

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 123723

Int. Cl. C 08 f 3/48 Kl. 39b⁴-3/48

Patentsøknad nr. 167.045 Inngitt 27.2.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 28.8.1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 3.1.1972

Prioritet begjært fra: -

The Procter & Gamble Company,
301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, USA.

Oppfinner: Jim Smither Berry, 482 Wellesley Drive,
Springfield Township, Ohio 45224, USA.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for homopolymerisering av maleinsyre-
anhydrid.

Nærværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for homopolymerisering av maleinsyreanhydrid til poly(maleinsyreanhydrid), hvorved et i det vesentlige kvantitativt utbytte av polymeren oppnås. Kvantitativt utbytte anvendes her for å angi en i det vesentlige fullstendig omdannelse av reaktanten til sluttprodukt. F.eks. 95% eller høyere omdannelse av reaktant til produkt betraktes som å være et i det vesentlige kvantitativt utbytte, mens 94% eller mindre omdannelse av reaktanten betraktes her som ikke å være et kvantitativt utbytte av reaktanten.

Kopolymerisasjonen av maleinsyreanhydrid med en lang rekke andre monomere er tidligere kjent. Mange produkter og tilsvarende fremgangsmåter har vært beskrevet med hensyn til kopolymerisasjonen av maleinsyreanhydrid. Ikke desto mindre er litteraturen rikholdig med utstrakt aksepterte angivelser som går ut på at maleinsyreanhydrid ikke vil gi selv-addisjonsforbindelser eller homopolymerisere med seg selv. I realiteten inntil ganske nylig var poly(maleinsyreanhydrid) eller derivater av dette fullstendig ukjent på det polymere område. Nylig har en rekke forskere beskrevet homopolymerisasjonen av maleinsyreanhydrid. Disse tidligere forsøk på å danne poly(maleinsyreanhydrid) er imidlertid karakterisert ved: lave utbytter; bruk av initiatorer som gir urent polymert produkt med hensyn til farge, lukt, etc.; bruk av oppløsningsmidler som gjør fraskillelsen av polymeren vanskelig, eller bruk av drastiske ytre stimuli, slik som kjernebestråling.

Poly(maleinsyreanhydrid) eller derivater av dette, skjönt bare nylig kjent, er anvendelig for en rekke viktige formål. F.eks. er poly(maleinsyre) og særlig dens vannoppløselige salter fremragende alkalimetall-sekvesterende midler. Disse forbindelser viser særlig anvendelighet som kjemiske mellomprodukter, som tilsetninger til andre polymere systemer, som tekstilkjemikalier, og er meget anvendelige for overflatebehandling av metaller.

Det er følgende et formål ved nærværende oppfinnelse å fremskaffe en fremgangsmåte for i det vesentlige kvantitativ omdannelse av maleinsyreanhydrid til poly(maleinsyreanhydrid).

Det er et annet formål ved nærværende oppfinnelse å fremskaffe en fremgangsmåte for den i det vesentlige kvantitative homopolymerisasjon av maleinsyreanhydrid, hvorved polymeren som oppnås i det vesentlige er ren.

Det er et videre formål ved oppfinnelsen å fremskaffe en fremgangsmåte for i det vesentlige kvantitativ homopolymerisasjon av maleinsyreanhydrid, ved hvilken fremgangsmåte der ikke

anvendes oppløsningsmidler og bestråling.

Disse og andre formål oppnås ved fremgangsmåten å homopolymerisere maleinsyreanhydrid, hvorved acetylperoksyd anvendes som en initiator.

Anvendelse av peroksyder som initiator er tidligere beskrevet i østerriksk patent nr. 250 007. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås imidlertid kvantitative utbytter og produkter. Ifølge nærværende oppfinnelse er det nå overraskende funnet en fremgangsmåte for homopolymerisering av maleinsyreanhydrid i smeltet tilstand og i fravær av oppløsningsmidler og under anvendelse av et peroksyd som initiator, og fremgangsmåten karakteriseres ved at som initiator anvendes acetylperoksyd, fortrinnsvis i en mengde av 0,5-8%, basert på vekten av maleinsyreanhydridet.

