2/04



Twórca wynalazku: Djuro Petrov

Uprawniony z patentu: Organsko Hemijska Industrija „Naum Naumov-
ski-Borče”, Skoplje (Jugosławia)

Sposób prowadzenia polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów winylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzowania lub kopolimeryzowania monomerów winylowych z innymi monomerami winylowymi w obecności inicjatorów powodujących powstawanie wolnych rodników w środowisku rozpuszczalnika.

Przebieg procesów polimeryzacji ocenia się na podstawie uzyskanego stopnia przemiany, przeciętnego ciężaru cząsteczkowego i barwy otrzymanego polimeru. Parametry te są ze sobą ściśle powiązane i stosując znane sposoby prowadzenia polimeryzacji często nie można polepszyć jednego z parametrów bez równoczesnego pogarszania drugiego lub trzeciego parametru.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 1029952 znany jest sposób kopolimeryzowania akrylonitrylu i chlorku winylidenu w środowisku sulfotlenku dwumetylu z dodatkiem kwasu etylenodwuamino-
czterooctowego. Sposób ten daje wprawdzie dość
dobre wyniki, ale tylko w odniesieniu do wymienionych monomerów. Podobne wady ma sposób
podany w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 3010929.

Stwierdzono, że bardzo dobre wyniki uzyskuje się prowadząc proces polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów winylowych z innymi monomerami winylowymi, zwłaszcza z akrylonitrylem, metakrylanami, styrenem lub kwasem itakono-
wym, w obecności znanych inicjatorów powodujących powstawanie wolnych rodników, z dodat-

2

kiem niektórych soli kwasu etylenodwuamino-
czterooctowego albo kwasu dwuetylotrójaminiopięcio-
octowego lub jego soli albo kwasu cykloheksano-
dwuamino-1,2-czterooctowego lub jego soli, w śro-
dowisku odpowiednio dobranego rozpuszczalnika,
w temperaturze podwyższonej, korzystnie wyno-
szącej 40—90°C i przy wartości pH środowiska wy-
noszącej 4—8.

Postępując sposobem według wynalazku, w przy-
padku użycia dodatku soli kwasu etylenodwuami-
noczterooctowego jako rozpuszczalnik stosuje się
wodny roztwór rodanku sodowego lub dwumetylo-
formamidu, w przypadku użycia soli kwasu lub
kwasu dwuetylenotrójaminiopięciooctowego stosuje
się oba wyżej wymienione rozpuszczalniki lub sul-
fotlenek dwumetylu, a przy dodaniu soli kwasu
lub kwasu cykloheksanodwuamino-1,2-czteroocto-
wego jako rozpuszczalnik stosuje się wodny roz-
twór rodanku sodowego.

Stwierdzono również, że nie wszystkie sole wy-
mienionych kwasów dają pożądane wyniki, a mia-
nowicie najlepsze wyniki otrzymuje się stosując
sole kwasu etylenodwuamino-
czterooctowego z li-
tem, cezem, rubidem, magnezem, wapniem, cyn-
kiem, strontem, kadmem, barem, rtęcią, talem,
ołowiem, chromem, manganem, niklem lub palla-
dem przy stężeniu nie większym niż 50 części wa-
gowych na 1 milion części wagowych mieszaniny
reakcyjnej, albo sole kwasu dwuetylenotrójamino-
pięciooctowego z litem, sodem, potasem, rubidem,

cezem, magnezem, wapniem, strontem, cynkiem, barem, kadmem, rtęcią, talem, ołowiem, chromem, manganem, kobaltem, palladem, glinem lub cyrkonem przy stężeniu nie większym niż 100 części wagowych na 1 milion części wagowych tej mieszaniny albo też sól kwasu cykloheksanodwuamino-1,2-czterooctowego z metalami wymienionymi w odniesieniu do kwasu dwuetylenotrójaminopięciooctowego, lecz przy stężeniu nie większym niż 80 części wagowych na 1 milion części wagowych mieszaniny reakcyjnej.

