



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 014

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 10 80
(21) PV 7360-80

(51) Int. Cl.³

C 08 F 220/18

// C 08 F 2/20

/ C 08 F 220/44

// C 08 F 220/56

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 01 09 84

(75)
Autor vynálezu

MATĚJÍČEK ALOIS ing.CSc.,
SEIDL JOSEF RNDr.CSc., PARDUBICE
MUSIL VÁCLAV,
ŠREJBER JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob stabilizace suspenze při perlové kopolymeraci akrylových monomerů

Způsob stabilizace suspenze při perlové kopolymeraci akrylových monomerů. Vynález umožňuje tvorbu perlí kopolymeru bez vzniku soplek a nálepků na míchadle a na stěnách reaktoru. Dosahuje se toho vhodným složením vodné stabilizační fáze, kterou je vodný roztok obsahující želatínu, hydroxyethylcelulózu a chlorid ze skupiny chloridů kovů I. a II. sloupce periodického systému prvků a chloridu amonného. Perlové akrylové kopolymery se používají pro výrobu ionexů.

Vynález se týká způsobu stabilizace suspenze při perlové kopolymeraci akrylových monomerů. Postup je vhodný zejména pro výrobu síťovaných perlových kopolymerů použitelných jako sorbenty nebo výchozí suroviny pro přípravu ionexů.

Přípravě perlových kopolymerů se již řadu let věnuje v časopiscové i patentové literatuře značná pozornost. Pro stabilizaci suspenzí ve vodném prostředí jsou při tom doporučovány různé typy stabilizátorů jak organického, tak anorganického původu (J. Polymer Sci. 1 (1946), 127 - 145; Makromolekulare Chemie 1 (1954); 76; Plaste und Kautschuk 18 (1971), 419 - 422; Makromolekulare Chemie 82 (1965), 175 - 183; 84 (1965) 274 - 285). Jako vhodný stabilizátor se uvádí např. želatina (brit. pat. č. 1 126 168), polyvinylalkohol (brit. pat. č. 1 140 910), škrob, karboxymethylcelulóza (čs. pat. č. 97129). Ze stabilizátorů anorganických se doporučují uhličitany, fosforečnany, sírany, křemičitany a kysličníky, zejména vápenaté nebo hořečnaté (brit. pat. č. 950 501). Přestože mnohé z nich se osvědčily, např. při kopolymeraci styrenu s divinylbenzenem, není tomu tak v případě použití akrylových monomerů, např. při kopolymeraci etylakrylátu, akrylonitrilu a divinylbenzenu. Příčinu je nutno hledat v průběhu vlastní kopolymerace, který je zcela odlišný, neboť probíhá z fyzikálního hlediska i z hlediska kinetiky prakticky ve dvou stupních. V prvním stupni, po vzniku suspenze monomerů probíhá počáteční fáze kopolymerace poměrně rychle až do určitého stupně gelace. Ve druhém stupni dochází k separaci volných, dosud nezreagovaných monomerů tak, že kolem gelových částic se vytváří kapalný obal zbývajících monomerů s případně rozpuštěnými oligomery a jeho polymerace je již značně pomalejší. Tato druhá fáze se vyznačuje z fyzikálního hlediska značně změněnými podmínkami oproti počátkům kopolymerace. První fáze probíhá z hlediska tvorby částic poměrně uspokojivě, kdežto ve druhé fázi dochází k tvorbě aglomerátů (slepků) a nálepků na míchadle a stěnách reaktoru, která je silně ovlivňována velikostí výrobního zařízení. V laboratorních podmínkách je průběh kopolymerace z tohoto hlediska ještě uspokojivý, zhoršuje se však řádově se zvětšujícím se objemem aparatury.

Uvedené nedostatky a problémy řeší tento vynález, jehož předmětem je způsob stabilizace suspenze při perlové kopolymeraci akrylových monomerů prováděné v přítomnosti iniciátorů rozpustných ve vodě. Podstata vynálezu spočívá v tom, že jako stabilizátorsuspenze se použije vodný roztok obsahující 1 až 3 % hmot. želatiny, 0,25 až 1 % hmot. hydroxyethylcelulózy a 5 až 15 % hmot. chloridu ze skupiny chloridů kovů I. až II. sloupce periodického systému prvků a chloridu amonného, s výhodou chloridu sodného a chloridu vápenatého.

Význačným přínosem tohoto vynálezu je zejména to, že volbou vhodného složení stabilizační vodné fáze v uvedeném rozmezí obsahu jednotlivých stabilizujících složek se umožní tvorba perlí kopolymeru bez vzniku slepků a nálepků na míchadle a na stěnách reaktoru, případně se vznik aglomerátů a nálepků podstatně omezí. Tím je možno získat mnohem kvalitnější produkty a současně snížit či zcela zrušit dosavadní náklady spojené s čištěním kopolymeračního zařízení.

