

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101571

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

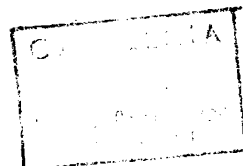
Zgłoszono: 14.04.76 (P. 188818)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

**Int. Cl². C08F 20/10
C08F 20/54
C04B 13/24**



Twórcy wynalazku: Maria Uhniat, Maria Rubaj, Leokadia Woroszyło,
Jerzy Wasilewski, Janusz Bereś, Stanisław Kobylarz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn (Polska)

Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania usieciowanych polimerów i kopolimerów, pochodnych kwasu akrylowego, znajdujących zastosowanie głównie jako składnik zapraw cementowych, betonów, plasto-betonów.

Usieciowane polimeryczne pochodne kwasu akrylowego uzyskuje się drogą polimeryzacji czterofunkcyjnych monomerów takich jak: akrylany metali wielowartościowych, NN' metylenodwuakryloamid czy dwupodstawne estry glikoli i kwasu akrylowego, lub drogą kopolimeryzacji czterofunkcyjnych monomerów z dwufunkcyjnymi monomerami takimi jak: kwas akrylowy, akryloamid, czy akrylany metali jednowartościowych. Tego typu kopolimery tworzą w czasie polimeryzacji w wodnym środowisku użelowane układy o konsystencji twardych, jednorodnych galaret. Wytwarzanie takich galaret w klasycznych zestawach aparaturowych stosowanych w procesach polimeryzacji jest utrudnione, a sam produkt jest mało przydatny z uwagi na złą rozpuszczalność i złą mieszalność z innymi mediami. Użelowane kopolimery i polimery pochodne kwasu akrylowego znajdują zastosowanie z tym, że wytwarza się je drogą kopolimeryzacji lub polimeryzacji prowadzonej bezpośrednio w miejscu zastosowania polimeru, na przykład na powierzchni piasku lub gleby, po wewnętrznej stronie wykopów ziemnych, w zaprawie cementowej. Takie usieciowane polimery i kopolimery pochodne kwasu akrylowego, wytwarza się w temperaturze otoczenia, bezciśnieniowo w atmosferze powietrza. Stosowane katalizatory muszą zapewnić przebieg reakcji w tych warunkach, a ponadto muszą się dobrze rozpuszczać w wodzie i posiadać niską energię aktywacji. Najczęściej stosowane są układy katalityczne działające według mechanizmu rodnikowego.

Kopolimeryzację wodnego roztworu akrylanu wapnia, akryloamidu i metylenodwuakryloamidu opisano w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2865177, reakcję prowadzi się w temperaturze otoczenia dodając te monomery do zaprawy cementowej i stosując układ katalityczny złożony z $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i dwumetyloamino-propionitrylu. Uzyskuje się betony charakteryzujące się wysoką wodoszczelnością. Inny skład i katalizator

polimeryzowanych pochodnych kwasu akrylowego podano w opisie patentowym RFN nr 2058274, gdzie zastosowano mieszaninę 0,1 części wagowej akryloamidu, 0,1 części wagowej metakrylanu sodu, 0,1 części akrylanu sodu i 0,15 części wagowych metylenodwuakryloamidu, którą polimeryzowano w zaprawie murarskiej składającej się z 300 części wagowych piasku i 100 części wagowych cementu. Stosowano układ katalityczny zawierający: 0,2 części wagowe $K_2S_2O_8$ rozpuszczonego w 18 częściach wagowych wody, 5 części wagowych $NaHSO_3$ rozpuszczonego w 20 częściach wagowych wody i 0,2 części wagowe β -dwuaminopropionitrylu. Beton lub zaprawa murarska uzyskana z tej mieszaniny posiada podwyższoną wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz lepszą odporność chemiczną.

W opisie patentowym USA nr 3417567 jako katalizatora polimeryzacji akrylanu wapnia użyto mieszaniny złożonej z roztworu 0,1 części wagowej $(NH_4)_2S_2O_8$ w 20 częściach wody i roztworu 0,1 części wagowej dwuaminopropionitrylu w 50 częściach wagowych wody. Polimeryzację akrylanu wapnia w mieszaninie z piaskiem prowadzi do uzyskania po 3 godzinach nierozpuszczalnego w wodzie agregatu piasku. Opisane katalizatory stosowane w polimeryzacji czy kopolimeryzacji pochodnych kwasu akrylowego działają według mechanizmu rodnikowego, a ich głównym składnikiem rodnikotwórczym są reszty nadsiarczanowe. Katalizatory te są dodatkowo aktywowane aminopropionitrylem lub kwaśnym siarczynem sodu.

