

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214685
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) [PV 6570-80]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 12 78
(P 28 56 384.0)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno **31 08 81**

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 08 F 20/00
C 07 C 127/00
(C 08 F 20/00,
20/06, 20/56)

(72)

Autor vynálezu

KÜSTER ERICH dr., KREFELD, DAHMEN KURT dr., MÖNCHENGLADBACH
a BARTHELL EDUARD dr., KREFELD (NSR)

(73)

Majitel patentu

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE., KREFELD (NSR)

(54) Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů nenasyčených močovín

1

Vynález se týká způsobu výroby nových homopolymerů a kopolymerů akryloyl-, popřípadě methakryloylmočovín. Monomerní látky jsou nové. Polymerace se provádí o sobě známým způsobem. Jako komonomery přicházejí v úvahu všechny ve vodě rozpustné olefinicky nenasyčené sloučeniny, zejména monomery akrylové a methakrylové řady a dále též vinylestery.

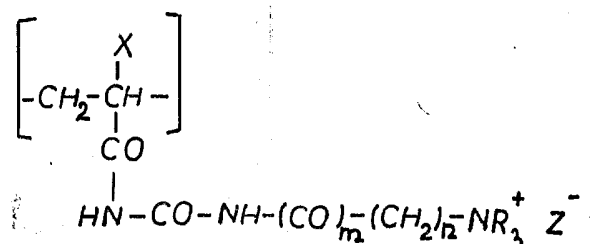
Polymerů lze použít jako flokulačních, sedimentačních, odvodňovacích a retenčních prostředků.

2

Vynález se týká způsobu výroby homopolymerů a kopolymerů nových akryloyl- a methakryloylmočoviny.

Prakticky všechny kationtové polymery uvedeného typu, které se vyrábějí, odvozuji svůj kationtový charakter od kvartérních amoniových skupin [literární přehled viz M. F. Hoover, J. Macromol. Sci. Chem. A 4 (6) (1970), str. 1327 až 1418].

Předmětem vynálezu je způsob výroby homopolymerů a kopolymerů obsahujících opakující se strukturní jednotky obecného vzorce



kde

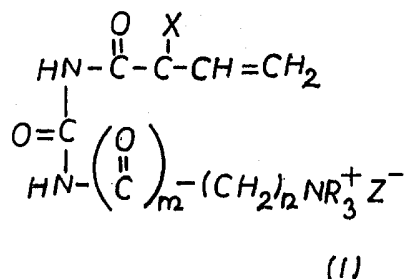
X představuje buď vodík nebo methylskupinu,

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

m představuje číslo 0 nebo 1,

n představuje celé číslo od 1 do 4 a

Z představuje libovolný solitvorný anion, jako chlorid, bromid, jodid, sulfát, perchlorát, nitrát nebo acetát, přičemž odpovídající kopolymer obsahují 4 až 96 % hmotnostních uvedených opakujících se jednotek a zbytek tvoří opakující se jednotky odvozené od alespoň jednoho vinylového monomeru, který je s uvedenými sloučeninami kopolymerovatelný, vyznačený tím, že se nenasycená výchozí sloučenina obecného vzorce I



kde

X, R, m, n a Z mají shora uvedený význam, nebo její směs s jinými polymerovatelnými monomery podrobí polymeraci.

Jako vhodné komonomery přicházejí v úvahu všechny ve vodě rozpustné olefinicky nenasycené sloučeniny, například akryl-

a methakrylamid a jejich N-substituované deriváty, zejména N-[3-dimethylaminopropyl]akrylamid a jeho soli a kvartérní sloučeniny, N-methylolakrylamid a -methakrylamid a jejich ethery, aminosubstituované ethery akrylové a methakrylové kyseliny, jako je například diethylaminoethylakrylát a dimethylaminoethylmethakrylát a jejich soli a kvartérní sloučeniny a dále též vinylestery jako je například vinylacetát.

Polymerace se provádí o sobě známými způsoby. Inicie se může provádět termicky, fotochemicky, zářením nebo pomocí běžných radikálových iniciátorů. Polymerace se může provádět v roztoku, suspenzi nebo emulzi. Vhodnými iniciátory jsou anorganické peroxidy, jako například peroxid vodíku nebo organické hydroperoxidy a peroxidy, jako například terc.butyl-, kumenhydroperoxid nebo dibenzoylperoxid, alifatické azosloučeniny, rozpadající se na radikály, jako je například 2,2'-azo-bis-isobutyronitril, redox-systémy, jako je například systém persulfát nebo chlorečnan s pyrosiřičitanem nebo železnatými solemi a dále cheláty přechodových kovů, které jsou známými zdroji radikálů. Iniciátorů se obvykle používá v množství od 0,001 do 1 % hmotnostního, vztaženo na množství monomeru. Optimální množství a druh optimálně účinného iniciátoru se snadno určí experimentálně.

