



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.09.78 (P. 209751)

Pierwszeństwo: 23.09.77 Czechosłowacja

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1981

Int. Cl.² C08F 2/12



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Úrad predsednictva Slovenskej akadémie vied,
Bratysława (Czechosłowacja)

Sposób otrzymywania kulistych mikrocząstek

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dokładnie kulistych mikrocząstek o średnicy 0,5—1000 μm z materiałów organicznych i nieorganicznych, zwłaszcza polimerów. Mikrocząstki stosuje się korzystnie jako wypełnienie kolumn chromatograficznych, w urządzeniach absorpcyjnych i jako nośnik katalizatorów itp.

Znane sposoby przygotowania kulistych cząstek polimerów polegają z reguły na polimeryzacji monomeru zdyspergowanego w niskocząsteczkowej nie mieszającej się z nim substancji. Dla monomerów niepolarnych lub mało polarnych takich jak styren, metakrylan metylu itp. stosuje się wodę jako środek dyspergujący.

Natomiast w przypadku użycia polarnych monomerów, takich jak akryloamid, metakrylan 2-hydroksyetylu, kwas krzemowy itp. stosuje się jako ośrodki dyspergujące niepolarne rozpuszczalniki organiczne np. alkany, czterochlorek węgla itp.

W celu uzyskania żądanych wymiarów kulistych mikrocząstek i zapobieżenia ich sklejeniu szarże polimeryzacyjne zawierają dodatki substancji powierzchniowo czynnych, a układ polimeryzacyjny poddaje się intensywnemu mieszaniu. Konstrukcja odpowiedniego reaktora, a często i oddzielanie substancji powierzchniowo czynnych od produktu są kosztowne względnie czasochłonne. Ponadto intensywne mieszanie powoduje często deformację cząstek, zwłaszcza większych. Im mniejsze są otrzymywane cząstki tym wyższe jest wymaganie odnoś-

2

nie procesu dyspergowania monomeru w środku dyspergującym.

Sposób według wynalazku eliminuje wyżej podane wady stanu techniki i umożliwia otrzymanie kulistych mikrocząstek o średnicy 0,5—1000 μm z materiałów organicznych i nieorganicznych zwłaszcza polimerów. Istota wynalazku ujęta jest w zastrzeżeniach patentowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że monomer lub roztwór monomeru w odpowiednim rozpuszczalniku dysperguje się w makromolekularnym ośrodku dyspergującym. Monomer względnie roztwór monomeru mogą zawierać własny polimer lub inny polimer, który nie jest identyczny z polimerem zawartym w ośrodku dyspergującym.

Wielocząsteczkowy ośrodek dyspergujący typu polimeru mogą stanowić korzystne homopolimery np. polietyry, poliestry, polimery winylowe, posiloksany, epoksydy, poliolefiny, polidiany, poliamidy, poliuretany itp. ponadto odpowiednie ciekłe w warunkach dyspergowania, kopolimery dwu- i wieloskładnikowe, terpolimery i mieszaniny polimerów oraz roztwory wielocząsteczkowych substancji w odpowiednich rozpuszczalnikach. Decydującymi parametrami odpowiedniego ośrodka dyspergującego są: lepkość, polarność, ciężar cząsteczkowy. Lepkość wielocząsteczkowego ośrodka dyspergującego wynosi $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^1$ Pa. i zależy od składu chemicznego, ciężaru cząsteczkowego polimeru, temperatury i przypadku gdy ośrodek dyspergujący

stanowi roztwór polimeru również od użytego rozpuszczalnika i stężenia polimeru.

Polarność ośrodka dyspergującego zależy od chemicznego składu polimeru względnie rozpuszczalnika, a w przypadku stosowania oligomerów również od ich ciężaru cząsteczkowego. Ciężar cząsteczkowy polimeru tworzącego wielkocząsteczkowy ośrodek dyspergujący wpływa na lepkość i częściowo polarność tego polimeru oraz zgodność z monomerami względnie roztworem monomeru z których powstają mikrocząstki.

