
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000573**

Nederland

⑱ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van polymere tetraalkylammoniumverbindingen.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C08F26/04, C08F4/22, C08F2/16.
- ⑦1 Aanvrager: VEB Berlin-Chemie te Berlijn-Adlershof, Duitse Dem. Rep.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8000573.
- ②2 Ingediend 30 januari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 6 februari 1979, 6 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Duitse Democratische Republiek (DD).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 210853, 210854.
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 8 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 28642

Werkwijze voor de bereiding van polymere tetraalkylammoniumverbindingen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polymere tetraalkylammoniumverbindingen door niet continue of continue polymerisatie van diallylammoniumverbindingen.

5 Polymere tetraalkylammoniumverbindingen worden onder andere als elektrisch geleidende bekledingen of als precipitatiemiddel of uitvlokkingsmiddel gebruikt.

Bekend zijn niet continue werkwijzen voor de polymerisatie van diallylammoniumverbindingen. Deze werkwijzen
10 berusten of op een thermische onder invloed van radicalen plaatshebbende polymerisatie of op een door een redox-systeem geïnitieerde polymerisatie.

Naast andere initiatoren is onder andere ammoniumperoxodisulfaat voor de thermische door radicalen geïnitieerde
15 polymerisatie van diallylammoniumverbindingen in zuurstofrijke monomeeroplossingen gebruikt (Amerikaans octrooischrift 3.472.740). Ook copolymeren zijn op soortgelijke wijze door thermische onder invloed van radicalen plaatshebbende initiëring (Amerikaans octrooischrift 3.639.208)
20 of door redox-initiëring (Duits "Offenlegungsschrift" 2.738.758) bereidbaar.

Het is bekend dat de eigenschappen met betrekking tot de toepassing van in water oplosbare polymere tetraalkylammoniumverbindingen bij gebruik als precipitatiemiddel,
25 uitvlokkingsmiddel en bekledingsmiddel met het toenemen van het molecuulgewicht beter worden, waarbij het verkregen molecuulgewicht van de polymeren in belangrijke mate afhankelijk is van de zuiverheidsgraad van het monomeer, van het initiatorsysteem, van de concentratieverhoudingen, van
30 de reactietemperatuur en van storende invloeden, bijvoorbeeld de inwerking van zuurstof uit de lucht.

Daar de polymerisatie bij aanwezigheid van zuurstof uit de lucht produkten met lagere molecuulgewichten en dus toepassingstechnisch nadelige lage viscositeiten van de
35 polymeeroplossingen oplevert heeft men voorgesteld door copolymerisatie met ten hoogste 5 gew.% verknopingsmiddelen deze invloed te compenseren (Oost-Duits octrooischrift

8000573

127.729). Toepassingstechnisch zijn echter hoger molecuulige lineaire homopolymeren waardevoller.

De nadelen van de thermische door radicalen geïnitieerde niet continue polymerisatie zijn dat bij een hoge
5 reactietemperatuur van 80 tot 110°C door continue initiator-
doserings de mogelijkheid tot thermische beheersing van uitgangsmengsels tot hoeveelheden uitgangsmengsels van maximaal 100 mol monomeren wordt bereikt en dat daarbij slechts middelmatig grote molecuulgewichten worden bereikt.

10 Voor een continue uitvoering van de omzetting betekent dit - om de initiator continu te kunnen toevoegen - het doseren via talrijke, over het traject van verblijftijden verdeelde doseringsplaatsen, hetgeen technologisch een ingewikkeld proces is.

15 De gevoeligheid voor zuurstof van de polymerisatie is groot. De bij aanwezigheid van zuur reagerende en bij de omzetting zuur vormende ammoniumperoxodisulfaten verloopende polymerisatie is zeer gevoelig voor sporen zware metalen en vereist beslist de toepassing van chelatiseringsmiddelen.
20 Er bestaat voorts een ongewenste negatieve invloed van verontreinigingen - bijvoorbeeld in het monomeer - op het molecuulgewicht van het produkt dat ontstaat. Door het smalle temperatuurgebied van de thermische door radicalen geïnitieerde polymerisatie bestaat slechts een kleine mogelijkheid
25 van het beïnvloeden door regeling van de temperatuur van de uiteindelijke waarden van de viscositeit van het produkt.

