



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 225 871** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 20/14, C 08 J 5/18**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ
ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001121070/04 , 27.07.2001
(24) Дата начала действия патента: 27.07.2001
(43) Дата публикации заявки: 10.06.2003
(46) Дата публикации: 20.03.2004
(56) Ссылки: SU 987939 A1, 25.07.1995.
SU 460733 A1, 10.09.1995.
RU 2073609 C1, 20.02.1997.
(98) Адрес для переписки:
117342, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 65,
корп. 4, кв. 34, пат.пов. И.Л.Стояченко

(71) Заявитель:
Аржаков Сергей Алексеевич
(72) Изобретатель: Аржаков М.С.,
Аржаков С.А., Дьячков
А.И. , Скоробогатова А.Е., Стояченко
И.Л. , Чернавин В.А., Дьячков И.А.
(73) Патентообладатель:
Аржаков Сергей Алексеевич

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ФОРПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И УДАЛЕНИЯ ИЗ НЕГО
СВОБОДНОГО МОНОМЕРА

(57)
Способ переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера посредством превращения его в полимер включает нагревание форполимера. Согласно изобретению в качестве форполимера используют форполимер с конверсией

50-85%. Нагревание производят выше температуры стеклования форполимера, но ниже температуры перехода в вязкотекучее состояние и деполимеризации полиметилметакрилата, свободного от мономера. Превращение мономера в полимер осуществляют при экструдировании форполимера. 4 з.п. ф-лы.

RU 2 225 871 C2

RU 2 225 871 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 225 871** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl. 7 **C 08 F 20/14, C 08 J 5/18**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001121070/04 ,
27.07.2001

(24) Effective date for property rights: 27.07.2001

(43) Application published: 10.06.2003

(46) Date of publication: 20.03.2004

(98) Mail address:
117342, Moskva, ul. Miklukho-Maklaja,
65, korp. 4, kv. 34, pat.pov. I.L.Stojachenko

(71) Applicant:
Arzhakov Sergej Alekseevich

(72) Inventor: Arzhakov M.S.,
Arzhakov S.A., D'jachkov
A.I. , Skorobogatova A.E., Stojachenko
I.L. , Chernavin V.A., D'jachkov I.A.

(73) Proprietor:
Arzhakov Sergej Alekseevich

(54) **METHOD FOR PROCESSING METHYLMETHACRYLATE PREPOLYMER AND REMOVING FREE MONOMER FROM ITS**

(57) Abstract:

FIELD: polymers, chemical technology.
SUBSTANCE: invention relates to method for processing methylnmethacrylate prepolymer and removing free monomer from its content by its conversion to polymer that involves heating prepolymer. Method involves using prepolymer with conversion 50-85% as a

prepolymer. Heating is carried out to above of the polymer viritification point and depolymerization to monomer-free polymethylnmethacrylate. The conversion of monomer to polymer is carried out in extrusion of perpolymer. EFFECT: improved processing method. 5 cl, 4 ex

RU 2 225 871 C2

RU 2 225 871 C2

Изобретение относится к способам переработки синтетических полимеров (форполимеров), в частности полиметилметакрилата. Способ может быть использован, в частности, при производстве органического стекла.

Известен способ переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера посредством превращения его в полимер, включающий нагревание форполимера (SU 987939). В качестве форполимера используют форполимер с конверсией 25-26%. Такой форполимер сложно подвергать экструдированию из-за его относительно низкой вязкости. Вследствие этого не могут быть реализованы те преимущества, которые обеспечивает экструдирование (см. ниже), и готовый полимер для получения из него готовых изделий требует, по крайней мере, дополнительных достаточно трудоемких стадий. Этот способ не позволяет осуществить его непрерывно. Полученный продукт обладает недостаточными для ряда применений физико-механическими свойствами.

Была поставлена задача создания такого способа того же назначения, который позволил бы осуществлять его непрерывно, характеризовался бы меньшей сложностью при получении готовых изделий и позволил бы получить экструзионный высокомолекулярный метилметакрилат, обладающий хорошими физико-механическими свойствами.

Эта задача была решена настоящим изобретением.

В способе переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера посредством превращения его в полимер, включающем нагревание форполимера, согласно изобретению в качестве форполимера используют форполимер с конверсией 50-85%, нагревание производят выше температуры стеклования форполимера, но ниже температуры перехода в вязкотекучее состояние и деполимеризации полиметилметакрилата, свободного от мономера, а превращение мономера в полимер осуществляют при экструдировании форполимера.

