



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 143 264

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 143 264 (44) 13.08.80 3(51) C 08 F 8/32
(21) WP C 08 F / 212 468 (22) 25.04.79
(61) 129 561

(71) siehe (72)

(72) Wolf, Friedrich, Prof. Dr.; Eckert, Sonja, Dr. Dipl.-Chem.;
Schwachula, Gerhard, Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Sabrowski,
Eckhard, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für
Neuererbewegung und Schutzrechte, 4020 Halle, Domplatz 4

(54) Verfahren zur Herstellung bipolarer Ionenaustauscherharze gemäß
Patent 129 561

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
bipolarer Ionenaustauscherharze gemäß Patent 129 561 und hat ein
vereinfachtes Syntheseverfahren zum Inhalt. Erfahrungsgemäß lassen
sich basische und saure funktionelle Gruppen in einem Reaktionsschritt
durch Umsetzung mit insbesondere wässrigen und/oder alkoholischen
Aminlösungen, gegebenenfalls in Anwesenheit von Alkalihydroxiden,
in das vernetzte Ausgangspolymeren einführen. Die aus dem Verfahren
resultierenden Produkte können z.B. auf den Gebieten der Metall-
gewinnung oder -trennung, der Trink- und Abwasseraufbereitung, der
Wasserentsalzung oder der Adsorptionstechnik Anwendung finden.

7 Seiten

84 100 120

(688) Ag 141/79-79 5.

AEP 2660

212 468 - 1 -

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung bipolarer Ionenaustauscherharze gemäß Patent 129 561

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bipolarer Ionenaustauscherharze mit sowohl schwach und/oder stark basischen als auch insbesondere Carboxylankergruppen an ein und derselben Polymermatrix gemäß Patent 129 561.

Die aus dem Verfahren resultierenden Produkte können in den verschiedensten Anwendungsgebieten, z.B. zur Gewinnung, Anreicherung und Trennung von Metallen, bei der Trink- und Abwasseraufbereitung, zur Wasserentsalzung oder auch in der Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie zur Reinigung und Entfärbung technischer Lösungen oder zur Isolierung von Pharmaka Einsatz finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gemäß Patent 129 561 wird zur Herstellung bipolarer, an einer Matrix sowohl basische als auch Carboxylgruppen enthaltender Ionenaustauscherharze der folgende Syntheseweg vorgeschlagen:

Man geht aus von einem vernetzten Polymerisat auf der Basis von Acryl- und/oder Methacrylsäureester und führt die gegensätzlich geladenen austauschaktiven Gruppen in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten ein. Zunächst wird die basische Gruppe durch partielle

Umsetzung der Estergruppierungen mit Mono- und/oder Polyalkylenpolyaminen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe bei 100 bis 150°C in das Polymerisat eingebracht. Anschließend werden bei der partiellen Aminolyse nicht umgesetzte Estergruppen zu Carboxylgruppen verseift. Die wie beschrieben eingeführten basischen Gruppen haben schwach basischen Charakter und können gegebenenfalls nach bekannten Verfahren quarterniert werden.

Ungünstig bei dem Syntheseverfahren gemäß Patent 129 561 ist es, daß die Einführung der basischen und der sauren funktionellen Gruppen in die Polymermatrix in zwei separaten Verfahrensschritten erfolgt, wobei vor der Verseifung die Trennung des in der ersten Umsatzstufe erhaltenen Reaktionsproduktes von der Aminphase und vorteilhaft eine weitere geeignete Operation zur Entfernung des überschüssigen Amins aus der Harzphase erforderlich sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein vereinfachteres Synthese- verfahren zur Herstellung bipolarer Ionenaustauscher- harze gemäß Patent 129 561.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch geeignete Reaktionsführung die Einbringung der funktio- nellen Gruppen in das Gerüstpolymere gleichzeitig in einem Verfahrensschritt zu erreichen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich basische und saure austauschaktive Gruppen in einem Reaktions- schritt gleichzeitig in vernetzte Polymerisato auf Basis von Acryl- und/oder Methacrylsäureester einführen

lassen, wenn das vernetzte Polymerisat mit insbesondere wässrigen und/oder alkoholischen, gegebenenfalls Alkali-hydroxide, z.B. Kaliumhydroxid, enthaltenden Lösungen von Mono- und/oder Polyalkylenpolyaminen gemäß Patent 129 561 mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe in überschüssigen Mengen vorteilhaft in der Siedehitze umgesetzt wird.