De nadelen van de bekende door een redox-systeem geïnitieerde polymerisatie is dat in vaak lange reactietijden slechts onvolledige omzettingen worden bereikt. Ter vermindering van de negatieve invloed van zuurstof moeten tot
30 5 mol.% verknopingsmiddelen worden toegevoegd ter verkrijging van produkten met een viscositeit gelijk aan die die wordt bereikt onder uitsluiting van zuurstof, waarbij gelijktijdig de concentratie van de initiator en die van het
35 vereiste chelatiseringsmiddel moet worden vergroot.

Bij de combinatie van redox-initiëring en thermische initiëring door toepassing van zogenaamde "dubbele katalysatoren" (Duits "Offenlegungsschrift" 2.544.840) worden weliswaar grote omzettingen bereikt, echter hebben de verkregen polymeren een zeer kleine viscositeit.
40

8000573

Continue werkwijzen voor de bereiding van polymere tetraalkylammoniumverbindingen zijn tot dusverre niet bekend.

De tot dusverre bekende niet continue werkwijzen voor
5 de polymerisatie van diallylammoniumverbindingen zijn voor een continue methode niet geschikt.

Aan de uitvinding lag het probleem ten grondslag een polymerisatiemethode te verschaffen die bij een kleine gevoeligheid voor zuurstof en bij betrekkelijk lage temperaturen opbrengsten groter dan 90 % oplevert.
10

De werkwijze dient bij een variabele uitvoeringsmethode in inrichtingen die de vereiste verblijftijden mogelijk maken gemakkelijk uitvoerbaar te zijn, terwijl de temperatuur daarbij gemakkelijk dient te zijn te beheersen.

15 Het bovengenoemde probleem wordt opgelost door een werkwijze voor de bereiding van polymere diallylammoniumverbindingen met de formule 2 waarin R^1 en R^2 gelijke of verschillende alkylgroepen die ook tot een ring gesloten kunnen zijn, X^- anionen, n in overeenstemming met de waar-
20 digheid van het anion kleine gehele getallen en Y de polymerisatiegraad voorstellen onder toepassing van peroxodisulfaten als initiatoren, die is gekenmerkt doordat men aan een 30- tot 70-gew.%'s oplossing van een diallylammoniumzout met de formule 1 waarin R^1 , R^2 , X^- en n de vermelde
25 betekenissen hebben, bij een pH van 6,7 tot 10,3, die door toevoegen van een geschikte oplossing, bij voorkeur een bufferoplossing, wordt ingesteld, een peroxodisulfaat en indien X^- niet chloride of bromide betekent, een oplosbaar chloride toevoegt en of niet continu bij een temperatuur
30 van 10 tot 80°C of continu bij een temperatuur van 40 tot 90°C in een inrichting, die een voor de polymerisatie voldoende verblijftijd mogelijk maakt, omzet.

Er ontstaan verbindingen met de formule 2 waarin R^1 , R^2 , X^- en n betekenissen hebben die gelijk zijn aan die van
35 de overeenkomstige substituenten van de verbindingen met de formule 1 en Y de polymerisatiegraad betekent.

Als dialkyldiallylammoniumzouten kunnen zouten worden gebruikt die gelijke of verschillende alkylresten, die ook tot een ring kunnen zijn gesloten, bevatten. Anionen
40 in deze zouten kunnen zijn: Cl^- , Br^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} , F^- of

8000573

ionen van organische zuren, bijvoorbeeld acetaat.

De instelling van het pH-gebied wordt bij voorkeur uitgevoerd door toevoegen van bufferende stoffen. Als pH-regelende bufferende stoffen kunnen alkalimetaalzouten en ammoniumzouten van zwakke zuren, bijvoorbeeld carbonaten, waterstofcarbonaten, boraten, fosfaten of zouten van organische zuren waarvan de bufferende werking algemeen bekend is, bijvoorbeeld acetaten, en ook mengsels van dergelijke verbindingen worden gebruikt. De hoeveelheid van de bufferende stoffen wordt zodanig gekozen dat de verkregen bufferende capaciteit voldoende is voor de instelling van het pH-gebied. Ammoniak kan gecombineerd met bufferende zouten worden gebruikt, bijvoorbeeld met ammoniumpersulfaat, ammoniumchloride en ook gecombineerd met de tevoren vermelde zouten van zwakke zuren. Naast de vermelde bufferende systemen kunnen ook andere combinaties worden toegepast. Carbonaten en waterstofcarbonaten hebben het voordeel dat uit de trap van het waterstofcarbonaat reeds bij 60°C door afgifte van CO₂ de terugvorming van carbonaat plaatsheeft; de bufferende capaciteit van dergelijke systemen is derhalve groot. Het vrijgemaakte CO₂ zorgt daarnaast voor de vermenging van de reactieoplossing en verschaft een doelmatige indifferente atmosfeer.

