

P0302855

Eljárás gélformájú kationcserélők előállítására

A2

Kivonat

A találmány tárgya eljárás nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélők előállítására.

5 A találmány szerinti eljárást oly módon hajtják végre, hogy

a) folytonos vizes fázisban egy magpolimer szuszpenziót képeznek,

10 b) a magpolimert egy aktivált monomer-keverékben duzzadni hagyják,

c) a monomer-keveréket a magpolimerben polimerizálják, és

d) a képződött kopolimeren duzzasztószer távollétében szulfonálással funkciós csoportokat alakítanak ki,

15 az eljáráshoz olyan aktivált monomer-keveréket használva, amely áll:

i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,

ii) 3-20 tömeg% divinilbenzoltól,

iii) 1-6 tömeg% metilakriláttól és

iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

20 A találmány tárgyát képezik a fenti eljárással előállítható monodiszperz gélformájú ioncserélők, valamint azok alkalmazása ivóvíz-tisztításra, maximális tisztaságú víz előállítására, cukrok kromatográfiás elválasztására, valamint katalizátorként kémiai reakciókhoz.

2004.01.16.

§

P 0502855

A2

Eljárás gélformájú kationcserélők előállítására

A találmány tárgya eljárás nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélők előállítására.

5 A kationcserélők oly módon állíthatók elő, hogy térhálósított sztirol gyöngypolimerekbe funkciós csoportokat visznek be.

10 Az ioncserélők kiindulási anyagaként használható monodiszperz gyöngypolimerek előállításának egyik lehetősége az úgynevezett seed/feed eljárás, amely szerint egy monodiszperz polimert (úgynevezett magpolimert) a monomerben duzzasztanak, majd azt polimerizálják. Az EP 0 098 130 B1 számú iratban gélalakú sztirol polimerek seed/feed eljárással való előállítását ismertetik, melynek során a hozzáadandó komponens a polimerizáció körülményei között egy 0,1-3 tömeg%

15 meg% divinilbenzollal térhálósított maghoz adják hozzá. Az EP 0 101 943 számú iratban olyan seed/feed eljárást ismertetnek, amelyben egymás után több különböző összetételű komponens adagolnak a maghoz a polimerizáció körülményei között. Az US-5 068 255 számú irat szerinti eljárásban egy

20 első monomer-keveréket 10-80%-ig polimerizálnak, és aztán adják hozzá a lényegében gyökös iniciátortól mentes második monomer-keveréket a polimerizáció körülményei között.

Az EP A1 000659 számú iratból akrilnitril-tartalmú kopolimerek seed/feed eljárással való előállítása és a ter-

25 méken funkciós csoportok kénsavval való kialakítása ismertetes, amely eljárással kationcserélőket állítanak elő. Az EP A1 000659 számú iratban leírt eljárás előnye, hogy az akrilnitril-tartalmú kopolimerre duzzasztószer alkalmazása nélkül lehet felvinni a funkciós csoportokat. A funkciós

30 csoportokat egyébként úgy alakítják ki, hogy a nitrilcsoportokat karboxilcsoportokká és részben amidocsoportokká szappanosítják el. Az amidocsoportok jelenléte a kation-

cserélőkben azonban több szempontból is hátrányos: az amid-csoportoknak nincs ioncserélő hatásuk, és ezzel csökkentik az ioncserélő kapacitását. Az amidocsoportokból használat közben ammónia, illetve ammóniumvegyületek szabadulhatnak fel, ami adott esetben hátrányos lehet az ioncserélő alkalmazása szempontjából. Emellett az akrilinitril kezelése annak toxikus volta miatt csak nagyobb technikai ráfordítással oldható meg.

Az ismert kationcserélőkkel kapcsolatban további problémát jelent azok nem mindig kielégítő mechanikai és ozmotikus stabilitása. Így például előfordulhat, hogy a kationcserélő gyöngyök a szulfonálást követő hígításkor az ozmotikus erők hatására összetörnek. A kationcserélők minden alkalmazásával kapcsolatban fennáll az a követelmény, hogy az ioncserélőnek meg kell őriznie fizikai tulajdonságait, a használat közben még részben sem bomolhat el, és nem eshet szét darabokra. A töredékek és a gyöngypolimer forgácsok a tisztítás közben könnyen bejuthatnak a tisztítandó oldatba és szennyezik azt. A sérült gyöngypolimerek jelenléte az oszlopba töltött kationcserélőnek a működését is zavarja. A szilánkok miatt megnő a nyomásveszteség az oszlop rendszerben, és ezzel lecsökken a tisztítandó folyadék oszlopon való áthaladási sebessége.

A találmány célja, hogy egyszerű és nagy teljesítményű eljárást biztosítson nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélők előállítására.

Tisztaságon a találmány szempontjából elsősorban azt értjük, hogy a kationcserélő nem virágzik ki. A kivirágzás abban nyilvánul meg, hogy megnő az ioncserélővel kezelt víz vezetőképessége.

Azt találtuk, hogy seed/feed eljárással, hozzáadandó monomer-keverékként egy aromás vinilvegyületet, divinilbenzolt, metilakrilátot és gyökképzőt tartalmazó keveréket

alkalmazva olyan kopolimert kaphatunk, amelyet duzzasztó-szer alkalmazása nélkül szulfonálva nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélővé alakíthatunk át.