Die Konzentration der Aminphase an Amin soll/kann 30 bis 95 Masse-%, die an Alkalihydroxid 0 bis 10 Masse-%, vorzugsweise unter 8 Masse-%, betragen, wo bei der Alkalihydroxidzusatz vorteilhaft bei der Umsetzung mit höher konzentrierten Aminlösungen erfolgt.

Es besteht eine Abhängigkeit zwischen den erzielbaren Kapazitätskenngrößen der resultierenden bipolaren Ionenaustauscherharze und der Zusammensetzung der Aminphase dergestalt, daß fallende Aminkonzentration und/oder steigende Alkalikonzentration zu höheren Kapazitäten an sauren bzw. niedrigeren Kapazitäten an basischen Gruppierungen im Endprodukt führen, so daß sich die Zahl der eingeführten gegensätzlich geladenen funktionellen Gruppen durch entsprechende Wahl der Konzentrationsverhältnisse gut steuern läßt.

Erfnungsgemäß lassen sich bipolare Ionenaustauscherharze mit Mindestkapazitäten sowohl an basischen als auch an sauren Gruppen von 2 mval/g mit abgestuftem Verhältnis der Zahl der basischen und sauren Gruppen im Bereich zwischen 1:2,5 und 2,5:1 herstellen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

25 g eines mit 4 Masse-% Divinylbenzol vernetzten gelartigen Acrylsäuremethylesterperlpolymerisates der Kornfraktion 0,3 bis 1 mm Durchmesser werden mit etwa 100 g einer 80 %igen wäßrigen Lösung von Dimethylaminopropylamin ca. 16 bis 20 Std. bei Zimmertemperatur vorgequollen, danach unter Rühren 10 bis 12 Std. in der Siedehitze umgesetzt, nach Erkalten des Reaktionsgemisches abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zum Schluß in ca. 2n Salzsäure eingetragen und mit Methanol säurefrei gewaschen. Das so erhaltene bipolare Ionenaustauscherharz hat die folgenden Kapazitätskennwerte (bezogen auf bei 105°C zur Gewichtskonstanz getrocknetes Harzprodukt):

Gesamtgewichtskapazität an basischen Gruppen

$$(GGK_B) = 2,4 \text{ mval/g}$$

Gesamtgewichtskapazität an sauren Gruppen

$$(GGK_S) = 2,5 \text{ mval/g.}$$

Beispiel 2

25 g eines mit 8 Masse-% Divinylbenzol vernetzten, unter Zusatz von 15 % Parexparaffin hergestellten makroporösen Acrylsäureethylesterperlpolymerisates der Korngröße 0,3 bis 1 mm werden mit ca. 125 g einer 50 %igen ethanolischen Lösung von Hexamethylen-diamin, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt und weiterbehandelt. Es resultiert ein bipolares Ionenaustauscherharz mit den Kenngrößen:

$$GGK_B = 2,3 \text{ mval/g}$$

$$GGK_S = 3,1 \text{ mval/g.}$$

Beispiel 3

Man verfährt nach Beispiel 1, verwendet aber anstelle der dort angegebenen Aminphase eine wäßrige Lösung,

die 50 Masse-% Ethyldiamin und 2,5 Masse-% Kaliumhydroxid enthält. Man erhält ein bipolares Ionenaustauscherharz, das die folgenden Kenngrößen aufweist:

$$GGK_B = 2,3 \text{ mval/g}$$

$$GGK_S = 3,2 \text{ mval/g}.$$

Beispiel 4

Man verfährt nach Beispiel 3, setzt jedoch statt der dort angegebenen alkalischen Ethyldiaminlösung eine 67 %ige wäßrige Ethyldiaminlösung, die 6,7 % Kaliumhydroxid enthält, ein. Das resultierende bipolare Ionenaustauscherharz enthält folgende Mengen an funktionellen Gruppen:

$$GGK_B = 2,2 \text{ mval/g}$$

$$GGK_S = 4,9 \text{ mval/g}.$$

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung bipolarer Ionenaustauscherharze auf Basis von Acryl- und/oder Methacrylsäureester gemäß Patent 129 561, gekennzeichnet dadurch, daß das vernetzte Ausgangspolymerisat mit insbesondere wässrigen und/oder alkoholischen, gegebenenfalls Alkalihydroxide enthaltenden Lösungen von Mono- und/oder Polyalkylenpolyaminen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe in überschüssigen Mengen in der Siedehitze umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Aminkonzentration der Aminphase 30 bis 95 Masse-% beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2., gekennzeichnet dadurch, daß die Alkalihydroxidkonzentration der Aminphase 0 bis 10 Masse-%, vorzugsweise unter 8 Masse-%, beträgt.