Bij de thermische door radicalen veroorzaakte initiëring hebben sporen zware metalen, vooral sporen ijzer, een zeer nadelige werking; door de toepassing van zuur reagerende (en bij de omzetting een extra hoeveelheid zuur vormende) initiatoren, zoals ammoniumperoxodisulfaat, blijven sporen zware metalen in opgeloste toestand. De uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding vereist de instelling van pH-waarden waarbij bijvoorbeeld ijzer als ijzeroxidehydraat of als basisch zout onoplosbaar wordt. Daardoor bestaat niet de noodzakelijkheid van de toepassing van chelatiseringsmiddelen. Indien men echter bij pH-waarden tussen 6,7 en 7,5 werkt is het doelmatig per 25 kg monomeer ongeveer 10 g gecondenseerde fosfaten, bijvoorbeeld natriumhexametafosfaat, of geminale bis-fosfonzuren of de oplosbare zouten daarvan, bijvoorbeeld etidronzuur of dimethylaminomethaanbisfosfonzuur toe te voegen. Dergelijke toevoegsels kunnen doelmatig ook bij hogere pH-waarden worden ge-

8000573

bruikt. Zij bevorderen een gelijkmatig stabiele omzetting en vermijden storende invloeden door opname van sporen zware metalen tijdens de polymerisatiereactie, bijvoorbeeld uit metalen onderdelen van de gebruikte reactievaten.

5 De werkwijze volgens de uitvinding maakt door middel van geschikte buffers de instelling van pH-waarden mogelijk waarbij de polymerisatie reeds bij 10 tot 20°C verloopt. Indien men door koelen zorgt voor de handhaving van deze temperatuur, kunnen bij verlengde reactietijden polymeer-
10 oplossingen met zeer grote viscositeiten worden bereid, hetgeen een verder belangrijk voordeel vergeleken met bekende werkwijzen betekent, daar de daarbij verkregen omzettingen producten de voor de betreffende toepassing waardevol omzetten/omvertakte polymeren zijn. Door keuze van de pH-waarde
15 en van de temperatuur wordt een beïnvloeding van de moleculgewicht van de verkregen polymeren mogelijk.

Als initiatoren kunnen peroxodisulfaten van natrium, ammonium, kalium of van polydimethyl-diallylammonium worden gebruikt. De beide laatstgenoemden zijn in de vereiste hoeveelheid (tot 2 mol.%) in de oplossing van de monomeren
20 oplosbaar, in tegenstelling met de veruit geringere oplosbaarheid daarvan in water.

Gevonden werd dat de verbeterde initiëring met $S_2O_8^{--}$ en bufferende stoffen in het pH-gebied van 6,7 tot 10,3
25 verrassenderwijze slechts bij verbindingen met de algemene formule 1 mogelijk is indien X^- chloride of bromide betekent. Om bij de overeenkomstige sulfaten, fosfaten, fluoriden of acetaten hetzelfde effect te bereiken moeten oplosbare chloriden, bijvoorbeeld alkalimetaalchloriden of ammoniumchloride worden toegevoegd. Het toevoegen van de overeenkomstige bromiden is mogelijk, biedt echter met betrekking tot de omzetting en de bereikbare moleculgewichten
30 geen voordelen; de bromiden van de overeenkomstige polymeren hebben daarnaast een geringere oplosbaarheid. Een verhoging van de pH-waarde boven 10,3 is eveneens niet doelmatig, omdat kleinere omzettingsgraden worden bereikt en de reactiesnelheden een zodanige grootte bereiken dat de afvoer van de reactiewarmte moeilijk wordt.