Istota wynalazku polega na wytwarzaniu usieciowanych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego, znajdujących zastosowanie głównie jako: składnik zapraw cementowych, betonów, czynnik uszczelniający materiały porowate, czynnik scalający materiały sypkie, z czterofunkcyjnych lub czterofunkcyjnych i dwufunkcyjnych pochodnych akrylowych wobec układu katalitycznego złożonego z nadtlenu wodoru, laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 i ewentualnie żelazicyjanku potasu.

Sposobem według wynalazku usieciowane polimery lub kopolimery wytwarza się przez bezpośrednią polimeryzację rozpuszczalnych w wodzie akrylowych monomerów czterofunkcyjnych, takich jak: akrylany metali wielowartościowych, głównie wapnia i magnezu oraz NN' metylenodwuakryloamid lub kopolimeryzację monomerów czterofunkcyjnych i dwufunkcyjnych takich jak: kwas akrylowy, akrylany metali jednowartościowych, akryloamid w obecności układu katalitycznego złożonego z nadtlenu wodoru, laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 oraz ewentualnie żelazicyjanku potasu, przy czym stosunek molowy nadtlenu wodoru do laktonu wynosi 1,0:0,01–1,0 lub nadtlenu wodoru do laktonu do żelazicyjanku wynosi 1,0:0,01–1,0:1 $\cdot$ 10⁻⁵–10⁻⁵, zaś ilość katalizatora w stosunku do masy monomerów wynosi 0,1–5% wagowych, polimeryzację prowadzi się w układach złożonych z fazy stałej i wody, w których stężenie monomerów wynosi do 50% wagowych w stosunku do masy układu. Polimeryzacja samych monomerów czterofunkcyjnych nie jest ekonomiczna, z tego względu korzystniej jest prowadzić kopolimeryzację monomerów czterofunkcyjnych z monomerami dwufunkcyjnymi.

Korzystnie jest stosować mieszaninę monomerów dwu i czterofunkcyjnych w stosunku molowym 2:0,2–0,4. W przypadku, gdy są to monomery dwufunkcyjne o charakterze kwasowym, na przykład kwas akrylowy, korzystnie jest wprowadzać do środowiska reakcji związki organiczne, zawierające w swej budowie grupy aminowe II i III-rzędowe, na przykład dwumetyloaminopropionitryl. Związki aminowe stosować można w ilości 0,2–5% wagowych w stosunku do masy układu.

Sposobem według wynalazku usieciowane polimery i kopolimery pochodne kwasu akrylowego wytwarza się najczęściej w miejscu ich zastosowania, na przykład na powierzchni gruntu, w zaprawie cementowej. W przypadku procesów prowadzonych na powierzchni piasku lub gleby, powierzchnię tę natryskuje się lub polewa strumieniami dwu roztworów, jednego będącego wodnym roztworem monomerów i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 i drugiego będącego roztworem nadtlenu wodoru. Polimeryzacja zachodzi na powierzchni gleby lub piasku w ciągu 2–10 minut.

W przypadku uszlachetniania betonów, polimery sieciowane wytwarza się przez mieszanie monomerów lub ich wodnych roztworów z katalizatorem i zaprawą cementową. Stężenie monomerów w zaprawach, cementach, czy piasku jest zmienne i zależy od wymagań stawianych wyrobom. W niektórych procesach cementowania czy betonowania ważnym jest ażeby proces polimeryzacji przesunąć w czasie, na przykład w czasie transportu, w takich przypadkach czas rozpoczęcia polimeryzacji można przesunąć przez zastosowanie układu katalitycznego zawierającego obok nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 żelazicyjanek potasu, który osłabia aktywujące działanie laktonu.

Zastosowanie w procesie wytwarzania usieciowanych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego układu katalitycznego złożonego z nadtlenu wodoru i laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 umożliwia prowadzenie procesu polimeryzacji przy małym zużyciu katalizatorów, w krótkim czasie, w dowolnych warunkach atmosferycznych. Przez wprowadzenie żelazicyjanku można przesunąć rozpoczęcie polimeryzacji. Stosowanie w sposobie według wynalazku małych ilości katalizatora jest

możliwe nie tylko z tego powodu, że lakton kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 jest wyjątkowo czynnym aktywatorem polimeryzacji a również z tego powodu, że jest on wyjątkowo odporny na działanie zanieczyszczeń zawartych w środowisku polimeryzacji jakim jest na przykład gleba, wapno, czy cement.

Bardzo ważną zaletą sposobu według wynalazku jest nieznaczny wpływ temperatury na czas inicjowania i szybkość procesu, co umożliwia prowadzenie polimeryzacji i kopolimeryzacji w szerokim zakresie temperatur, tak w lecie jak i w zimie.