5 A találmány tárgya eljárás nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélők előállítására, amely eljárás során

- a) folytonos vizes fázisban egy magpolimer szuszpenziót képezünk,
- b) a magpolimert egy aktivált monomer-keverékben duzzadni
10 hagyjuk,
- c) az aktivált monomer-keveréket a magpolimerben polimerizáljuk, és
- d) a képződött kopolimeren duzzasztószer távollétében szulfonálással funkciós csoportokat alakítunk ki,
15 oly módon, hogy olyan aktivált monomer-keveréket használunk, amely áll:
 - i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,
 - ii) 3-20 tömeg% divinilbenzolból,
 - iii) 1-8 tömeg% metilakrilátból és
 - 20 iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

A magpolimer egy gömbalakú polimer, amely vinil monomerekből és térhálósítószerből épül fel. A vinil monomerek molekulánként egy gyökösen polimerizálható C=C kettőskötést tartalmazó vegyületek. Ilyen vegyületekként előnyösek az
25 aromás monomerek, mint például a benzol és a naftalin vinil- és vinilidén-származékai, mint például a vinilnaftalin, a viniltoluol, az etilsztirol, az α -metil-sztirol, a klórsztirol, a sztirol, valamint a nem aromás vinil- és vinilidén-vegyületek, mint például az akrilsav, a metakrilsav,
30 az akrilsavas C₁₋₈ alkilészterek, a metakrilsavas C₁₋₈ alkilészterek, az akrilnitril, a metakrilnitril, az akrilamid, a metakrilamid, a vinilklorid, a vinilidénklorid és a vinilacetát. A nem aromás monomerek a magpolimernek előnyö-

sen egy csekélyebb részét képezik, az aromás monomerekre számítva előnyösen 0,1-50 tömeg%-ot, különösen előnyösen 0,5-20 tömeg%-ot tesznek ki. A legtöbb esetben azonban kizárólag aromás monomereket használunk.

5 A magpolimer térhálósításához az olyan bepolimerizált vegyületek szolgálnak alapul, amelyek molekulánként kettő vagy több, előnyösen 2-4 gyökösen polimerizálható kettőskötést tartalmaznak. Ilyenekre példaként az alábbiakat soroljuk fel: divinilbenzol, diviniltoluol, trivinilbenzol, divinilnaftalin, trivinilnaftalin, dietilénglikol-diviniléter, 1,7-oktadién, 1,5-hexadién, etilénglikol-dimetakrilát, trietilénglikol-dimetakrilát, trimetilol-propán-trimetakrilát, allilmetakrilát és metilén-N,N'-bisz-akrilamid. Ezek közül előnyös a divinilbenzol. A magpolimerbe bepolimerizált vegyületek, különösen a divinilbenzol aránya előnyösen 0,5-6 tömeg%, különösen előnyösen 0,8-5 tömeg%.

A magpolimer részecskenagysága 5-500 μm , előnyösen 20-400 μm , különösen előnyösen 100-300 μm . A részecskenagyság eloszlási görbe alakjának meg kell egyeznie a kívánt kationcserélőével. Szűk szemcseeloszlású, illetve monodiszperz ioncserélők előállításához tehát szűk szemcseeloszlású, illetve monodiszperz magpolimert kell használni. A találmány egy előnyös kiviteli alakja szerint monodiszperz magpolimert használunk. A találmány szempontjából monodiszperznek az olyan szemcseeloszlást tekintjük, ahol a térfogati eloszlási függvény 90%-os és 10%-os értékének hányadosa kisebb, mint 2, előnyösen kisebb, mint 1,5, és különösen előnyösen kisebb, mint 1,25.

A találmány egy további előnyös kiviteli alakja szerint a magpolimer mikrokapszulába van zárva.

A mikrokapszulázást az e felhasználási célra ismert anyagokkal, különösen poliészterekkel, természetes vagy szintetikus poliamidokkal, poliuretánokkal vagy polikar-

bamidokkal végezzük. Természetes poliamidként különösen alkalmas a zselatin. Ezt különösen koacervátum vagy komplex koacervátum alakjában alkalmazzuk. Zselatintartalmú komplex koacervátumon a találmány szempontjából elsősorban zselatin és szintetikus polielektrolitok kombinációit értjük. Ehhez megfelelő szintetikus polielektrolitok az olyan kopolimerek, amelyekbe olyan egységek vannak beépítve, mint például maleinsav, akrilsav, metakrilsav, akrilamid és metakrilamid. A zselatintartalmú kapszulákat a szokásos keményítőszerekkel, mint például formaldehiddel vagy glutárdialdehiddel keményíthetjük ki. Az olyan gömbalakú polimerek előállítása, amelyek magpolimerként alkalmasak, részletesen például az EP 0 046 535 B1 számú iratban van leírva. A mikrokapszulázást előnyösen zselatintartalmú komplex koacervátummal végezzük.

A magpolimert vizes fázisban szuszpendáljuk. A polimer és a víz aránya 2:1 és 1:20 közötti lehet, előnyösen 1:2 és 1:10 közötti. Segédanyagok, például tenzidek vagy védőkolloid használatára nincs szükség. A szuszpendáláshoz egy szokásos keverőt használhatunk, amellyel alacsony és közepes nyíróerőt lehet alkalmazni. 4 literes laboratóriumi reaktorban például percenként 80-300 fordulattal végezzük a keverést.

Eljárhatunk oly módon is, hogy a magpolimert szuszpenziós polimerizálással állítjuk elő, és az így kapott szuszpenziót további feldolgozás nélkül használjuk a találmány szerinti eljárásban.