Aan de hand van het voorbeeld van dimethyl-diallylammoniumchloride werden zowel volgens de niet continue als
40

8000573

volgens de continue werkwijze onder vergelijkbare omstandigheden met betrekking tot de initiator, de concentratie en de temperatuur bij de polymerisatie van 61,85 molaire uitgangsmengsels de bufferende systemen gevarieerd en de verkregen omzettingsgraden NMR-spectroscopisch bepaald. Er werd bij aanwezigheid van luchtzuurstof gewerkt. De temperatuurregeling werd zodanig uitgevoerd dat het reactiemengsel telkens een uur op 50, 60, 70 en 80°C werd gehouden. De eindconcentratie van de polymeeroplossing was in elk van de gevallen 48 gew.%. De toegepaste hoeveelheid peroxodisulfaat was telkens 0,02 mol per mol monomeer. De als buffer gebruikte systemen, de beginwaarden van de pH en de percentages van de omzettingen zijn in de tabel vermeld.

De temperatuurregeling in de in de tabel vermelde voorbeelden werd vanwege de vergelijkbaarheid van de omstandigheden constant gehouden. Andere temperatuurregelingen hebben invloed op de eindomzetting. Het omzettingsmaximum blijft echter in het pH-gebied 6,7 tot 10,3.

Bij de uitvoering met zeer grote uitgangsmengsels volgens de niet continue werkwijze is het voor het bereiken van een doelmatige warmte-afvoer doelmatig gebleken de monomeeroplossing of een gedeelte daarvan met reeds voorgepolymeriseerd produkt te verdunnen.

Men kan zowel de bufferende stof in de monomeeroplossing oplossen en de oplossing van het peroxodisulfaat in de produktstroom doseren, als omgekeerd te werk gaan, ook is het mogelijk beide stoffen in de produktstroom te brengen. In de gevallen waarbij kaliumperoxodisulfaat of het peroxodisulfaat van polymeer dimethyl-diallylammonium dient te worden gebruikt wordt het betreffende sulfaat vooraf in de monomeeroplossing opgelost en de bufferende stoffen worden in de produktstroom gedoseerd.

Gevonden werd dat de verhoging van de pH-waarde in het gebied van 6,7 tot 10,3 verrassenderwijze gunstige uitwerkingen heeft op de uitvoering van de polymerisatie:

- in dit pH-gebied begint de polymerisatie reeds bij lage temperaturen met technisch bevredigende snelheden, bijvoorbeeld bij pH 6,7 reeds bij ongeveer 60°C, bij pH 9,1 bij 30°C en vanaf pH 9,45 reeds bij 20°C tot 10°C.
- de polymerisatiesnelheden nemen in gelijke zin toe; bij-

8000573

voorbeeld worden de reactietijden (om een omzetting van 50 % te bereiken) in oplossingen met hogere begin-pH-waarden in de volgende verhouding korter:

pH 7,8 : pH 9,9 : pH 12,7 = 2,6 : 1,7 : 1,

5 dat wil zeggen dat de verhouding van de omzetting tot de tijd toeneemt met het stijgen van de pH-waarde.

Dit resultaat heeft een zodanige technische uitwerking dat door de instelling van de pH -hetgeen doelmatig door middel van bufferende systemen wordt uitgevoerd - de
10 reactietemperatuur en de reactiesnelheid kunnen worden bepaald, hetgeen voor de afvoer van de aanzienlijke hoeveelheden polymerisatiewarmte als voorwaarde geldt. De werkwijze maakt daardoor de continue polymerisatie van diallyl-ammoniumverbindingen op technische schaal mogelijk.

15 De belangrijkste technisch-economische uitwerking van de werkwijze volgens de uitvinding is dat in het pH-gebied van 6,7 tot 10,3 grote opbrengsten polymeer van 91 tot 98,5 % worden bereikt.

De volgende voorbeelden illustreren mogelijke uitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding en de vereiste inrichtingen.

Voorbeelden van de niet continue werkwijze.