Ciężar cząsteczkowy wielkocząsteczkowego ośrodka dyspergującego waha się od kilkuset (polarne oligomery) do setek tysięcy (niepolarne polimery), a nawet ciężar cząsteczkowy może wynosić kilka milionów w przypadku stosowania roztworów polimerów jako ośrodków dyspergujących.

W zależności od lepkości i polarności wielkocząsteczkowego ośrodka dyspergującego i monomeru można otrzymać trwale zawiesiny w czasie potrzebnym do przeprowadzenia polimeryzacji w wybranych warunkach. Potrzebny czas polimeryzacji wynosi od kilku sekund do kilku miesięcy. Polimeryzacja przebiega w spokojnych warunkach, co przyczynia się do utworzenia doskonale kulistej postaci cząstek.

Wielkość tworzących się mikrocząstek zależy od polarności lepkości i ciężaru cząsteczkowego polimerów tworzących ośrodek dyspergujący jak również od sposobu pierwotnego dyspergowania monomeru to jest od intensywności mieszania względnie wstrząsania i samorzutnego rozbicia wskutek niezgodności polimerów.

Sposób według wynalazku objaśniają podane przykłady.

Przykład I. Miesza się 10 g świeżo destylowanego styrenu z 100 g polidwumetylosiloksanu o średnim ciężarze cząsteczkowym $16 \cdot 10^5$. Powstały klarowny roztwór pozostawia się w spokoju w temperaturze pokojowej wynoszącej 22–24°C. Po 7 dniach ogrzewa się mętny ośrodek dyspersyjny zawierający kuliste mikrocząstki o średnicy 0,5–10 μm przez 24 godziny do temperatury 50°C. Po ochłodzeniu rozcieńcza się 250 cm^3 benzyny, cząstki osadza się, ciecz zlewa się, produkt przemycia się 1 raz benzyną i następnie sączy. Polimetylosiloksan oraz benzynę regeneruje się przez oddzielenie i prostą destylację.

Przykład II. W 10 g destylowanego styrenu rozpuszcza się 0,1 g polistyrenu (średni ciężar cząsteczkowy $2,5 \cdot 10^5$). Roztwór wytrząsa się intensywnie z 100 g oleju polipropylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym $1 \cdot 10^5$. Mętny ośrodek dyspersyjny zawiera dokładnie kuliste mikrocząstki o średnicy 50 μm . Polimeryzuje się przez 48 godzin w temperaturze 70°C. Po ochłodzeniu rozcieńcza się benzyną i oddziela się cząstki według przykładu 1.

Przykład III. W 10 g destylowanego metakrylanu metylu rozpuszcza się 0,1 g polistyrenu o średnim ciężarze cząsteczkowym $2,5 \cdot 10^5$. Dodaje się 28 mg oczyszczonego nadtlenu benzoilu i po jego rozpuszczeniu jeszcze 10 mg dwumetyloaniliny. Tak otrzymany roztwór bezpośrednio wytrząsa się intensywnie z 100 g polidwumetylosiloksanu o średnim ciężarze cząsteczkowym $16 \cdot 10^5$. Mętny

ośrodek polimeryzacyjny zawiera dokładnie kuliste mikrocząstki polimetakrylanu metylu o średnicy 1–50 μm . Po jednej godzinie skończy się polimeryzacja w temperaturze 25°C i następnie oddziela się cząstki w sposób podany w przykładzie I.

Przykład IV. Miesza się 5 g destylowanego styrenu z 5 g oczyszczonego dwuwinylobenzenu (znana mieszanina dwuwinylobenzenu, styrenu i etylobenzenu) i w tej mieszaninie rozpuszcza się 0,1 g polistyrenu o średnim ciężarze cząsteczkowym $2,5 \cdot 10^5$. Dodaje się 2 g dodekanu i 25 mg oczyszczonego nadtlenu benzoilu i roztwór wytrząsa się intensywnie z 100 g polidwumetylosiloksanu o średnim ciężarze cząsteczkowym $16 \cdot 10^5$.