A szuszpendált magpolimerhez egy aromás vinilvegyületből, divinilbenzolból és metilakrilátból álló aktivált monomer-keveréket adunk, mire a monomer-keverék beleduzzad a magpolimerbe. Az „aktivált” szón a találmány értelmében azt értjük, hogy a monomer-keverék egy gyökképzőt tartalmaz. A monomer-keveréket beadagolhatjuk alacsony hőmérsékleten,

például szobahőmérsékleten, vagy pedig egy megnövelt hőmérsékleten, melyen az alkalmazott gyökképző aktív. Alacsony hőmérsékleten az adagolást bármilyen sebességgel végezhetjük. Megnövelt hőmérsékleten a monomer-keveréket 0,5-10 óra alatt adagoljuk be. Lehetőség van arra is, hogy a beadagolás közben változtassuk az adagolás sebességét és/vagy a monomer-keverék összetételét.

Aromás vinilvegyületen a találmány szempontjából egy gyökösen polimerizálható aromás vegyületet értünk. Példaként az alábbiakat soroljuk fel: sztirol, vinilnaftalin, viniltoluol, etilsztirol, α -metil-sztirol és klórsztirol. Ezek közül előnyös a sztirol.

A monomer-keverékben az aromás vinilvegyületek aránya 71-95,95 tömeg%, előnyösen 79,2-92,9 tömeg%.

A monomer-keverékben a divinilbenzol aránya 3-20 tömeg%, előnyösen 5-14 tömeg% a monomer-keverék egészére számítva.

A metakrilátot a monomer-keverék egészére számítva 1-8 tömeg%, előnyösen 2-6 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

A találmány szerinti eljáráshoz megfelelő gyökképzők például az azovegyületek, mint például a 2,2'-azo-bisz(izobutironitril) vagy a 2,2'-azo-bisz(2-metil-izobutironitril) vagy a peroxivegyületek, mint a dibenzoil-peroxid, a dilauril-peroxid, a bisz(p-klór-benzoil-peroxid), a diciklohexil-peroxidikarbonát, a terc-butil-peroktoát, a 2,5-bisz(2-etil-hexanoil-peroxi)-2,5-dimetil-hexán vagy a terc-amil-peroxi-2-etil-hexán. Természetesen lehetséges, és több esetben előnyös különböző gyökképzők keverékét, például eltérő bomlási hőmérsékletű gyökképzők keverékét használni.

A gyökképzőket általában a monomer keverékre számítva 0,05-1 tömeg%, előnyösen 0,1-0,8 tömeg% mennyiségben használjuk.



A magpolimernek a hozzáadott polimerhez viszonyított aránya (a seed/feed arány) általában 1:0,5 és 1:12 közötti, előnyösen 1:1 és 1:8 közötti, különösen előnyösen 1:1,5 és 1:6 közötti. A hozzáadott keverék beleduzzad a magpolimerbe. A magpolimer által felvehető maximális „feed” mennyiség jelentős mértékben függ a magpolimer térhálósítószer-tartalmától. A seed/feed aránnyal a magpolimer adott szemcsenagysága mellett beállíthatjuk a képződő kopolimer, illetve ioncserélő szemcsenagyságát.

10 A megduzzadt magpolimert egy vagy több védőkolloid és adott esetben puffer rendszer jelenlétében polimerizáljuk kopolimerre. A találmány szempontjából alkalmas védőkolloidok természetes vagy szintetikus vízzoldható polimerek lehetnek, mint például a zselatin, a keményítő, a polivinil-alkohol, a polivinil-pirrolidon, a poliakrilsav, a polime-
15 takrilsav vagy kopolimerek, mint a (met)akrilsavat vagy (met)akrilsavésztereket tartalmazó kopolimerek. Nagyon jól használhatók e célra a cellulóz-származékok is, különösen a cellulóz-észterek vagy a cellulóz-éterek, mint a karboxi-
20 metil-cellulóz vagy a hidroxietil-cellulóz. Védőkolloidként előnyösek a cellulóz-származékok. A védőkolloidokat általában a vizes fázisra számítva 0,05-1 tömeg%, előnyösen 0,1-0,5 tömeg% mennyiségben használjuk.

A találmány egy különös kiviteli módja szerint a polimerizációt puffer rendszer jelenlétében végezzük. Előnyösen olyan puffer rendszereket használunk, amelyek a polimerizáció kezdetén a vizes fázis pH-ját 14 és 6 közé, előnyösen 13 és 9 közé állítják be. Ilyen körülmények között a karboxilcsoportokat tartalmazó védőkolloidok teljesen vagy rész-
30 ben só alakjában vannak jelen. Ily módon kedvezően befolyásolhatjuk a védőkolloidok működését. A találmány szempontjából különösen előnyös puffer rendszerek a foszfátokat vagy borátokat tartalmazó puffer rendszerek.



A vizes fázishoz adott esetben inhibitort adhatunk. A találmány szerinti eljáráshoz szervetlen és szerves vegyületeket egyaránt használhatunk inhibitorként. Szervetlen inhibitorként használhatunk például nitrogénvegyületeket, mint hidroxilamint, hidrazint, nátrium-nitritet vagy kálium-nitritet. Szerves inhibitorként használhatunk például fenol-típusú vegyületeket, mint hidrokinont, hidrokinonmonometilétert, rezorcint, pirokatechint, terc-butil-pirokatechint, valamint fenolok és aldehidek kondenzációs termékeit. Szerves inhibitorként használhatunk továbbá nitrogéntartalmú vegyületeket, mint dietil-hidroxilamint vagy izopropil-hidroxilamint. Az inhibitor koncentrációja a vizes fázisban 5-1000 ppm, előnyösen 10-500 ppm, különösen előnyösen 20-250 ppm.