Voorbeeld I

In een roerinrichting met een inhoud van 250 liter
25 voorzien van een ingebouwde koelslang van chroom-nikkelstaal (koeloppervlakte $1,25 \text{ m}^2$) werden 190 kg (618,5 mol) van een 52,6-gew.%'s oplossing van dimethyl-diallylammoniumchloride (met een NaCl-gehalte van 4,85 gew.%), 2,82 kg (2 mol.%) ammoniumperoxodisulfaat (APS) in 7 liter water,
30 1,85 kg (4,4 mol.%) 25-gew.%'s ammonia in 6 liter water alsmede 40 g technisch natriumhexametafosfaat (in 0,5 liter water opgelost) gemengd (monomeerconcentratie van het mengsel 48 gew.%). Onder roeren werd binnen een half uur op 40°C verwarmd, de inwendige temperatuur werd zorgvuldig ge-
35 controleerd (de temperatuuraanduiding dient nagenoeg geen naloop te hebben) waarna door intensief koelen (toevoer van koelwater van 13°C) 1,5 uur op $40 \pm 2^\circ\text{C}$ wordt gehouden. Vervolgens werd de temperatuur telkens 1 uur op respectievelijk 50°C en 60°C gehouden; daarna werd verwarmd (1,5
40 uur op 70°C) en aan het einde 1 uur op 80°C . Nadat de ana-

8000573

lyse op $S_2O_8^{--}$ negatief was werd NMR-spectroscopisch een omzettingsgraad van 95 % bepaald. Eind-pH-waarde: 8.

Voorbeeld II

Er werd zoals in voorbeeld I tewerk gegaan, waarbij
5 echter in plaats van ammoniak 1,88 kg (2,2 mol.%) kalium-
carbonaat in 6,5 liter water werd toegevoegd. Onder roeren
steeg de temperatuur van het reactiemengsel in 3 uren van
25°C tot 50°C en werd vervolgens door koelen (1,5 uur) op
50 ± 2°C gehouden, vervolgens werd verwarmd, telkens 2 uren
10 op respectievelijk 60°C en 70°C en 1 uur op 80°C. Omzet-
ting 98 %.

Voorbeeld III (bereiding van sterk viskeuze produkten)

Er werd uitgegaan van de componenten zoals in voor-
beeld II, waarbij onder direct koelen 80 uren op 15°C werd
15 gehouden (de omzetting was na 16 uren 55 %). Daarna werd
binnen 8 uren langzaam en gelijkmatig op 80°C verwarmd,
waarbij vanwege nog optredende spontane temperatuurverho-
ging van het reactiemengsel het verwarmen van tijd tot tijd
werd afgebroken en nu en dan korte tijd werd gekoeld. Om-
20 zettingsgraad 99 %. Het produkt had een zeer hoge viscosi-
teit.

Voorbeeld IV

In een roerketel met een inhoud van 40 liter van
chrom-nikkel-staal met een ingebouwde koelslang (koel-
25 oppervlakte 0,4 m²) en met verwarmingsmogelijkheid werden
19 kg (61,85 mol) van een 52,6-gew.%'s dimethyl-diallyl-
ammoniumchloride-oplossing, 131 g (2,2 mol.%) ammoniumcar-
bonaat (in 700 g water) gemengd en onder roeren op 50°C
voorverwarmd. Vervolgens werden ineens 282 g ammoniumper-
30 oxodisulfaat (2,0 mol.%), in 700 g water opgelost, toege-
voegd en het reactiemengsel werd door koelen 1 uur op deze
temperatuur gehouden. Door korte tijd verwarmen en eventu-
eel daarop volgende koeling werd de reactietemperatuur ver-
volgens 1 uur op 60°C gehouden. De temperatuur werd daarna
35 1 uur op 70°C gehouden, daarna binnen 1 uur langzaam op
80°C gebracht totdat geen $S_2O_8^{--}$ meer kon worden aangetoond.
De verkregen 48-gew.%'s polymeeroplossing had een omzettings-
graad van 98 %. (NMR-spectroscopisch bepaald).

Voorbeeld V

40 Er werd zoals in voorbeeld IV tewerk gegaan, waarbij

800 0573

echter in plaats van ammoniumcarbonaat 210 g (4,4 mol.%) ammoniumacetaat in 630 g water werden toegevoegd en waarbij in het onderhavige geval op 60°C werd voorverwarmd. De verkregen 48-gew.%'s polymeeroplossing had een omzettings-
5 graad van 98 % (NMR-spectroscopische bepaling van de omzetting).

Voorbeeld VI

In een geëmailleerde roerketel met een inhoud van 3 m³ voorzien van een mantelkoeling met dubbele mantel werden
10 500 kg (3092,5 mol) poly-dimethyl-diallylammoniumchloride als 48-gew.%'s oplossing gebracht en met 950 kg (3092,5 mol) van een 52,6-gew.%'s dimethyl-diallylammoniumchloride-oplossing (met 4,85 gew.% opgelost NaCl), oplossingen van
14,1 kg (2 mol.%) ammoniumperoxodisulfaat (in 30 liter
15 water), 9,4 kg (2,2 mol.%) kaliumcarbonaat (in 30 liter water) alsmede 200 g natriumhexametafosfaat (in 7,3 liter water) gemengd.

