



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 956

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 06 80
(21) FV 4123-80

(51) Int. Cl.³ C 08 F 2/18

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

PLICHTA ZDENĚK ing., PRAHA

ŠVEC FRANTIŠEK ing.CSc., HŘEBEČ

(54)

Způsob reprodukovatelné suspenzní radikálové polymerizace

Vynález se týká způsobu reprodukovatelné suspenzní radikálové polymerizace.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že do běžné polymerizační násady se přidá inhibitor radikálové polymerizace v množství inhibujícím polymerizaci nejméně po celou dobu ohřevu reakční směsi na reakční teplotu.

Vynález se týká reprodukovatelné suspenzní polymerizace, tj. způsobu výroby polymerních částic se stejnými vlastnostmi v každé polymerizační šarži.

Suspenzní polymerizace byla jako proces poprvé použita a chráněna kolem roku 1910 (Ger. pat. 250 690, 254 672, 255 129, US pat. 1,149 577). Spočívá v dispergaci monomeru, směsi monomerů, popř. dokonce směsi monomerů a dalších látek v disperzní, kontinuální, kapalně fázi, v níž nedochází k převodu hmoty mezi fázemi. Dispergovaná směs, v níž je rozpuštěn iniciátor radikálové polymerizace, např. peroxid, hydroperoxid, azosloučenina, se mícháním distribuuje na kapky, které působením mezifázového napětí mají přísně sférický tvar. Intenzita míchání je jedním z důležitých faktorů ovlivňujících velikost vznikajících částic (Ger. pat. 656 134). Aby nedocházelo ke slepování částic během polymerizační reakce, je třeba je stabilizovat (US pat. 2,981 722). K tomu se užívá různých ochranných koloidů nebo jemně práškovitých anorganických látek. Stabilizátor rovněž významně ovlivňuje velikost vznikajících částic (čs. autorské osvědčení 200 302). Rozbor technologického uspořádání a provedení suspenzní radikálové polymerizace je v řadě monografií (např. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 13, Interscience, New York 1970, str. 552 až 571).

V poslední době nabyly velkého významu suspenzně vyráběné sesítěné polymery, zejména posléze využívané jako měniče iontů. Široký rozvoj se rovněž očekává v oblasti polymerních katalyzátorů, reagensů, selektivních chelatačních a komplexotvorných pryskyřic, sorbentů pro chromatografické analytické metody a dalších oborech, kde suspenzně vyráběné produkty jsou nepostradatelné.

Zvláštní strukturu mají tzv. makroporézní sorbenty, tj. polymerní částice, vyznačující se porozitou i v suchém stavu. Jejich výroba je opět založena na suspenzní radikálové polymerizaci směsi, která kromě monomerů obsahuje porogenní složku zpravidla inertní, s disperzní fází nemísitelné rozpouštědlo nebo jejich směs (čs. autorské osvědčení 175 112). Vlastnosti těchto materiálů jsou obecně závislé na řadě parametrů, mezi nimiž lze uvést např. reakční teplotu, dobu polymerizace, tepelný režim, poměr mono- a divynické složky, poměr monomerů k inertním rozpouštědlům, poměr dispergované a disperzní fáze, koncentrace iniciátoru, složení inertní složky, intenzita míchání, typ a koncentrace stabilizátoru. Jedná se tedy o vzájemně propojený komplex vnitřních vztahů, které musí být přesně definovány a řízeny. Jakýkoliv i malý zásah vedoucí ke změně jednoho z parametrů má většinou za následek drastickou změnu ve vlastnostech vznikajícího produktu.

Zvláštní pozornost z hlediska zachování požadovaných vlastností je nutné věnovat dodržení všech parametrů při převodu z laboratorního do polo- až provozního měřítka. Zachování konstantnosti některých veličin je snadné (vzájemné poměry složek), u jiných tomu je však naopak. Jako rozhodující parametr při zvětšování objemu reakční nádoby se uplatní tepelný režim, zejména počáteční ohřevová fáze. Zatímco v laboratorním reaktoru

o objemu kolem 1 litru není zpravidla ohřev reakční směsi na teplotu běžně kolem 80 °C významným problémem a snadno se realizuje prostřednictvím plášťů během krátké doby, je u velkoobjemového reaktoru doba ohřevu na požadovanou teplotu zásadní veličinou určující úspěch celé polymerizace.

Proč tomu tak je? Z hlediska snahy připravovat individuální sférické částice je třeba během polymerizace zamezit jejich vzájemnému slepování. Lepivost jednotlivých částic je nevyšší na počátku, kdy reakční přeměna je ještě relativně malá (10 až 40 %). Tuto oblast je tedy nutné co nejrychleji překonat. Monomerní kapičky před začátkem polymerizace rovněž mají tendenci ke spojování, nicméně míchání vede k opačnému procesu a systém se tudíž nachází v dynamické rovnováze. Na druhé straně po překonání kritické lepidivé oblasti jsou vzájemné kontakty polymerizujících částic posuzovatelné jako ráz pevných koulí. Hlavní pozornost je tedy třeba soustředit na lepidivou oblast a její co nejrychlejší překonání. Toho lze dosáhnout tak, že se směs co nejrychleji zahřeje na požadovanou teplotu. Avšak ve velkém objemu je toto velmi náročné. Pokud se tak neučiní, začíná polymerizace pomalu již při teplotách nižších než požadovaná a oblast lepidivosti částic se tím velmi výrazně prodlouží.

Tuto oblast lze však rovněž úspěšně překonat způsobem podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob reprodukovatelné suspenzní radikálové polymerizace, vyznačený tím, že do běžné polymerizační násady se přidá inhibitor radikálové polymerizace v množství 0,001 až 0,1 hm.% ve vztahu k monomerům.