Mere spesielt omfatter nærværende oppfinnelse en fremgangsmåte for å polymerisere maleinsyreanhydrid til en homopolymer av dette som har en molekylvekt større enn ca. 300 og bestående av trinnene å tilsette en smelte av maleinsyreanhydridet fra ca. 0,5 til ca. 8 vekts% av maleinsyreanhydridet av acetylperoksyd, holde temperaturen fra ca. 55°C til ca. 150°C og fortrinnsvis utvinne polymeren fra reaksjonsblandingen.

Særlig ønskede resultater oppnås ved forannevnte fremgangsmåte når enten en eller begge av de følgende betingelser tilfredsstilles. Acetylperoksydet er tilstede i en mengde på ca. 2 til ca. 6 vekts% av maleinsyreanhydridet, og temperaturen opprettholdes fra ca. 70°C til 130°C. Fremragende resultater oppnås når ca. 5% av acetylperoksydet anvendes. Polymeren som oppnås ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte er i det vesentlige fri for ikke-fjernbare forurensninger, både fargende og luktende. Det er vanskelig å måle nøyaktig molekylvekten av polymerer av den art som her fremstilles, og forskjellige resultater kan oppnås avhengig av hvilken analysemetode som anvendes. Kryoskopiske målinger angir molekylvekten for poly(maleinsyreanhydrid) til å være innenfor området 300 til 1000. Lysspredningsresultater

angir en molekylvekt som muligens er opp til 50 000. Imidlertid, den mest nøyaktige metode for å bestemme molekylvekten for maleinsyreanhydridhomopolymerer består av ultrasentrifugal-målinger. Ultrasentrifugale resultater angir en molekylvekt for poly(maleinsyreanhydrid) på fra ca. 3 500 til ca. 7 000, og den mest sannsynlige molekylvekt er $5\,200 \pm 1\,000$. Gelfiltreringsstudier på Sephadex-kolonner bekrefter generelt det foran angitte $5\,200 \pm 1\,000$ som molekylvekt.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i å omsette en smelte av maleinsyreanhydrid i nærvær av acetylperoksyd. Skjønt homopolymerisasjon kan utføres i nærvær av et oppløsningsmiddel, inert eller annerledes, er det i det vesentlige kvantitative utbytte og det hovedsakelig rene produkt som oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen særlig å oppnå, når en smelte av maleinsyreanhydrid, fri for oppløsningsmidler, polymeriseres ved den her beskrevne metode.

Ved utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan forskjellige metoder brukes uten å tape de fordeler som oppfinnelsen gir. Det er selvfølgelig vesentlig at en egnet konsentrasjon acetylperoksyd blandes med maleinsyreanhydridet innen det egnede temperaturområde. Hvis disse betingelser tilfredsstilles, er andre faktorer, slik som reaksjonsutstyr, etc., ikke kritiske. En velegnet metode for å utføre fremgangsmåten for en liten sats, f.eks. mindre enn 50 g, er som følger: maleinsyreanhydridet smeltes (smeltepunktet er tilnærmet 53°C) og helles i et tørket reaksjonskar; karet som er utstyrt med termometer neddykket i det smeltede maleinsyreanhydrid kan oppvarmes på et oljebad eller ved andre egnede midler, inntil den ønskede reaksjonstemperatur er oppnådd, på hvilket tidspunkt den riktige mengde acetylperoksyd tilsettes. Det skal anføres at in situ utvikling av acetylperoksyd ved en egnet reaksjon fulgt av innførsel av maleinsyreanhydridet vil være en tilfredsstillende måte å innlede reaksjonen på. Det oppvarmede bad skal røres om, og temperaturen for dette kan holdes ved det ønskede nivå ved hjelp av en termisk regulator. Ved bruk av denne metode iakttas det vanligvis at under polymerisasjonen blir reaksjonsblandingen rød av farge og fortsetter å

mörkne til et rødaktig brunt. Væsken blir progressivt mere viskøs, og ved avslutningen av reaksjonen er polymeren et oppskummet, sprøtt fast stoff ved i det vesentlige kvantitativ omdannelse.