После экструдирования полученный продукт может быть подвергнут ориентации.

Форполимер может содержать инициатор и/или бифункциональный мономер, способный к сополимеризации с метилметакрилатом с образованием сшитого полимера.

Способ предпочтительно осуществлять непрерывно.

Опытным путем было установлено, что если нагревание производят выше температуры стеклования форполимера, но ниже температуры перехода в вязкотекучее состояние и деполимеризации полиметилметакрилата, свободного от мономера, то полимеризация остаточного мономера происходит с достаточной скоростью и с получением продукта требуемой молекулярной массы. Если пытаться производить полимеризацию остаточного мономера ниже температуры стеклования форполимера, ее скорость по кинетическим причинам будет низкой. Если повысить температуру выше температуры стеклования полимера, удается быстро

достичь полимеризационно-деполимеризационного равновесия и достичь степени конверсии до 50-85%. Дальнейшее повышение степени конверсии возможно после снижения температуры полимеризации, необходимого для сдвига полимеризационно-деполимеризационного равновесия в сторону образования высокомолекулярного полимера. При этом степень конверсии удается довести до близкой к 100%.

Если переработку форполимера осуществлять при экструдировании, процессы перемешивания облегчают проведение полимеризации, способствуют повышению качества образующегося продукта вследствие повышения его однородности. Кроме того, при экструдировании образуются свободные радикалы, иницирующие процесс полимеризации и, следовательно, способствующие полимеризации остаточного мономера в форполимере.

После экструдирования полученный продукт можно подвергать ориентации, что способствует повышению эксплуатационных свойств образующегося органического стекла (повышению температуры эксплуатации и снижению усадки при прогреве выше температуры стеклования). Кроме того, повышается прочность конечного продукта.

Наличие инициатора в форполимере облегчает осуществление способа, так как в вязкую систему сложно ввести инициатор и затем равномерно распределить его по системе. Это можно осуществить, например, следующим приемом. В мономер (метилметакрилат) вводят в качестве инициатора смесь двух инициаторов, иницирующих полимеризацию при различных температурах, например смесь перекиси лаурила и перекиси трет-бутила. Кроме того, в мономер можно ввести бифункциональный инициатор, иницирующий полимеризацию метилметакрилата при двух различных температурах. Затем из полученной реакционной смеси получают форполимер: при нагревании до температуры разложения первого инициатора он начинает работать, и полимеризация проходит при этой температуре до определенной, относительно низкой степени конверсии. Второй инициатор (или вторая активная часть бифункционального инициатора) остается непрореагировавшим и, таким образом, может быть использован при осуществлении заявленного здесь способа.

Композиция для приготовления форполимера может содержать, например, 100 мас.ч метилметакрилата, 0,01-0,2 мас.ч циклогексилпероксидикарбоната или перекиси лаурила и 0,02-0,4 мас.% перекиси третбутила.

Наличие бифункционального мономера позволяет получить сшитый конечный продукт (а в случае использования экструдера - сшитый экструзионный полиметилметакрилат), что еще более повышает эксплуатационные характеристики конечного продукта, в частности повышает температуру эксплуатации, и приводит к практически полному исчезновению усадки при прогреве выше температуры стеклования. В качестве бифункционального полимера можно использовать, например,

хотя бы один из мономеров, выбранных из группы, включающей диаллиладипинат, аллилметакрилат, триаллилизотиоцианурат, аллилметакриловый эфир моноэтиленгликоля, аллилметакриловый эфир диэтиленгликоля, аллилметакриловый эфир триэтиленгликоля, диаллилизифталат, диметакриловый эфир моноэтиленгликоля, диметакриловый эфир триэтиленгликоля, диметакриловый эфир изофталевой кислоты.

При этом предпочтительно используют хотя бы один из мономеров, выбранных из группы, включающей диаллилизифталат, диметакриловый эфир моноэтиленгликоля и аллилметакрилат.

Данный способ можно осуществлять непрерывно. При этом можно, в частности, применять устройство, содержащее реактор для проведения полимеризации при повышенном давлении, узлы подготовки исходных компонентов и выгрузки готового продукта. Это устройство содержит связанную с выходом реактора дополнительную емкость для проведения деполимеризации. Заявленный способ, таким образом, осуществляется фактически в этой емкости.

В качестве дополнительной емкости устройство может содержать экструдер.