P r z y k ł a d I. W naczyniu szklanym o pojemności 200 ml umieszczono 150 g piasku i zwilżono go 30 ml wodnego roztworu zawierającego 5 g aktylanu wapnia, 5 g akrylanu magnezu i 0,06 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1, a następnie przy energicznym mieszaniu do naczynia wprowadzono 4,5 ml wodnego 0,5% roztworu nadtlenu wodoru i po wyrównaniu warstwy pozostawiono piasek na okres 1 doby. Reakcja polimeryzacji akrylanów rozpoczęła się po upływie 1 minuty licząc od chwili wprowadzenia roztworu H_2O_2 . Po dobie spreparowany piasek, stanowiący suchy scalony agregat poddano próbie zgniatania i próbie na przepuszczalność wody. Wytrzymałość na zgniatanie była około 30-krotnie wyższa od wytrzymałości wilgotnego piasku, a przepuszczalność wody zmniejszyła się około 2000 razy.

P r z y k ł a d II. Do 85 ml wody wprowadzono 13,5 g kwasu akrylowego, 1,5 g NN' -metylenodwuakryloamidu, 1,1 ml 3% wodnego roztworu nadtlenu wodoru i 0,1 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 i szybko mieszano. Wzrost temperatury świadczący o przebiegu egzotermicznej polimeryzacji obserwowano już po upływie 20 sekund. Po upływie 1 minuty uzyskiwano sprężyste nierozpuszczalne w wodzie żele z całkowicie wchłoniętą wodą ze środowiska reakcji. Żele takie zabezpieczone przed utratą wody drogą parowania nie zmieniały własności nawet po upływie 1 miesiąca.

P r z y k ł a d III. Do 100 części wagowych suchego cementu dodano 20 części suchego akrylanu wapnia, 0,118 części laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 i 4 części dwumetyloaminopropionitrylu. Z tak przygotowanego cementu sporządzono zaprawę cementową, do której wprowadzono nadtlenek wodoru i żelazicyjanek potasu w wodnych roztworach w takich ilościach ażeby masa H_2O_2 stanowiła 0,025 części wagowych w stosunku do masy suchego cementu, a do masy żelazicyjanku potasu 0,006 części. Monomery w tak sporządzonej zaprawie polimeryzowały po upływie 20 minut licząc od chwili wprowadzenia do układu nadtlenu wodoru. Uzyskany beton nie przepuszczał wody nawet po upływie działania nań wody pod ciśnieniem 15 atmosfer w ciągu 48 godzin.

Stosując podobny sposób można prowadzić polimeryzację w dowolnym miejscu zastosowania polimeru na przykład na wewnętrznych ścianach wykopów i tuneli, na powierzchni ziemi po uprzednim wstrzyknięciu monomerów i katalizatorów.

P r z y k ł a d IV. Do 500 ml wody wprowadzono 50 g akrylanu amonu, 5 g NN' -metylenodwuakryloamidu, 5 ml trójetanoloaminy i 0,1 g laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1, roztwór mieszano i wprowadzono 1 ml 1% roztworu H_2O_2 . Mieszanie przerwano, kopolimeryzacja rozpoczęła się po 10 sekundach, licząc od chwili wprowadzenia H_2O_2 , a po upływie 0,5 minut cała masa reakcyjna przechodziła w formę sprężystego żelu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów i kopolimerów pochodnych kwasu akrylowego, znajdujących zastosowanie głównie jako składnik zapraw cementowych, betonów przez bezpośrednią polimeryzację monomerów czterofunkcyjnych lub kopolimeryzację monomerów czterofunkcyjnych z dwufunkcyjnymi w układach złożonych z fazy stałej i wody, z n a m i e n n y t y m, że polimeryzację rozpuszczalnych w wodzie akrylowych monomerów czterofunkcyjnych takich jak akrylany metali wielowartościowych, głównie wapnia i magnezu oraz NN' -metylenodwuakryloamid lub kopolimeryzację monomerów czterofunkcyjnych i dwufunkcyjnych takich jak kwas akrylowy, akrylany metali jednowartościowych, akryloamid w obecności układu katalitycznego złożonego z nadtlenu wodoru, laktonu kwasu 1-keto-2,3,4,5-czterohydroksypentanokarboksylowego-1 oraz ewentualnie żelazicyjanku potasu, przy czym stosunek molowy nadtlenu wodoru do laktonu wynosi $1,0:0,01-1,0$ lub nadtlenu wodoru do laktonu do żelazicyjanku wynosi $1,0:0,01-1 \cdot 10^{-5}-7 \cdot 10^{-5}$, zaś ilość katalizatora w stosunku do masy monomerów wynosi 0,1–5% wagowych, a polimeryzację prowadzi się w układach złożonych z fazy stałej i wody, w których stężenie monomerów wynosi do 50% wagowych w stosunku do masy układu z ewentualnym dodatkiem 0,2–5% wagowych w stosunku do masy układu związków organicznych posiadających w swej budowie grupy aminowe II i III rzędowe.