A szerves fázisnak a vizes fázishoz viszonyított aránya a megduzzasztott mag polimerizációja során 1:0,6 és 1:10 közötti, előnyösen 1:1 és 1:6 közötti.

A megduzzasztott mag polimerizációjának hőmérséklete az iniciátor bomlási hőmérsékletéhez igazodik. Értéke általában 50-150 °C, előnyösen 60-130 °C. A polimerizáció általában 1 órától néhány óráig terjedő ideig tart. Célszerű hőmérséklet programot alkalmazni, úgy, hogy a polimerizálást alacsonyabb hőmérsékleten, például 60 °C-on kezdjük el, és a polimerizáció előrehaladtával megnöveljük a reakcióhőmérsékletet. Ily módon például nagyon jól kielégíthetjük a reakció biztos lefolytatásával és a magasfokú átalakulással kapcsolatos követelményt. A találmány szerinti eljárást előnyösen olyan készülékben folytatjuk le, amelyben mód van a folyamatszabályozásra.

A polimerizáció befejeztével a kopolimert a szokásos módon, például szűréssel vagy dekantálással elkülönítjük, és adott esetben egyszeri vagy többszöri mosás után megszáritjuk, és kívánt esetben átszítáljuk.



A kopolimert szulfonálással alakítjuk át kationcserélővé. Szulfonálószerként megfelelően használhatunk kénsavat, kéntrioxidot vagy klórszulfonsavat. Előnyösen kénsavat használunk, 90-100%, előnyösen 92-98%-os koncentrációban.

5 A szulfonálás hőmérséklete általában 50-200 °C, előnyösen 90-150 °C. Azt találtuk, hogy a találmány szerinti kopolimerek duzzasztószerek (mint például klórbenzol, diklóropropán vagy diklóretán) hozzáadása nélkül szulfonálhatók, és homogén szulfonálási termékekké alakíthatók.

10 A szulfonálás közben a reakcióelegyet keverjük. Ehhez különböző típusú keverőket, mint lapátos, horgony-, rács- vagy turbinakeverőt használhatunk.

A szulfonálást a találmány egy különös kiviteli módja szerint úgynevezett félig szakaszos eljárással hajtjuk végre. Eszerint a kopolimert a temperált kénsavba adagoljuk be. Különösen előnyös, ha az adagolást részletekben vég-
15 zük.

A szulfonálást követően a szulfonálási terméket és a maradék savat tartalmazó reakcióelegyet szobahőmérsékletre
20 hűtjük le, azután egyre kisebb koncentrációjú kénsavval, majd vízzel felhígítjuk.

Kívánt esetben a találmány szerinti eljárással előál-
lítható H-formájú kationcserélőt tisztítás végett 70-
145 °C-on, előnyösen 105-130 °C-on ionmentesített vízzel
25 kezelhetjük.

A találmány tárgyát képezik a fentiek alapján az olyan monodiszperz gélfarmájú kationcserélők is, amelyeket

- a) egy magpolimer szuszpenzió folytonos vizes fázisban való képzése,
- 30 b) a magpolimernek egy aktivált monomer-keverékben való duzzasztása,
- c) a monomer-keveréknek a magpolimerben való polimerizálása, és



d) a képződött kopolimeren funkciós csoportoknak duzzasztó-szer távollétében szulfonálással való kialakítása útján állíthatunk elő, olyan aktivált monomer-keverék használatával, amely áll

- 5 i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,
ii) 3-20 tömeg% divinilbenzolból,
iii) 1-6 tömeg% metilakrilátból és
iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

A felhasználás több esetében előnyös a találmány szerinti eljárással előállított kationcserélőt a savas formából nátrium-formára átalakítani. Ezt az áttöltést például 10-60%-os, előnyösen 40-50%-os nátronlúggal végezhetjük el.

Az áttöltés után a kationcserélőt további tisztítás végett ionmentesített vízzel vagy vizes sóoldatokkal, mint
15 nátrium-klorid vagy nátrium-szulfát oldattal kezelhetjük. Azt tapasztaltuk, hogy ha ezt a kezelést 70-150 °C-on, előnyösen 120-135 °C-on végezzük, akkor az különösen hatékony, és nem csökkenti a kationcserélő kapacitását.

A találmány szerinti eljárással előállítható kationcserélők különösen nagy stabilitásukkal és tisztaságukkal
20 tűnnek ki. Hosszabb használat és többszöri regenerálás után sem mutatkoznak hibák az ioncserélő golyókon, és nem tapasztalható az ioncserélő kivirágzása (leaching) sem.

A találmány szerinti kationcserélők nagy tisztaságuk
25 és kivirágzásuk annak tulajdonítható csekély mértéke miatt sokféle területen alkalmazhatók. Így például használhatók ivóvíz tisztítására, maximális tisztaságú víz előállítására (amely a számítógép gyártásban a mikrochipek előállításához szükséges), cukrok, különösen glükóz és fruktóz kromatográfiás elválasztásához, katalizátorként különböző kémiai re-
30 akciókhoz (például biszfenol A fenolból és acetonból való előállításához). A legtöbb ilyen alkalmazással kapcsolatban megkövetelik, hogy a kationcserélő úgy töltse be rendelte-

tését, hogy ne adjon le az előállításából vagy polimernek a használat során bekövetkező lebomlásából eredő szennyezéseket a környezetének. Az ilyen szennyezéseknek a kationcserélőből elfolyó vízben való jelenlétét az jelzi, hogy megnövekszik a víz vezetőképessége vagy szerves széntartalma (TOC tartalma).