For større satser, f.eks. 50 g eller mer, er den følgende metode godt egnet for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Maleinsyreanhydrid knuses til små nok stykker for å kunne gå inn i en flaske. Den ønskede mengde acetylperoksyd tilsettes og flasken utstyres med termometer og mekanisk omrører. Flasken oppvarmes derpå til den ønskede temperatur i et vannbad og holdes ved denne temperatur under polymerisasjonen. Farge- og viskositetsegenskapene er lignende dem som iakttas i en reaksjon av mindre skala slik som omtalt foran. Ved bruken av større mengder reaktant er mekanisk omrøring til hjelp for forbedret varmeutveksling, da polymerisasjonsreaksjonen er eksoterm. I realiteten skal varmeoverføringsmediene som brukes, enten det er et oljebad, vannbad eller annet, være i stand til å kjøle eller varme opp, fordi det ofte blir nødvendig, etter at polymerisasjon har funnet sted, å kjøle reaksjonsblandingen for at den riktige temperatur kan opprettholdes.

Uten hensyn til hvilken nøyaktig metode som følges ved utførelsen av polymerisasjonsreaksjonen oppnås poly(maleinsyreanhydridet) som et rødlig-brunt, ekstremt viskøst materiale. Den polymere matriks er ganske sprø ved høye omdannelser og kan lett fjernes fra reaksjonskaret ved enkle mekaniske midler. Omdannelsen av monomer til polymer er i det vesentlige kvantitativ først og fremst på grunn av den nye anvendelse av acetylperoksyd ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Ikke desto mindre kan mindre mengder (opp til ca. 5%) av maleinsyreanhydridmonomer og flyktige produkter som resulterer fra initiatorspaltning, være tilstede i det polymere produkt og fjernes fortrinnsvis. Forskjellige metoder er effektive for å fjerne disse mindre forurensninger fra polyanhydridproduktet. F.eks. er det hensiktsmessig å fortynne polyanhydridet med et egnet oppløsningsmiddel slik som tetrahydrofuran eller 1,2-dimetoksyetan og helle polymeroppløsningen langsomt i et over-skudd av toluen. Toluenen skal hurtig røres om med en omrører

123723

6

med høy skjærkraft, slik som en Waring Blendox-anordning, under tilsetningen. Polymeren skjæres i fine partikler som tillater ekstraksjonen av det meste av oppløsningsmidlet og monomeren. Polymeren kan derpå lett filtreres og tørkes. De gjenværende ytterst små mengder monomer og andre forurensninger kan fjernes ved oppvarming ved fra 100 til ca. 125°C i en vakuumovn til konstant vekt, og dette er et effektivt middel for slik rensning. Det er ofte foretrukket, særlig hvis en kontinuerlig prosess er ønsket, å fjerne monomer ved sublimering i et høyvakuum. Dette fører til fullstendig utvinning av ikke-reagert monomer og etterlater polyanhydridet i god form. Polyanhydridet som oppnås ved forannevnte metoder er i det vesentlige lysere hva farge angår enn reaksjonsblandingen som er beskrevet tidligere.

Polyanhydridet som oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan lett omdannes til poly(maleinsyre) ved å oppløse anhydridpolymeren i vann.

Metallsalter av foran beskrevne poly(maleinsyre) kan fremstilles ved flere syre-salt-omdannelsesreaksjoner som er velkjent på området. En særlig velegnet metode er som følger: oppløse poly(maleinsyreanhydrid) i vann og oppvarme ved fra 90 til ca. 100°C over en periode på ca. 1/2 time; nøytralisere den vandige poly(maleinsyre) som oppnås på denne måte med en alkalisk oppløsning, f.eks. NaOH, opp til pH 10,0; oppvarme på et dampbad over en tidsperiode på fra ca. 3 til ca. 4 timer, og regulere pH til ca. 10,0. Det faste alkalimetall- (f.eks. natrium) polymaleat kan utvinnes fra denne oppløsning ved enhver av flere metoder, slik som fordampning, frysetørking, filtrering, oppsamling eller utfelling. Sistnevnte metode kan utføres f.eks. ved å helle en konsentrert vandig oppløsning av polymeren inn i sterkt omrørt etanol. Det delvis tørkede polymaleatsalt som oppnås på denne måte kan ytterligere tørkes i en vakuumovn.