Наличие связанной с выходом реактора дополнительной емкости для проведения деполимеризации позволяет постоянно поддерживать в данной емкости условия для осуществления стадии деполимеризации, что в конечном счете делает возможным непрерывное проведение процесса.

Если в качестве дополнительной емкости устройство содержит экструдер, это позволяет получить высокомолекулярный экструзионный полимер со степенью конверсии, близкой к 100%, что невозможно осуществить другим способом и при другом аппаратном оформлении.

Способ осуществляется следующим образом.

В узел приготовления полимеризационной смеси подают мономерную смесь и инициатор, где они перемешиваются, и с помощью дозирующего насоса полученную смесь непрерывно подают в реактор-полимеризатор. В реакторе-полимеризаторе осуществляют процесс полимеризации до конверсии 50-85%, и полученная полимер-мономерная смесь (форполимер) поступает в дополимеризационную емкость, в которой поддерживается более низкая температура, чем в реакторе-полимеризаторе. В дополимеризационной емкости происходит истощение остаточного мономера до степени $\geq 99\%$, и образующийся полимерный расплав с помощью известных устройств (винтовые насосы, экструдеры и др.) подается на формующее устройство, а затем в приемную емкость.

Осуществление способа иллюстрируется также следующими примерами.

Пример 1.

Согласно описанному выше готовят смесь метилметакрилата (ММА) и 0,3 мас.% инициатора, в качестве инициатора используют инициатор с двумя рабочими температурами - бис-1-(гидропероксициклогексил-1)-пероксид. Полимеризацию осуществляют при нагревании смеси, при этом температуру в

рубашке реактора-полимеризатора поддерживают на уровне 230°C. Конверсия в реакторе-полимеризаторе при получении форполимера 85%, молекулярная масса порядка 90 тыс. ед. Температура в дополимеризационной емкости составляет 110 °C. Конверсия после дополимеризационной емкости - более 99%, а ММ - порядка 100 тыс. ед.

Пример 2.

Полимеризацию осуществляют по примеру 1. Смесь содержит 0,2 мас.% ПТБ + 0,1 мас.%

диметилвинилэтилнитрилметил-трет-бутилпероксид в качестве инициатора. Получают сшитый форполимер с конверсией 80%, в качестве дополнительной

(дополимеризационной) емкости используют экструдер с формующим устройством. Температура в экструдере составляет 120 °C. Только таким способом удается

получить экструзионные сшитые полимеры (в виде профилей, труб, листов), которые имеют повышенную термо- и теплостойкость, а также абразивостойкость и устойчивость к агрессивным средам (растворителям, кислотам, щелочам).

Пример 3.

Полимеризацию осуществляют по примеру 1, но в качестве инициатора смесь содержит 0,3 мас.% ТБПБ и 0,1 мас.% перекиси ди-трет-бутила (ПТБ), в качестве дополимеризационной емкости используют экструдер с формующим устройством. Получают экструзионный полимер с молекулярной массой примерно 250 тыс. ед., который невозможно получить другими известными способами.

Пример 4.

Полимеризацию осуществляют по описанному выше, в качестве инициатора смесь содержит 0,3 мас.% ТБПБ и 0,1 мас.% перекиси ди-трет-бутила (ПТБ), в качестве мономерной смеси используют смесь 85% ММА и 15% винилацетата. Температурные режимы получения сополимера аналогичны описанным в примере 1. Конверсия при получении форполимера составляет 50%. После деполимеризации получают сополимер с конверсией более 99%, молекулярной массой порядка 100 тыс. ед.

Таким образом, заявленное изобретение позволяет достаточно просто осуществить способ переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера до конверсии, близкой к 100%, в том числе непрерывно.

Формула изобретения:

1. Способ переработки форполимера метилметакрилата и удаления из него свободного мономера посредством превращения его в полимер, включающий нагревание форполимера, отличающийся тем, что в качестве форполимера используют форполимер с конверсией 50-85%, нагревание производят выше температуры стеклования форполимера, но ниже температуры перехода в вязкотекучее состояние и деполимеризации полиметилметакрилата, свободного от мономера, а превращение мономера в полимер осуществляют при экструдировании форполимера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после экструдирования полученный продукт подвергают ориентации.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что
форполимер содержит инициатор.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что
форполимер содержит бифункциональный
мономер, способный к сополимеризации с

метилметакрилатом с образованием сшитого
полимера.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что
его осуществляют непрерывно.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 2 2 5 8 7 1 C 2

RU 2 2 2 5 8 7 1 C 2