Polymerace se s výhodou provádí v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla. Postupy suspenzní, roztokové a emulzní polymerace, které jsou běžné u jiných monomerů, se hodí i pro výrobu polymerů podle vynálezu. Popřípadě se může používat pomocných prostředků, jako pufrů, dispergátorů, ochranných koloidů apod. Polymerů podle vynálezu lze použít jako flokulačních, sedimentačních, odvodňovacích a retenčních prostředků. Vyznačující se rozpustností ve vodě. Kromě toho jejich vodné roztoky mají jen nízkou viskozitu, což je pro jejich aplikaci velmi výhodné. V důsledku přítomnosti velmi stálých močovinných seskupení mají tyto polymery též vynikající stálost vůči hydrolýze.

Výchozí akryloyl a methakryloylmočoviny jsou nové látky, které se získávají reakcí alkyl- nebo acylisokyanátů s amidy nenasycených karboxylových kyselin při teplotě asi 20 až 140 °C a tlaku 0,1 až 0,4 MPa v přítomnosti aromatických uhlovodíků nebo vysokovroucích etherů jako rozpouštědel, načež se vzniklé halogensubstituované močoviny nechávají reagovat s trialkylaminy při teplotě od 20 do 100 °C a tlaku 0,1 až 0,4 MPa v přítomnosti alifatických a aromatických uhlovodíků, alkoholů nebo ketonů, přednostně acetonu jako rozpouštědla.

Vynález je blíže ilustrován následujícími příklady.

Příklady 1 až 5

Kopolymery akrylamidu a monomerů podle vynálezu (obecný předpis).

Akrylamid a kationtový monomer se rozpustí ve vodě, teplota roztoku se upraví na 15 °C a hodnota pH na 3,0. Roztok se zbaví kyslíku profouknutím dusíkem (1 hodina). Jako katalyzátoru se použije 2,2'-azo-

bis(isobutyronitrilu) (AIBN), peroxodisulfátu draselného a dithioničitanu sodného a síranu železnatého, uvedeného v tabulce 1, načež polymerace ihned naskočí. Maximální teploty se dosáhne po asi 30 až 60 minutách. Směs se nechá zchladnout, vzniklý bezbarvý gel se rozmělní a zbaví vody 2 až 3 litry methanolu. Po odfiltrování se ulpělý methanol odpaří za vakua. Výtěžky jsou takřka kvantitativní.

Tabulka 1

Příklad	Akrylamid [g]	Kationtový monomer množství [g]	Číslo příkladu	Voda [g]	Koncentrace monomerů ve vodě [%]	AIBN [mg]	Katalyzátor $K_2S_2O_8$ [mg]	$Na_2S_2O_4$ / $FeSO_4$ [mg]	Teplota [°C]	Viskozita 1% roztoku [mPa.s]	Molekulová hmotnost zaměřená viskozí- metricky
1	90	10	6	300	25	5	3	10/2	80	920	$2,2 \times 10^6$
2	70	30	6	300	25	10	6	20/4	70	720	$1,6 \times 10^6$
3	90	10	7	300	25	5	3	10/2	78	2000	$2,7 \times 10^6$
4	70	30	7	300	25	10	4	15/2	77	1040	$1,5 \times 10^6$
5	180	20	9	600	25	10	5	15/2	70	500	$1,8 \times 10^6$

Příklad 6

Použitelnost polymerů podle vynálezu ja-

ko odvodňovacích činidel, například pro kal z městských odpadních vod objasňují obě zkoušky uvedené dále. Doba odvodnění se měří metodou CST (capillary suction time) viz

- 1) R. Baskerville a R. Gale
A simple automatic instrument for de-

terminating the filtrability of sewage sludges Water pollution Control **67** (1968), 233 až 241

- 2) R. Gale a R. Baskerville
Capillary Suction method for determination of the filtration properties of a solid/liquid suspension Chemistry & Industry (1967), 355 až 356.

Výsledky jsou uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2

Příklad	Viskozita 1% roztoku v destilované vodě [mPa.s]	Kapilární doba toku při přidání 0,1% roztoku v krefeldské vodovodní vodě, [T _F (s)]			
		Přídavek	80	100	125 150 ppm
1	920		71	45	— 21
2	720		—	50	40 11
Produkt na bázi DMAEMA.CH ₃ Cl*	9000		—	—	47 30
		Přídavek	100	150	200
3	2000		127	53	33
4	1040		71	32	14
Produkt na bázi DMAEMA.CH ₃ Cl*	9000		200	63	22

* DMAEMA = 2-dimethylaminoethylmethakrylát

Přes nižší viskozitu vodných roztoků se dosáhne s produkty podle vynálezu lepších výsledků než za použití až dosud používaných kopolymerů na bázi DMAEMA.CH₃Cl.