A találmány ennek megfelelően kiterjed mikrochip előállítási eljárásra, biszfenol A szintézisre, maximális tisztaságú víz előállítására és cukrok elválasztására, amely eljárások jellemzője, hogy az eljárások során a találmány szerinti kationcserélőket használják.

A találmányt a következő példákkal szemléltetjük.

A példákban alkalmazott vizsgálati módszerek

A kationcserélő stabilitásának meghatározása lúgos fedéssel

50 ml 45 tömeg%-os vizes nátrium-hidroxid oldatba szobahőmérsékleten keverés közben beviszünk 2 ml H-formájú szulfonált kopolimert. A szuszpenziót egy éjszakán át állni hagyjuk. Ezután egy reprezentatív mintát veszünk ki. Mikroszkóppal megvizsgálunk 100 gyöngyöt. Meghatározzuk a vizsgált mintában lévő tökéletes, hibátlan gyöngyök számát.

A kationcserélőből elfolyó eluátum vezetőképességének meghatározása

Egy 70 °C-ra temperált 60 cm hosszú és 2 cm belső átmérőjű üveg oszlopba betöltünk 100 ml szűrőnedves H-formájú kationcserélőt. Az oszlopon felülről lefelé 480 ml ionmentesített vizet vezetünk át 20 ml/óra (0,2 ágytérfogát/óra) sebességgel. Az oszlop alján kifolyó folyadék vezetőképességét 200 ml (2 ágytérfogat) és 400 ml (4 ágytérfogat) átfolyása után meghatározzuk, és $\mu\text{S}/\text{cm}$ -ben fejezzük ki.

1. példa (találmány szerinti eljárás)

(1a) Magpolimer előállítása

Egy 4 literes üveg reaktorba betöltünk 1960 ml ionmentesített vizet. Hozzáadjuk 1,0 tömeg% divinilbenzol,



0,6 tömeg% etilsztirol (63% divinilbenzol tartalmú kereske-
delmi divinilbenzol-etilsztirol keverék), 0,5 tömeg% terc-
butilperoxi-2-etil-hexanoát és 97,9 tömeg% sztirol 630 g
mikrokapszulázott keverékét, amelyben a mikrokapszula zse-
5 latin és akrilamid-akrilsav kopolimer formaldehiddel kemé-
nyített komplex koacervátuma. A mikrokapszulák közepes
szemcsenagysága 231 μm . A keveréket 2,4 g zselatin, 4 g
nátrium-hidrogénfoszfát-dodekahidrát és 100 mg rezorcin
80 ml ionmentesített vízzel készített oldatával keverjük
10 össze, és lassú keverés közben 10 órán át polimerizáljuk
75 °C-on. Ezután a hőmérsékletet 95 °C-ra emelve teljessé
tesszük a polimerizációt. A nyers terméket egy 32 μm -es
szűrőn mossuk és megszárítjuk. 605 g gömbalakú, sima felü-
letű mikrokapszulázott gyöngypolimert kapunk. A gyöngypoli-
15 mer optikailag transzparens, közepes szemcsemérete 220 μm .

(1b) Kopolimer előállítása

Egy 4 literes üveg reaktorba betöltünk 279,1 g (1a)
bekezdés szerinti magpolimert és egy vizes oldatot, amely
1100 g ionmentesített vízben 3,6 g bórsavat és 1 g nátrium-
20 hidroxidot tartalmaz. A reakcióelegyet perccenként 220 for-
dulattal keverjük. 30 perc alatt hozzáadjuk 775,3 g szti-
rol, 60,0 g metilakrilát, 85,9 g (80,6 tömeg%-os) divinil-
benzol, 3,3 g terc.butil-peroxi-2-etil-hexanoát és 2,3 g
terc-butil-peroxibenzoát keverékét. A reakcióelegyet 60
25 percig keverjük szobahőmérsékleten, miközben a reaktor lég-
terét nitrogénnel öblítjük. Ezután hozzáadjuk 2,4 g metil-
hidroxietil-cellulóz 120 g ionmentesített vízzel készített
oldatát. A reakcióelegyet 63 °C-ra melegítjük fel, és 11
órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Ezután átvisszük egy
30 autoklávba, és 3 órán át melegítjük 130 °C-on. Ezt követően
lehűtjük, és egy 40 μm -es szűrőn ionmentesített vízzel ala-
posan átmossuk, majd 18 órán át szárítjuk szárítószekrény-

ben 80 °C-on. 1156 g gömbalakú kopolimert kapunk, amelynek szemcsemérete 420 µm.

(1c) Kationcserélő előállítás

Egy 2 literes négynyakú lombikba betöltünk 1800 ml
 5 97,32 tömeg%-os kénsavat, és felmelegítjük 100 °C-ra. 4 óra
 alatt keverés közben 10 részletben hozzáadagolunk összesen
 400 g (1b) bekezdés szerinti száraz kopolimert. Ezután még
 4 órán át keverjük a reakcióelegyet 100 °C-on, majd lehűt-
 10 jük, és a szuszpenziót betöltjük egy üveg oszlopba. Az osz-
 lapon 90 tömeg%-os kénsavval kezdve egyre kisebb koncentrá-
 ciójú kénsavat, végül tiszta vizet szűrünk át felülről le-
 felé. 1980 ml H-formájú kationcserélőt kapunk.