Dále je tento způsob vyznačený tím, že se jako inhibitoru radikálové polymerizace používají látky vybrané ze skupiny zahrnující 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, 1-fenyl-3-pyrazolidinon, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pyrokatechol, hydrochinon a pyrokatechol nebo jejich směs.

Principiálně lze samozřejmě použít jakýkoliv inhibitor radikálové polymerizace, vyznačující se vlastnostmi vhodnými k upotřebení, jako jsou bezpečnost práce, hygiena, ochrana životního prostředí, manipulovatelnost, náklady, dostupnost a dalšími. Ani množství není nezbytně nutné omezovat uvedenými limity. Nižší koncentrace však má příliš krátkou inhibiční periodu, která není zpravidla dostatečná pro úspěšné řízení polymerizace, vyšší koncentrace naopak příliš prodlužuje dobu polymerizace a snižuje tak produktivitu práce.

Exaktní množství inhibitoru polymerizace není možné ani udat, ani vypočítat. Záleží totiž na mnoha okolnostech, mezi něž patří např. rychlost ohřevu polymerizační směsi, která však dále závisí na měrném teple ohřívání směsi, na objemu reaktoru, teplotě topného média, plášti, kterým teplo přestupuje, míchání, velikosti hladiny atd., čistota polymerizační směsi, tj. přítomnost jiných inhibitorů, množství a typ iniciátoru a další. Jeho zjištění je tedy zpravidla možné pouze experimentálně na základě modelových pokusů.

Výše uvedená koncentrace 0,001 až 0,1 hm.% ve vztahu k množství monomeru zahrnuje v sobě běžně používané meze.

Předmět vynálezu je dokumentován na řadě příkladů použití, kdy jako monomery byly použity glycidylmethakrylát a ethylendimethakrylát. Nicméně je zřejmé, že metoda je zcela obecná a lze ji aplikovat při polymerizaci jakýchkoliv monomerů. Důležitou roli při výběru inhibitoru radikálové polymerizace podle vynálezu hraje i iniciátor této polymerizace, neboť teplota jeho homolytického rozpadu je určující pro teplotu při níž musí být vedena polymerizace.

Příklad 1

Do reakční nádoby o objemu 100 ml opatřené míchadlem se předloží organická fáze sestávající z 8,15 g glycidylmethakrylátu, 5,45 g ethylendimethakrylátu a porogenních činidel cyklohexanolu (16,4 g) a dodekanolu (1,6 g). Ve směsi se rozpustí 0,068 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu), 0,002 g 4-methoxyfenolu a 0,002 g 1-fenyl-3-pyrazolidinolu a do reaktoru přilije 1,5tinásobný objem 1% roztoku poly(N-vinyl)-2-pyrrolidinolu, (m.hm. 350 000). Ze směsi se proháněním dusíku odstraní kyslík (10 min), reaktor se uzavře, spustí se míchání a po 5 minutách se do pláště vpustí voda o teplotě 60 °C udržované termostatem. Po uplynutí inhibiční periody se kapičky organické fáze zakalí vznikajícím porem polymerem. Celá polymerizace trvá 8 hodin. Jejím produktem jsou perfektně sférické polymerní částice s makroporézní strukturou ve formě individuálních neslepených částic.

Stejným postupem s tím rozdíle, že bylo použito množství jednotlivých složek 270x větší a reaktor o objemu 45 l byla provedena polymerizace. Všechny sledované parametry produktu byly shodné jako v předchozím případě.

Příklad 2

Způsobem podle příkladu 1 byla k polymerizaci přivedena směs 9,53 g glycidylmethakrylátu, 5,45 g ethylendimethakrylátu, 14,6 g cyklohexanolu, 3,6 g dodekanolu, 0,068 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu), 0,013 g hydrochinonu a 0,001 g 1-fenyl-3-pyrazolidinonu při teplotě 70 °C. Produkt měl opět tvar individuálních sférických částic.

Celý proces byl 5x opakován s násadou 20x větší v reaktoru objemu 3 l a vždy byl získán produkt shodných vlastností.

Příklad 3 až 8

Postupem shodným s příkladem 1 byl připravován polymer ze směsi obsahující jako inhibitor sloučeniny shrnuté v tabulce. Ve všech případech bylo dosaženo množství iniciátoru 0,068 g a polymerizační teplota 70 °C.

Tabulka

Příklad	Inhibitor	Množství, g
3	hydrochinon	0,027
4	pyrokatechol	0,027
5	1-fenyl-3-pyrazolidinon	0,0034
6	4-methoxyfenol	0,0068
7	2,6-diterc.butyl-4-methylfenol	0,0068
8	4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pyro- catechol	0,027

Ve všech případech byly získány částice se žádoucími vlastnostmi.

Příklad 9

Glycidylmethakrylát (29,25 g) a ethylendimethakrylát (0,75 g) byly polymerizovány v přítomnosti 0,06 g 2,2'-azobis(2,4-dimethyl-4methoxy-valeronitrilu) a 0,002 g 4-methoxyfenolu a 0,002 l-fenyl-3-pyrazolidinonu při teplotě 60 °C. Byly získány sférické neporézní částice. Shodného výsledku bylo dosaženo i při zvětšení násady 20x nebo 270x v reaktoru 3 l a 45 l.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob reprodukovatelné suspenzní radikálové polymerizace, vyznačený tím, že do běžné polymerizační násady se přidá inhibitor radikálové polymerizace v množství 0,001 až 0,1 hm. % ve vztahu k monomerům.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako inhibitoru radikálové polymerizace se použije látky vybrané ze skupiny zahrnující 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol, 4-methoxyfenol, 1-fenyl-3-pyrazolidinon, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-pyrokatechol, hydrochinon, pyrokatechol nebo jejich směs.