Do mętnego ośrodka polimeryzacyjnego zawierającego kuliste mikrocząstki o średnicy 1–40 μm dodaje się 0,1 g dwumetyloaniliny i wytrząsa się ponownie. Po jednej godzinie oddziela się według przykładu I spolimeryzowane cząstki i następnie przemycia się czterowodorofuranem.

Przykład V. Rozpuszcza się 1 g akryloamidu w 10 g wody. Do roztworu dodaje się 0,2% wagowych nadszarczanu sodu, następnie wytrząsa się z 100 g propoksylovanego trójmetylopropanu o średnim ciężarze cząsteczkowym $5 \cdot 10^5$. Powstaje zawiesina, której kuliste mikrocząstki mają średnicę 1–100 μm . Polimeryzacja trwa 2 godziny w temperaturze 60°C. Cząstki wydziela się z układu w sposób podany w przykładzie I.

Przykład VI. W mieszaninie 5 g oczyszczonego styrenu i 5 g oczyszczonego dwuwinylobenzenu rozpuszcza się 1 g polistyrenu o średnim ciężarze cząsteczkowym $2,5 \cdot 10^5$. W tym roztworze rozpuszcza się 25 mg oczyszczonego nadtlenu benzoilu. Tak otrzymaną mieszaninę wytrząsa się intensywnie z 100 g roztworu w toluenie 10 g polimetakrylanu metylu (średni ciężar cząsteczkowy $6 \cdot 10^5$) i 0,1 g dwumetyloaniliny. Mętny ośrodek polimeryzacyjny zawierający kuliste mikrocząstki (średnica 2–100 μm) po jednogodzinnej polimeryzacji w temperaturze 25°C rozcieńcza się w 250 cm^3 toluenu. Cząstki pozostawia się do sedymentacji, po czym dekantuje jeden raz toluenem.

Przykład VII. Do 100 cm^3 roztworu 40 części objętościowych szkła wodnego (38°Bé) i 60 części wody dodaje się 50 cm^3 4% kwasu siarkowego. Po wymieszaniu roztwór wytrząsa się natychmiast z 1300 cm^3 polidwumetylosiloksanu (średni ciężar cząsteczkowy 10^5) i tak otrzymaną zawiesinę pozostawia się na jedną godzinę. Ośrodek polimeryzacyjny rozcieńcza się 2500 cm^3 benzyny a powstałe kuleczki hydrożelu kwasu krzemowego przemycia się najpierw benzyną w celu całkowitego usunięcia polidwumetylosiloksanu i po czym wodę dla usunięcia rozpuszczalnych soli sodowych i następnie osusza.

Otrzymane sposobem według wynalazku kuliste mikrocząstki stosuje się jako wypełnianie kolumn chromatograficznych w urządzeniach absorpcyjnych i jako nośnik dla katalizatorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kulistych mikrocząstek o średnicy 0,5–1000 μm , z organicznych i nieorga-

5

nicznych materiałów typu polimerów, **znamienny tym**, że wytwarza się zawieszinę monomeru lub mieszaniny monomerów albo roztworu polimeru w monomerze lub w mieszaninie monomerów i poddaje sterowanej polimeryzacji w wielkocząsteczkowym ośrodku dyspergującym, przy czym polimery tworzące wielkocząsteczkowy ośrodek dyspergujący są niezdolne do mieszania się z polimerem powstającym w wyniku polimeryzacji monomeru lub mieszaniny monomerów, a lepkość wielkocząsteczko-

6

wego ośrodka dyspergującego wynosi 1×10^{-3} do 3×10^1 Pa.s.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wielkocząsteczkowy ośrodek dyspergujący wprowadza się homopolimery, korzystnie polietyry, poliestry, polimery winylowe, polisiloksany, epoksydy, poliolefiny, polidiany, poliamidy, poliuretany i odpowiednie ciekłe w warunkach dyspergowania dwu- lub wieloskładnikowe kopolimery lub roz-
 5 twory wielkocząsteczkowych substancji w rozpuszczalniku o stężeniu powyżej 0,3% wagowych.
 10