Stabilitási próba (lúgos fedés) a tökéletes golyók száma	99/100
Az eluátum vezetőképessége 2, ill. 4 ágytérfogat átfolyása után (µS/cm)	94/62

(1d) A kationcserélő áttöltése

A H-formájú kationcserélő nátrium formára való áttöl-
 15 tésére 1700 ml (1c) bekezdés szerinti szulfonált terméket
 és 850 ml vizet szobahőmérsékleten betöltünk egy 4 literes
 üveg reaktorba. A szuszpenziót 80 °C-ra melegítjük fel, és
 30 perc alatt összekeverjük 480 g 45 tömeg%-os vizes nátri-
 um-hidroxid oldattal. A keverést még 15 percig folytatjuk
 20 80 °C-on. A szuszpenziót lehűtjük, majd a terméket ionmen-
 tesített vízzel mossuk. 1577 ml Na-formájú kationcserélőt
 kapunk.

2. példa (találmány szerinti eljárás)

(2b) Kopolimer előállítás

25 Egy 4 literes üveg reaktorba betöltünk 279,1 g (1a)
 példa szerinti magpolimert, valamint egy vizes oldatot,
 amely 1100 g ionmentesített vizet, 3,6 g bórsavat és 1 g

nátrium-hidroxidot tartalmaz. A keverés sebességét percenként 220 fordulatra állítjuk be. A reakcióelegyhez 30 perc alatt hozzáadjuk 745,5 g sztírol, 60,0 g metilakrilát, 115,7 g (80,6 tömeg%-os) divinilbenzol, 3,3 g terc.butil-peroxi-2-etil-hexanoát és 2,3 g terc-butil-peroxibenzoát keverékét. A reakcióelegyet 60 percig keverjük szobahőmérsékleten, miközben a reaktor légterét nitrogénnel öblítjük. Ezután a reakcióelegyhez hozzáadjuk 2,4 g metil-hidroxietil-cellulóz 120 g ionmentesített vízzel készített oldatát. A reakcióelegyet 63 °C-ra melegítjük fel, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 11 órán át, majd átvisszük egy autoklávba, és 3 órán át melegítjük 130 °C-on. Ezután lehűtjük, a nyers terméket egy 40 µm-es szűrőn ionmentesített vízzel alaposan átmoszuk, azután 18 órán át szárítjuk szárítószerényben 80 °C-on. 1186 g gömbalakú kopolimert kapunk, amelynek részecskenagysága 420 µm.

(2c) Kationcserélő előállítás

Egy 2 literes lombikba betöltünk 1800 ml 97,5 tömeg%-os kénsavat, és felmelegítjük 100 °C-ra. Keverés közben 4 óra alatt 10 részletben hozzáadunk összesen 400 g (2b) példa szerinti száraz kopolimert. Ezután a keverést még 4 órán át folytatjuk 100 °C-on. Lehűtés után a kapott szuszpenziót üveg oszlopba vesszük. Az oszlopon felülről lefelé 90 tömeg%-os kénsavat, majd egyre kisebb koncentrációjú kénsavat, végül tiszta vizet szűrünk át. 1715 ml H-formájú kationcserélőt kapunk.

Stabilitási próba (lúgos fedés) a tökéletes golyók száma	98/100
Az eluátum vezetőképessége 2, ill. 4 ágytérfogat átfolyása után (µS/cm)	92/64



3. példa (találmány szerinti eljárás)

(3b) Kopolimer előállítása

Egy 4 literes üveg reaktorba betöltünk 279,1 g (1a) példa szerinti magpolimert és egy vizes oldatot, amely
5 1100 g ionmentesített vizet, 3,6 g bórsavat és 1 g nátrium-hidroxidot tartalmaz. A keverés sebességét percenként 220 fordulatra állítjuk be. A reakcióelegyhez 30 perc alatt hozzáadjuk 772,4 g sztírol, 48,0 g metilakrilát, 100,8 g (80,6 tömeg%-os) divinilbenzol, 3,3 g terc.butil-peroxi-2-
10 etil-hexanoát és 2,3 g terc-butil-peroxibenzoát keverékét. A reakcióelegyet 60 percig keverjük szobahőmérsékleten, miközben a reaktor légterét nitrogénnel öblítjük. Ezután 2,4 g metil-hidroxietil-cellulóz 120 g ionmentesített vízzel készített oldatát adjuk a reakcióelegyhez, amelyet az-
15 tán 63 °C-ra melegítünk fel, és ezen a hőmérsékleten tartunk 11 órán át. Ezt követően a reakcióelegyet átvisszük egy autoklávba, és 3 órán át melegítjük 130 °C-on, majd lehűtjük, és a terméket egy 40 µm-es szűrőn ionmentesített vízzel alaposan átmossuk. A terméket 18 órán át szárítjuk
20 szárítószekrényben 80 °C-on. 1186 g gömbalakú kopolimert kapunk, amelynek részecskenagysága 420 µm.