Onder roeren werd voorzichtig op 35°C verwarmd, de inwendige temperatuur werd zorgvuldig gecontroleerd en de
20 temperatuur liet men in 5 uren onder koelen tot 50°C stijgen. Daarna werd binnen 5 uren langzaam en gelijkmatig tot 80°C verwarmd, waarbij koelperioden en verwarmingsperioden elkaar afwisselden. Eind-pH-waarde: 8. De omzettingsgraad werd NMR-spectroscopisch bepaald: 96 %.

25 Voorbeelden van de continue werkwijze.

Voorbeeld VII

Een roerketel (A) met een inhoud van 100 liter werd door een zwanehals-overloop (overloop bij 75 liter) met een tweede ketel (B) met een inhoud van 250 liter verbonden.
30 De ketel A werd met 75 liter van een voorgepolymeriseerde polydimethyl-diallylammoniumchloride-oplossing (uit een 52,6-gew.%'s oplossing van dimethyl-diallylammoniumchloride door polymerisatie onder toepassing van peroxodisulfaat als initiator verkregen) gevuld. De voorgepolymeriseerde
35 oplossing werd op 45°C tot 60°C verwarmd en via een menginrichting werd per uur met 3 doseerpompen telkens één van de 3 volgende oplossingen gedoseerd:

1. 57 kg (188,5 mol) van een 52,6-gew.%'s dimethyl-diallylammoniumchloride-oplossing,
- 40 2. 564 g (2,2 mol.%) K₂CO₃ + 10 g natriumhexametafosfaat,

8000573

opgelost in 2,4 liter water en

3. 846 g (2 mol.%) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, opgelost in 2,1 liter water.

In de ketel A werd op 45°C tot 60°C getemperd, in de ketel B op 50°C tot 80°C . De overloop uit ketel B had een
5 omzetting van 90 tot 95 %. Men verkreeg een 48-gew.%'s oplossing van polydimethyl-diallylammoniumchloride met pH 8. De viscositeit van de polymeeroplossing kon aan de hand van de omzettingsgraad van de gebruikte polymeeroplossing waarvan werd uitgegaan en door opdeling van de toegevoegde hoeveelheid initiatoroplossing in de ketel A worden beïnvloed.
10 Door een geschikte verdunning van de componenten verkreeg men bij een nagenoeg gelijke omzetting bijvoorbeeld een polymeerconcentratie van 40 %.

Voorbeeld VIII

15 Er werd zoals in voorbeeld VII tewerk gegaan, waarbij echter de ketel A door een buisreactor werd vervangen die kon worden getemperd. De omzetting was 90 tot 95 %.

Voorbeeld IX

Als traject van verblijftijden werd een stromings-
20 reactor gebruikt die bestond uit 12 \cdot 1,75 m lange, door koelmantels omgeven buizen van chroom-nikkel-staal met een diameter van 26 mm die door gestandaardiseerde buisvormige gebogen verbindingstukken van Jenaer glas voor glazen
apparaatuur waren verbonden, zodanig dat het verkregen tra-
25 ject van verblijftijden spiraalvormig steeg. De stijging van de buisverbindingen was zodanig gekozen dat elke stromingsbuis van het ondereinde naar het bovineinde met tenminste de buisdiameter van de betreffende buis verhoogd is
aangebracht. De koelmantels werden van beneden naar boven
30 of in 4 groepen van elk 3 buizen aan getemperde waterkringen aangesloten, zodanig dat temperatuurtrappen van 50°C , 60°C , 70°C en 80°C werd verkregen, of in 3 groepen van elk 4 buizen met de temperatuurtrappen 55°C , 65°C en 80°C . De reactor was voor de menging van de produktstroom met vul-
35 lichamen, bijvoorbeeld Raschig-ringen van glas, gevuld.

In een voorraadvat dat kon worden getemperd werden
aan 190 kg (618,5 mol) van een 52,6-gew.%'s dimethyldi-
allylammoniumchloride-oplossing een oplossing van 1,88 kg
kaiumcarbonaat (0,022 mol/mol monomeer) in 7 liter water
40 en een oplossing van 40 g natriumhexametafosfaat in 0,33

8000573

liter water gebracht, geroerd en in de oplossing werd een temperatuur gehandhaafd die boven 32°C lag.