Poly(maleinsyreanhydridet) som fremstilles ved fremgangsmåten etter nærværende oppfinnelse er ganske oppløselig i ikke-reaksjonsvillige oppløsningsmidler, slik som 1,2-dimetoksyetan,

acetone eller tetrahydrofuran. Det er også ganske oppløselig i vann. Som beskrevet foran kan polyanhydridet lett omdannes til poly(maleinsyre), og syreformen er også ganske oppløselig i en rekke oppløsningsmidler. Poly(maleinsyre) kan lett omdannes til sine salter eller estre. Særlig anvendelige forbindelser er de vannoppløselige salter av polymaleat, slik som natrium, kalium, ammonium, litium, cesium eller tetrametylammonium. Disse salter eller andre forbindelser inklusive estre kan fremstilles som beskrevet eller etter enhver annen kjent metode på området.

Enhver av de foran angitte og andre forbindelser som er basert på poly(maleinsyreanhydrid) kan med fordel fremstilles fra en polymer som er fremstilt i overensstemmelse med fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse. Denne fremgangsmåte som her beskrives og som angir som vesentlig trekk homopolymerisasjonen av maleinsyreanhydrid i nærvær av acetylperoksyd, resulterer i et i det vesentlige kvantitativt utbytte av polymer. Dessuten, polymeren som fremstilles ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er i det vesentlige fri for uheldige forurensninger. Slike forurensninger som finnes i poly(maleinsyreanhydrid), som fremstilles ved å homopolymerisere monomeren under anvendelse av andre initiatorer enn acetylperoksyd, gir uønskede lukte- og fargeproblemer som er ytterst vanskelige å fjerne.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen som er beskrevet i detalj foran kan tilpasses enten satsvis eller kontinuerlig arbeide. I realiteten er et av de særlig fordelaktige trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen at den lett lar seg tilpasse til en kontinuerlig prosess.

Det følgende eksempel illustrerer visse spesielle utførelsesformer for oppfinnelsen.

EKSEMPEL

Til 50 g smeltet maleinsyreanhydrid ble tilsatt 10 ml av en kommersielt tilgjengelig acetylperoksydoppløsning (2,5 g acetylperoksyd var inneholdt i 10 ml). Blandingen ble oppvarmet under mekanisk omrøring i et bad holdt ved 75°C. En eksoterm

123723

8

reaksjon som gir indre temperaturer opp til 85°C fremkom. Varme ble fjernet fra prøven for å unngå en indre temperatur på over 85°C under de tidlige trinn av polymerisasjonen. I løpet av to timer ble blandingen ganske viskøs, og etter tre timer var den praktisk talt umulig å røre om. Den ytre badtemperatur ble hevet til 100°C, reaksjonen ble tydeligere eksoterm, og den indre temperatur steg til 110°C. Kraftig utvikling av karbondioksyd skjedde under polymerisasjonen, og den indre temperatur steg uten ytterligere ytre oppvarming til en slutttemperatur på 135°C. På dette trinn var produktet en brun, sprø masse, som var lett å fjerne fra reaksjonsflasken.

Polymeren ble oppløst i 200 ml 1,2-dimetoksyetan og ble igjen utfelt ved å helles langsomt inn i en liter tolueen kraftig rørt om i en Waring-Blendor-anordning. Etter at tilsetningen var fullendt ble blandingen rørt om i fem minutter før det uoppløselige polyanhydrid ble filtrert. Etter en ytterligere oppslemming i tolueen ble produktet lufttørket og anbragt i en vakuumovn ved 110°C i 60 timer. Utbytte av polyanhydrid var 48,9 g (98%'s omdannelse). Denne polymer var i det vesentlige ren og hadde ingen uønskede forurensninger.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for homopolymerisering av maleinsyreanhydrid i smeltet tilstand og i fravær av oppløsningsmidler og under anvendelse av et peroksyd som initiator, k a r a k t e r - i s e r t v e d at som initiator anvendes acetylperoksyd, fortrinnsvis i en mengde av 0,5 - 8%, basert på vekten av maleinsyreanhydridet.

Anførte publikasjoner:

Østerriksk patent nr. 250.007