Příklad 7

Použitelnost produktů jako odvodňovacích a retenčních pomocných činidel při výrobě papíru objasňují dále popsané zkoušky prováděné na standardních suspenzích buničiny.

Papírovina:

60 % smrková sulfitová buničina

40 % buničina z listnatého dřeva

plnivo:

30 % hlínka SPS

stupeň mletí:

38 °SR

Dávkování pomocného prostředku:

0,02 % vztaženo na papírovinu.

Pro určení účinnosti produktů se určuje doba odvodnění a retenční účinek v Schopper-Rieglerově zkušebním zařízení pro sta-

novení stupně mletí. Výsledky jsou souhrnně uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Produkt	Doba odvodnění [s]	Retence [%]
Slepý pokus	25	72
Příklad 1	21	90
Příklad 2	18	89
Kopolymer na bázi DMAEMA.CH ₃ Cl	29	91

DMAEMA = 2-(dimethylamino)ethylmethakrylát

Je zřejmé, že produkty vyrobené podle vynálezu jsou účinné za zkušebních podmínek, které dobře odpovídají zkušebním metodám v technologii papíru. Pro výrobu papíru je výhodné, že jsou uvedené produkty ve vodných roztocích dobře tekuté, takže se s nimi snadno manipuluje, dobře se dávkuje a lehko rozpouští.

Příklad 8

Vyrobené produkty se zkouší jako sedimentační činidla při číření. Číření se provádí tak, že se k vodné suspenzi kaolinu ve vodě přidá roztok síranu hlinitého a pH suspenze se nastaví na asi 4,8. Měří se do-

ba rychlosti sedimentace, která je měřítkem flokulačních vlastností ve vodném roztoku

po přidání suspenze k jílu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4

Flokulační účinek na suspenzi jílu s obsahem 20 g pevných látek na litr.

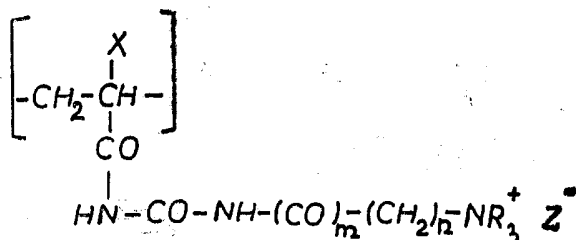
Produkt	Množství přísady (ppm)	Doba (s)
Slepý pokus		180
Příklad 1	4	4,7
Příklad 2	4	14,0
Příklad 3	4	6,9
Příklad 4	4	18,6
Příklad 5	4	5,4

Literatura:

H. Akyel a M. Neven, Chemie-Ing. Technik 39 (1967), 172.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů nenasyčených močovín obsahujících opakující se strukturní jednotky obecného vzorce



kde

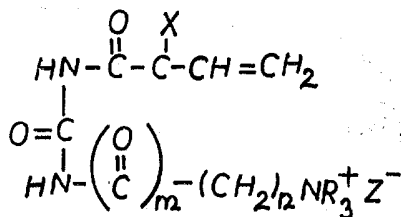
X představuje buď vodík, nebo methylskupinu,

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

m představuje číslo 0 nebo 1,

n představuje celé číslo od 1 do 4 a

Z představuje libovolný solitvorný anion, jako chlorid, bromid, jodid, sulfát, perchlorát, nitrát nebo acetát, přičemž odpovídající kopolymery obsahují 4 až 96 % hmotnostních uvedených opakujících se jednotek a zbytek tvoří opakující se jednotky odvozené od alespoň jednoho vinylového monomeru, který je s uvedenými sloučeninami kopolymerovatelný, vyznačený tím, že se nenasyčená výchozí sloučenina obecného vzorce I



(I)

kde

X, R, m, n a Z mají shora uvedený význam, nebo její směs s jinými polymerovatelnými monomery podrobí polymeraci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se nenasyčené monomerní močoviny obecného vzorce I kopolymerují s vodorozpusnými olefinicky nenasyčenými monomery.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako vodorozpusných olefinicky nenasyčených komonomerů použije akrylamidu, methakrylamidu, N-substituovaných derivátů akryl- nebo methakrylamidu, zejména N-dialkylaminoderivátů, solí a kvartérních sloučenin těchto N-substituovaných derivátů, N-methylolakrylamidu, N-methylol-methakrylamidu, etherů N-methylolakrylamidu nebo methakrylamidu, aminosubstituovaných esterů kyseliny akrylové nebo methakrylové včetně jejich solí a kvartérních sloučenin nebo vinylosterů nebo směsí alespoň dvou ze shora uvedených sloučenin.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se polymerace provádí pomocí radikálových iniciátorů.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se polymerace provádí v roztoku.