Podle uvedeného vynálezu lze stabilizovat suspenze při perlových kopolymeracích, kde jako monovinyllické monomery se používají deriváty kyseliny akrylové a metakrylové, zejména estery (např. metyl-, etyl-, propyl-, izopropyl-, n-butyl-, izobutyl-, terc. butyl-, n-amyl-, terc. amyl-, sek. amyl-, n-oktyl-, 2-ethylhexyl-, cyklohexyl-, chlorhydrin-, benzylestery aj.), dále nitrily, amidy apod., jako polyvinyllické monomery schopné síťování lze použít divinyl-

toluen, divinylbenzen, divinyletylbenzen, divinylxylen, divinylnaftalen, N,N'-metylenbiskrylamid aj. Jejich kopolymerace se iniciuje běžnými iniciátory suspenzí polymerace, jako např. organickými peroxidy, azosloučeninami apod.

Ke stabilizaci vodných suspenzí uvedených či ještě jiných monomerů a z nich připravených kopolymerů slouží vodné roztoky obsahující 1 až 3 % hmot. želatiny, 0,25 až 1 % hmot. hydroxyethylcelulózy a 5 až 15 % hmot. ve vodě rozpustných chloridů kovů I. a II. sloupce periodického systému prvků a chloridu amonného. Vzhledem k optimální ekonomické dostupnosti je nejvýhodnější použití chloridu sodného nebo chloridu vápenatého.

Při suspenzí kopolymeraci za použití popsaného systému se obvykle postupuje tak, že se do kopolymeračního reaktoru opatřeného míchadlem, teploměrem a zpětným chladičem napustí voda, přidá se příslušný chlorid a po jeho rozpuštění se roztok vyhřeje na 60 °C. Za míchání se pak přidá želatina a hydroxyethylcelulóza a obsah reaktoru se při této teplotě udržuje asi 1 h za postupného zvyšování teploty až na 90 °C. Získaný perlový kopolymer se nakonec oddělí a promyje od zbytků stabilizační fáze.

Příklad 1

Do reaktoru s obsahem 3 l opatřeného míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem se vnese 1 275 g vody a 144 g chloridu sodného. Po jeho rozpuštění se roztok vyhřeje na 60 °C a za míchání se přidá 21,6 g želatiny a 7,2 g hydroxyethylcelulózy a pokračuje se v míchání a vyhřívání 20 minut, kdy jsou obě stabilizační složky rozpuštěny. Potom se do reaktoru vnese směs 276,5 g etylakrylátu, 36 g akrylonitrilu a 47,5 g divinylbenzenu, v níž bylo rozpuštěno 0,46 g azobisisobutyronitrilu a pokračuje se v míchání a zahřívání, a to 2 h při 60 °C, 1 h při 65 °C, 2 h při 70 °C a 2 h při 90 °C, čímž je kopolymerace ukončena. Perlový kopolymer se oddělí od stabilizační fáze ponornou nučí nebo vypuštěním obsahu reaktoru na nuč, promyje se teplou vodou od zbytků stabilizační fáze a ostře odsaje. Produkt je bez aglomerátů a kopolymerační zařízení prosté nálepků.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že stabilizační fázi tvoří vodný roztok sestávající ze 1 300 ml vody, 20 g želatiny, 7 g hydroxyethylcelulózy a 70 g chloridu vápenatého a monomerní fázi je směs 300 g metylmetakrylátu, 20 g divinylbenzenu a 3 g benzoylperoxidu.

Příklad 3

Do 25 l kotle, opatřeného zpětným a sestupným chladičem, listovým míchadlem a teploměrem, se vnese 12,75 kg vody a 1,44 kg chloridu sodného, po jeho rozpuštění se roztok vyhřeje na 60 °C a za míchání se přidá 0,216 kg želatiny a 0,108 kg hydroxyethylcelulózy a pokračuje se v míchání a zahřívání na 60 °C po dobu 1 h. Potom se vnese do kotle směs monomerů s iniciátorem ve složení 2,76 kg etylakrylátu, 0,48 kg akrylonitrilu, 0,36 kg divinylbenzenu a 0,0045 kg azobisisobutyronitrilu. Pokračuje se ve vyhřívání a míchání tak, že teplota se postupně zvyšuje, až na konci polymerace, tj. za 12 hodin, dosáhne 90 °C. Hotový kopolymer se oddělí na nuči, promyje dvakrát teplou vodou a ostře odsaje.

Výsledek hodnocení kopolymeru rozsevem:

Velikost částic v mm	Obj. % frakce	Hmot. % sítěk ve frakci
> 1,2	0,1	31,7
1,0 - 1,2	0,5	15,8
0,8 - 1,0	41,1	1,4
0,5 - 0,8	41,4	1,2
> 0,5	16,9	3,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stabilizace suspenze při perlové kopolymeraci akrylových monomerů prováděné v přítomnosti iniciátorů rozpustných v monomerech a stabilizátorů rozpustných ve vodě, vyznačující se tím, že jako stabilizátor suspenze se použije vodný roztok obsahující 1 až 3 % hmot. želatiny, 0,25 až 1 % hmot. hydroxyethylcelulózy a 5 až 15 % hmot. chloridu ze skupiny chloridů kovů I. a II. sloupce periodického systému prvků a chloridu amonného, s výhodou chloridu sodného a chloridu vápenatého.