(3c) Kationcserélő előállítása

Egy 2 literes négynyakú lombikba betöltünk 1800 ml 97,5 tömeg%-os kénsavat, és felmelegítjük 100 °C-ra. Keve-
25 rés közben 4 óra alatt 10 részletben hozzáadagolunk összesen 400 g (3b) példa szerinti száraz kopolimert. A keverést még 4 órán át folytatjuk 100 °C-on. Lehűtés után a szuszpenziót egy üveg oszlopba visszük. Az oszlopon felülről lefelé 90 tömeg%-os kénsavval kezdve egyre kisebb koncentrá-
30 ciójú kénsavat, végül tiszta vizet szűrünk át. 1815 ml H-formájú kationcserélőt kapunk.

Stabilitási próba (lúgos fedés) a tökéletes golyók száma	98/100
Az eluátum vezetőképessége 2, ill. 4 ágytérfogát átfolyása után ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	95/54

4. példa (találmány szerinti eljárás)

a) Magpolimer előállítása

Egy 4 literes üveg reaktorba betöltünk 1989,6 g ionmentesített vizet, 1,9 g metil-hidroxietil-cellulózt és 8,5 g nátrium-hidrogénfoszfát dodekahidrátot. Percenként 300 fordulattal való keverés közben szobahőmérsékleten 30 perc alatt hozzáadjuk 712,8 g sztirol, 37,2 g (80,6 tömeg%-os) divinilbenzol és 5,55 g (75 tömeg%-os) dibenzoil-peroxid keverékét. A polimerizációt 66 °C-on folytatjuk 6 órán át, a felmelegítés 15 perc ideje alatt a reaktor légterét nitrogénnel öblítjük. Végül a polimerizációt 95 °C-on tesszük teljessé, azután a reakcióelegyet lehűtjük.

b) Kopolimer előállítása

Az a) bekezdés szerinti magpolimeres reakcióelegyhez perenként 220 fordulattal való keverés közben 30 perc alatt hozzáadunk egy monomer-keveréket, amely 511,4 g sztirol, 163,6 g (55 tömeg%-os) divinilbenzolt, 75,0 g metil-akrilátot és 6,0 g (75 tömeg%-os) dibenzoil-peroxidot tartalmaz. A reakcióelegyet 50 °C-ra melegítjük fel, a felmelegítés 15 perc ideje alatt a reaktor légterét nitrogénnel öblítjük, majd ezt követően 2 órán át keverjük 50 °C-on. Beadagolunk egy diszpergátor oldatot, amely 497,4 g ionmentesített vízből, 0,48 g metil-hidroxietil-cellulózból, 2,13 g nátrium-hidrogénfoszfát dodekahidrátból és 0,25 g rezorcinból áll. Még egy órán át tartjuk 50 °C-on, majd 6 órán át polimerizáljuk 66 °C-on, és a polimerizációt még 4 órán át 95 °C-on folytatva fejezzük be. Lehűtés után az

anyagot egy 315 μm -es szűrőn ionmentesített vízzel alaposan átmossuk, azután szárítószekrényben egy éjszakán át szárítjuk. A cél szerinti 315-630 μm szemcseméret-tartományban a hozam 1189,1 g gömbalakú kopolimer.

5 c) Kationcserélő előállítása

Egy 500 ml-es sima csiszolatos edénybe betöltünk 91,6 g 78 tömeg% H_2SO_4 tartalmú kénsavat. Keverés közben 80 °C-on hozzáadunk 50 g 4b) bekezdés szerinti száraz kopolimert. Ezután hozzáadunk 274,8 g (100 tömeg%-os) kénsavat. 10 1 óra alatt felmelegítjük 110 °C-ra, és ezen a hőmérsékleten tartjuk 3 órán át. Azután 1 óra alatt 140 °C-ra melegítjük, és 4 órán át keverjük ezen a hőmérsékleten. Ezt követően 30 °C-ra hűtjük le, és a savat egy üvegfrittel töltött oszlopon leválasztjuk. Az oszlopon két-két ágytérfogat 15 friss savat szűrünk át, melyek koncentrációja egyre kisebb, végül ionmentesített vizet vezetünk át az oszlopon. 220 ml H-formájú kationcserélőt kapunk legömbölyített fekete gyöngyök alakjában.

Stabilitási próba (lúgos fedés) a tökéletes golyók száma	98/98
Az eluátum vezetőképessége 2, ill. 4 ágytérfogat átfolyása után ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	88/66

d) A kationcserélő áttöltése

20 A H-formájú kationcserélő 162 ml-ét átvisszük egy üveg frittel töltött oszlopba. Az oszlopon 600 g (4 tömeg%-os) nátrium-hidroxid oldatot csepegtetünk át folyamatosan. Ezután ionmentesített vizet csepegtetünk át előbb lassú ütemben, majd gyorsabban folytatva. Ezután ionmentesített vízzel 25 zel alulról visszaöblítjük, hogy a finom szemcsefrakciót osztályozzuk. A Na-formájú kationcserélő hozama 150 ml.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás nagy stabilitású és nagy tisztaságú gélformájú kationcserélők előállítására, azzal jellemezve, hogy

- 5 a) folytonos vizes fázisban egy magpolimer szuszpenziót képezünk,
b) a magpolimert egy aktivált monomer-keverékben duzzadni hagyjuk,
c) a monomer-keveréket a magpolimerben polimerizáljuk, és
10 d) a képződött kopolimeren duzzasztószer távollétében szulfonálással funkciós csoportokat alakítunk ki,
oly módon, hogy olyan aktivált monomer-keveréket használunk, amely áll
i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,
15 ii) 3-20 tömeg% divinilbenzoltól,
iii) 1-6 tömeg% metilakriláttól és
iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan szemcseeloszlású magpolimert használunk, amelynek
20 térfogati eloszlási függvényén a 90%-os érték és a 10%-os érték hányadosa 2-nél kisebb.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy magpolimerként 0,5-6 tömeg% divinilbenzol tartalmú térhálósított polimert használunk.