Fakt, że sposób według wynalazku daje bardzo dobre wyniki jest o tyle nieoczekiwany, że niektóre sole tych kwasów, np. sól miedziowa lub niklowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego, nie tylko nie poprawiają przebiegu procesu polimeryzacji, ale nawet wpływają ujemnie na stopień przemiany. Również i dobór rozpuszczalnika ma duży wpływ na przebieg procesu i np. można korzystnie stosować jako rozpuszczalnik sulfotlenek dwumetylu w przypadku dodania kwasu lub soli kwasu dwuetylenotrójaminopięciooctowego, podczas gdy przy dodaniu soli kwasu etylenodwuaminoczterooctowego rozpuszczalnik ten nie daje dobrych wyników. Również niezadowolające wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu dodatku soli kwasu cykloheksanodwuamino-1,2-czterooctowego w środowisku dwumetyloformamidu lub sulfotlenku dwumetylu. Jeżeli zaś jako rozpuszczalnik stosuje się wodny roztwór chlorku cynkowego, będący znanym rozpuszczalnikiem przy procesach wytwarzania polimerów akrylowych, wówczas żaden ze związków, stosowanych zgodnie z wynalazkiem jako dodatek, nie daje dobrych wyników.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie polimerów lub kopolimerów winylowych z wydajnością większą o 10—40% od wydajności uzyskiwanej przy stosowaniu znanych sposobów, przy czym stopień białości otrzymanego polimeru jest o 15—25% wyższy niż w przypadku znanych sposobów.

Sposób według wynalazku umożliwia również w znacznej mierze unikanie szkodliwego wpływu, jaki na proces polimeryzacji, zwłaszcza przy ciągłym prowadzeniu tego procesu, wywiera żelazo zawarte w układzie polimeryzacyjnym. Jak wiadomo, jeżeli układ taki zawiera więcej niż 10 części wagowych wolnego żelaza na 1 milion części wagowych mieszaniny reakcyjnej, wówczas proces polimeryzacji ulega zahamowaniu.

Zgodnie z wynalazkiem, szkodliwego wpływu wolnego żelaza zawartego w układzie w ilości nie większej niż 20 części wagowych na 1 milion części mieszaniny unika się w ten sposób, że do mieszaniny reakcyjnej, zawierającej akrylonitryl i ewentualnie inne monomery oraz nitryl kwasu azo-dwu-izomasłowego jako inicjator i wodny roztwór rodanku sodowego jako rozpuszczalnik, dodaje się stechiometrycznie obliczoną ilość soli kwasu etylenodwuaminoczterooctowego, kwasu cykloheksanodwuamino-1,2-czterooctowego lub jego soli i proces polimeryzacji prowadzi w temperaturze 65—90°C, przy wartości pH środowiska wynoszącej 4—8.

Sposób według wynalazku jest wyjaśniony w niżej podanych przykładach, przy czym w zestawie-

niach uwzględniono również wyniki uzyskiwane przy użyciu znanych metod tego typu.

Przykład I. Wytwarza się mieszaninę o następującym składzie w procentach wagowych:

nitryl kwasu akrylowego	23,5%
ester metylowy kwasu akrylowego	1,5%
nitryl kwasu azo-dwu-izomasłowego	0,5%
dwumetyloformamid	75%

Z mieszaniny tej sporządza się szereg próbek i dodaje do nich sól barową kwasu etylenodwuaminoczterooctowego (BaX) w ilościach 0, 8, 16 i 40 części wagowych na milion. Próbki te umieszcza się w szklanych rurkach o średnicy 2 cm z doszlifowanymi korkami szklanymi i poddaje periodycznej polimeryzacji w temperaturze 65°C w ciągu 4 godzin. Reakcję przerywa się chłodząc rapidamente rurki wodą i określa ilość polimeru powstałego w roztworze za pomocą koagulacji wodą. Barwę polimeru określa się przygotowując roztwór w 51% roztworze wodnym rodanku sodowego i oznaczając gęstość optyczną przy użyciu niebieskiego filtru 12B. Wyniki prób podano w tablicy 1.

Tablica 1

Zawartość BaX w mieszaninie w częściach wagowych na milion	Stopień konwersji %	Gęstość optyczna
bez dodatku	22,8	0,085
8	40,1	0,080
16	39,4	0,079
40	38,8	0,065

Przykład II. Wytwarza się mieszaninę o następującym składzie w procentach wagowych:

nitryl kwasu akrylowego	23,5%
ester metylowy kwasu akrylowego	1,5%
nitryl kwasu azo-dwu-izomasłowego	1%
sulfotlenek dwumetylu	75%

Z mieszaniny tej sporządza się próbki i prowadzi proces polimeryzacji oraz ocenia wyniki jak opisano w przykładzie I, przy czym do próbek dodaje się sól kadmową kwasu dwuetylenotrójaminopięciooctowego (CdY) w ilościach 0, 18, 45 i 90 części wagowych na 1 milion. Wyniki prób podano w tablicy 2.