In een tweede voorraadvat werd een oplossing van 2,82 kg (0,02 mol/mol monomeer) ammoniumperoxodisulfaat in 5 6,18 liter water bereid. Door middel van twee doseerpompen werden de componenten in een menginrichting zodanig samengevoegd dat een monomeerconcentratie van 48 % werd bereikt. De capaciteit per uur van de beide pompen was voor de monomeeroplossing 3,22 kg/h en voor de persulfaatoplossing 10 0,1455 kg/h.

De menginrichting was direct met de stromingsreactor verbonden. De polymeeroplossing die uit de stromingsreactor trad was 48-gew.%'s en had pH 8. Omzettingsgraad 93 tot 15 95 % (NMR-spectroscopisch bepaald). De reactor bleef tijdens de totale procestijd (117,5 uren) vrij van zoutafzettingen.

Voorbeeld X

Er werd zoals in voorbeeld IX tewerk gegaan, waarbij echter in plaats van kaliumcarbonaat een oplossing van 1,31 kg (2,2 mol.%) ammoniumcarbonaat in 7,26 liter water 20 werd gebruikt. Men verkreeg een 48-gew.%'s polymeeroplossing bij een omzettingsgraad van 96 - 98 %.

Voorbeeld XI

Er werd zoals in voorbeeld IX tewerk gegaan, waarbij echter in plaats van kaliumcarbonaat- en ammoniumperoxodisulfaatoplossingen oplossingen van 2,15 kg (4,4 mol.%) 25 ammoniumwaterstofcarbonaat in 12,18 liter water (15-gew.%'s oplossing) en 2,82 kg (2 mol.%) ammoniumperoxodisulfaat in 2,82 liter water (50-gew.%'s oplossing) werden gebruikt. Men verkreeg een 47,6-gew.%'s polymeeroplossing met een 30 omzettingsgraad van 96 tot 98 %. De eind-pH-waarde was 8.

TABEL

Systeem (mol basische component/ mol persulfaat)	pH	Omzet- ting %
1,1 $K_2CO_3/Na_2S_2O_8$	10,90	88,0
KOH + 1,1 $K_2CO_3/(NH_4)_2S_2O_8$	9,90	91,0
1,1 $K_2CO_3/0,5 Na_2S_2O_8 +$ 0,5 $(NH_4)_2S_2O_8$	9,55	92,0
2,2 $NH_3/(NH_4)_2S_2O_8$	9,45	93,0
1,1 $K_2CO_3/(NH_4)_2S_2O_8$	9,10	95,5
1,1 $(NH_4)_2CO_3/(NH_4)_2S_2O_8$	8,65	98,0
2,2 $KHCO_3/Na_2S_2O_8$	8,25	98,5
2,2 $KHCO_3/(NH_4)_2S_2O_8$	7,80	98,5
2,2 $NH_4HCO_3/(NH_4)_2S_2O_8$	7,65	98,5
2,2 $CH_3COOK/(NH_4)_2S_2O_8$	7,00	98,3
2,2 $CH_3COO(NH_4)/(NH_4)_2S_2O_8$	6,70	98,0