25 4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy mikrokapszulázott magpolimert használunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a magpolimert a monomer-keverékhez
30 viszonyítva 1:0,5 és 1:12 közötti arányban alkalmazzuk.

6. Gélformájú kationcserélők, amelyek

- a) egy magpolimer szuszpenzió folytonos vizes fázisban való

képzése,

b) a magpolimernek egy aktivált monomer-keverékben való duzzasztása,

5 c) a monomer-keveréknek a magpolimerben való polimerizálása, és

d) a képződött kopolimeren funkciós csoportoknak duzzasztószer távollétében szulfonálással való kialakítása útján állíthatók elő, olyan aktivált monomer-keverék használatával, amely áll:

10 i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,

ii) 3-20 tömeg% divinilbenzoltól,

iii) 1-6 tömeg% metilakriláttól és

iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

15 7. A 6. igénypont szerinti kationcserélők, azzal jellemezve, hogy savas formából áttöltéssel nátrium formára vannak átalakítva.

8. Eljárás a 7. igénypont szerinti nátrium formájú kationcserélők tisztítására, azzal jellemezve, hogy azokat ionmentesített vízzel vagy vizes sóoldatokkal kezeljük.

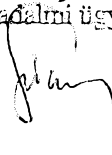
20 9. A 6-8. igénypontok bármelyike szerinti kationcserélők alkalmazása ivóvíz-tisztításra, maximális tisztaságú víz előállítására, cukrok kromatográfiás elválasztására vagy katalizátorként kémiai reakciókhoz.

25 10. Eljárás mikrochipek előállítására, biszfenol A előállítására vagy cukrok elválasztására, azzal jellemezve, hogy az eljárások során valamely, a 6-8. igénypontok bármelyike szerinti kationcserélőket használunk.

2024. 01. 16.

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
Dr. Gárdonyi Zoltánné
szabadalmi ügyvivő



Szabadalmi igénypontok
(a közzétételi irat szerinti változat)

A2

1. Eljárás nagy stabilitású és nagy tisztaságú mono-
diszperz gélfarmájú kationcserélők előállítására, azzal
5 jellemezve, hogy

a) folytonos vizes fázisban egy magpolimer szuszpenziót ké-
pezünk,

b) a magpolimert egy aktivált monomer-keverékben duzzadni
hagyjuk,

10 c) a monomer-keveréket a magpolimerben polimerizáljuk, és

d) a képződött kopolimeren duzzasztószer távollétében szul-
fonálással funkciós csoportokat alakítunk ki,

oly módon, hogy olyan aktivált monomer-keveréket haszná-
lunk, amely áll

15 i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,

ii) 3-20 tömeg% divinilbenzolból,

iii) 1-6 tömeg% metilakrilátból és

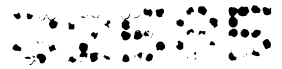
iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,
20 hogy olyan szemcseeloszlású magpolimert használunk, amely-
nek térfogati eloszlási függvényén a 90%-os érték és a
10%-os érték hányadosa 2-nél kisebb.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal
jellemezve, hogy magpolimerként 0,5-6 tömeg% divinilbenzol
25 tartalmú térhálósított polimert használunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
azzal jellemezve, hogy mikrokapszulázott magpolimert hasz-
nálunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás,
30 azzal jellemezve, hogy a magpolimert a monomer-keverékhez
viszonyítva 1:0,5 és 1:12 közötti arányban alkalmazzuk.



6. Monodiszperz gélformájú kationcserélők, amelyek

a) egy magpolimer szuszpenzió folytonos vizes fázisban való képzése,

5 b) a magpolimernek egy aktivált monomer-keverékben való duzzasztása,

c) a monomer-keveréknek a magpolimerben való polimerizálása, és

d) a képződött kopolimeren funkciós csoportoknak duzzasztó-szer távollétében szulfonálással való kialakítása

10 útján állíthatók elő, olyan aktivált monomer-keverék használatával, amely áll:

i) 71-95,95 tömeg% aromás vinilvegyületből,

ii) 3-20 tömeg% divinilbenzolból,

iii) 1-6 tömeg% metilakrilátból és

15 iv) 0,05-1 tömeg% gyökképzőből.

7. A 6. igénypont szerinti kationcserélők, azzal jellemezve, hogy savas formából áttöltéssel nátrium formára vannak átalakítva.

20 8. Eljárás a 7. igénypont szerinti nátrium formájú kationcserélők tisztítására, azzal jellemezve, hogy azokat ionmentesített vízzel vagy vizes sóoldatokkal kezeljük.

25 9. A 6-8. igénypontok bármelyike szerinti kationcserélők alkalmazása ivóvíz-tisztításra, maximális tisztaságú víz előállítására, cukrok kromatográfiás elválasztására vagy katalizátorként kémiai reakciókhoz.

10. Eljárás mikrochipek előállítására, biszfenol A előállítására vagy cukrok elválasztására, azzal jellemezve, hogy az eljárások során valamely, a 6-8. igénypontok bármelyike szerinti kationcserélőket használunk.

2004. 01. 16.

J