Tablica 2

Zawartość CdY w mieszaninie w częściach wagowych na milion	Stopień konwersji %	Gęstość optyczna
bez dodatku	62,2	1,04
18	73,5	1,02
45	73,8	0,94
90	70,6	0,88

Przykład III. Wytwarza się mieszaninę o następującym składzie:

rodanek sodu	208,08 g
nitryl kwasu akrylowego	82,0 g
ester metylowy kwasu akrylowego	5,3 g
kwas itakonowy	1,2 g
nitryl kwasu azo-dwu-izomasłowego	0,17 g
woda	254,0 g

Z mieszaniny tej sporządza się próbki i dodaje do nich sól kobaltową kwasu cykloheksylo-dwu-aminoczworoctowego (CoZ) w ilości 0, 15, 38 i 75 części na milion i przez dodatek wodorotlenku sodowego nastawia na wartość pH 5. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 45 minut w temperaturze 80°C. Próbki są umieszczone w rurkach szklanych jak w przykładzie I, a wyniki prób ustala się również w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki te podano w tablicy 3.

Tablica 3

Zawartość CoZ w mieszaninie w częściach wagowych na milion	Stopień konwersji %	Gęstość optyczna
bez dodatku	37,3	0,05
15	51,9	0,025
38	52,8	0,025
75	48,6	0,025

W układach poddawanych polimeryzacji zawsze znajduje się żelazo, stanowiące zanieczyszczenie surowców lub przedostające się do układu na skutek korozji aparatury. Żelazo powoduje obniżenie stopnia konwersji i przyczynia się do otrzymania polimeru o niższym ciężarze cząsteczkowym, przy czym wpływa ono również ujemnie na barwę polimeru. Zgodnie z wynalazkiem, żelazo zostaje związane całkowicie w postaci trwałych kompleksów z dodawanymi inicjatorami, a przez to unika się jego szkodliwego wpływu, jak to wykazuje poniższy przykład.

Przykład IV. Wytwarza się mieszaninę o następującym składzie:

rodanek sodu	2260 g
nitryl kwasu akrylowego	1000,4 g
ester metylowy kwasu akrylowego	61,5 g
nitryl kwasu azo-dwu-izomasłowego	2,7 g
dwutlenek tiomocznika	7,3 g
woda	2594 g

Do mieszaniny tej dodaje się taką ilość chlorku żelazowego, aby zawartość żelaza w mieszaninie wynosiła 5 części wagowych na milion, przy czym przez dodatek wodorotlenku sodowego doprowadzono wartość pH mieszaniny do 5.

Postępując w analogiczny sposób sporządza się drugą mieszaninę B, do której dodaje się sól dwusodową kwasu etylenodwuaminoczworoctowego w ilości stechiometrycznie wymaganej do związa-

nia żelaza. Obie mieszaniny poddaje się polimeryzacji w sposób ciągły w szklanych reaktorach w temperaturze 84°C w ciągu 96 minut. Stopień konwersji i gęstość optyczną określa się w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki prób podano w tablicy 4.

Tablica 4

Mieszanina	Stopień konwersji	Gęstość optyczna
A	23,5%	0,054
B	32,6%	0,035

Wyniki podane w tablicach 1—4 dowodzą, że sposób według wynalazku daje wyraźne korzyści techniczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów winylowych z innymi monomerami winylowymi, zwłaszcza z akrylonitrylem, metakrylanami, styrenem lub kwasem itakonowym, **znamienny tym**, że do mieszaniny zawierającej monomery i inicjatory powodujące powstawanie wolnych rodników, w środowisku wodnego roztworu rodanku sodowego, dwumetyloformamidu lub sulfotlenku dwumetylu, dodaje się soli kwasu etylenodwuaminoczworoctowego, kwasu dwuetylenotrójaminiopięciooctowego lub jego soli, kwasu cykloheksano-1,2-dwuaminoczworoctowego lub jego soli i polimeryzację prowadzi w temperaturze 40—90°C przy wartości pH wynoszącej 4—8.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek soli kwasu etylenodwuaminoczworoctowego z litem, cezem, rubidem, magnezem, wapniem, cynkiem, strontem, kadmem, barem, rtęcią, talem, ołowiem, chromem, manganem, niklem lub palladem, w ilości nie przekraczającej 50 części wagowych na milion części wagowych mieszaniny reakcyjnej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek soli kwasu dwuetylenotrójaminiopięciooctowego z litem, sodem, potasem, rubidem, cezem, magnezem, wapniem, strontem, cynkiem, barem, kadmem, rtęcią, talem, ołowiem, chromem, manganem, kobaltem, palladem, glinem lub cyrkonem, w ilości nie przekraczającej 100 części wagowych na milion części wagowych mieszaniny reakcyjnej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sól kwasu cykloheksanodwuamino-1,2-czworoctowego z litem, sodem, potasem, rubidem, cezem, magnezem, wapniem, strontem, cynkiem, barem, kadmem, rtęcią, talem, ołowiem, chromem, manganem, kobaltem, palladem, torem, glinem lub cyrkonem, w ilości nie przekraczającej 80 części wagowych na milion części wagowych mieszaniny reakcyjnej.