8000573

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de bereiding van polymere tetra-alkylammoniumverbindingen met de formule 2 waarin R^1 en R^2 gelijke of verschillende alkylgroepen die ook tot een ring kunnen zijn gesloten, X^- anionen en n in overeenstemming met de waardigheid van het anion kleine, gehele getallen en Y de polymerisatiegraad voorstellen, door polymerisatie van diallyldialkylammoniumzouten onder toepassing van peroxodisulfaten als initatoren, m e t h e t k e n m e r k, dat men aan 30- tot 70-gew.%'s oplossingen van de dialkyldiallylammoniumzouten met de formule 1 waarin R^1 , R^2 , X^- en n de vermelde betekenissen hebben, bij pH-waarden van 6,7 tot 10,3, die door toevoegen van een geschikte oplossing, bij voorkeur een bufferende oplossing, worden ingesteld, een peroxodisulfaat en indien X^- geen chloride of bromide betekent een oplosbaar chloride toevoegt en of niet continu bij temperaturen van 10 tot 80°C of continu bij temperaturen van 40 tot 90°C in een inrichting omzet die een voor de polymerisatie voldoende verblijftijd mogelijk maakt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men dialkyldiallylammoniumzouten gebruikt waarin X^- chloride, fluoride, bromide, sulfaat, fosfaat of organische anionen zoals CH_3COO^- voorstellen.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men als peroxodisulfaten peroxodisulfaten van natrium, kalium, ammonium of van het polymere diallyl-dimethylammonium gebruikt, bij voorkeur in een hoeveelheid van 1 tot 2 mol.%.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men als pH-regelende stoffen alkali-metaal- of ammoniumzouten van zwakke zuren, bijvoorbeeld carbonaten, waterstofcarbonaten, boraten, fosfaten of zouten van organische zuren, bijvoorbeeld acetaten, of mengsels van dergelijke stoffen gebruikt, waarbij de hoeveelheid daarvan zodanig wordt gekozen dat de verkregen bufferende capaciteit voldoende is voor de instelling van het pH-gebied.

5. Werkwijze volgens conclusie 1 en 4, m e t h e t k e n m e r k, dat men voor de buffering ammoniak gecombi-

neerd met bufferende zouten gebruikt, bijvoorbeeld gecombineerd met ammoniumperoxodisulfaat, ammoniumsulfaat, ammoniumchloride of gecombineerd met bufferende zouten.

5 6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het
k e n m e r k, dat men bij de niet continue uitvoering van
de werkwijze de instelling van de pH door continue, nauw-
keurige dosering van ammoniak, alkaliloog of andere basen
afhankelijk van de voortdurend gemeten pH van het reactie-
mengsel uitvoert.

10 7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het
k e n m e r k, dat men de bufferende stof en eventueel per-
oxodisulfaat tijdens de polymerisatie portiegewijs of con-
tinu doseert.

15 8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het
k e n m e r k, dat men de bufferende stof in de oplossing
van het monomeer oplost en de oplossing van een peroxodi-
sulfaat in de produktstroom doseert.

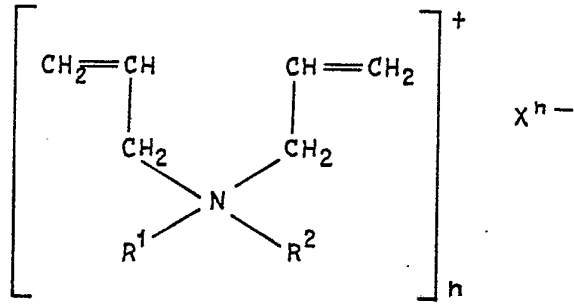
20 9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 8, met het
k e n m e r k, dat men de oplossing van de bufferende stof
en de oplossing van het peroxodisulfaat als mengsel in de
monomeeroplossing doseert.

25 10. Werkwijze volgens conclusies 1 - 9, met het
k e n m e r k, dat men de temperatuur van het reactiemeng-
sel met het voortschrijden van de polymerisatie gelijkmatig
of trapsgewijs verhoogt.

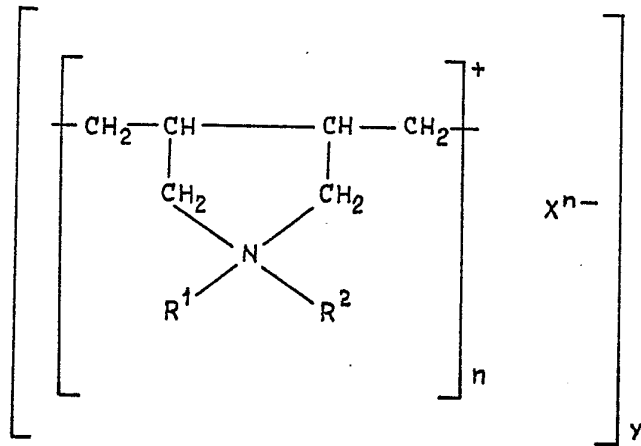
 11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, met het
k e n m e r k, dat men de te polymeriseren monomeeroplos-
sing met voorgepolymeriseerd produkt verdunt.

30 12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, met het
k e n m e r k, dat men de continue polymerisatie in inrich-
tingen uitvoert die de voor de polymerisatie vereiste ver-
blijftijd en tempering mogelijk maken.

1.



2.



8000573