

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763207 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763207

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 09.11.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 09.11.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 11.05.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.11.1975 US 630477

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Rohm and Haas Co, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Cunningham, Virginia Lawinski, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Ioninvaihtohartsit

Jonbytarharts

ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, USA

Ioninvaihtohartsit - Jonbytarharts

Tämä keksintö koskee uusia polymeerejä, joita voidaan käyttää ioninvaihtohartseina, sekä niiden valmistusta. Erytisesti keksintö koskee heikkoemäksisiä anioninvaihtohartseja, joita valmistetaan muodostamalla ristikytkepolymeeri dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista ja tällöin on mukana edullisimmin uutta faasin täyteainetta, tavallisesti yhtä tai useampaa trialkyyliamiinia. Keksintö koskee myös trialkyyliamiinin käyttöä menetelmässä, jossa valmistetaan suspensiopolymerimalla muita polymeerimateriaaleja, jotka ovat tällä alalla ennestään tunnettuja.

Sekä makroverkkomaiset että ns. "geelin" muodossa olevat heikkoemäksiset anioninvaihtohartsit, jotka sisältävät polyamiini-funktioryhmän, ovat ennestään alalla tunnettuja. Polymerointi on säädettävä hyvin huolellisesti, jotta saataisiin aikaan makroverkkomaisuutta, jota sanotaan myös makrohuokoisuudeksi, suspensioväliaineessa. Tämä väliaine sisältää tai se koostuu aineesta, joka on liuotin monomeerille tai monomeeriseokselle, mutta ei liuota polymeeriä; tästä lähtien tätä ainetta kutsutaan vaihtoehtoisesti "faasin täyteaineeksi". Makroverkkomaisten hartsien valmistusmenetelmiä tunnetaan jo ennestään

useita, esimerkiksi brittiläisistä patenteista 785 157 ja 932 125, USA patentista 3 637 535 ja ranskalaisesta patentista 1 295 537. Polymeroinnin jälkeen on polymeeripallossiin jäänyt faasin täyteaine poistettava esimerkiksi pesemällä palloset jollakin muulla liuottimella tai tavallisimmin atseotrooppisen tislauksen avulla vesipitoisesta suspensiolietteestä. Pääseikka, mikä ratkaisee, voidaanko jotakin määrättyä monomeeriä käyttää makroverkkomaisen hartsin valmistuksessa, on sen vuoksi sellaisen faasin täyteaineen saaminen, mikä synnyttää halutun asteisen ja tyyppisen makrohuokoisuuden ja mikä voidaan poistaa helposti lopullisista hartsipallosista. Muita huomioon otettavia lisäseikkoja ovat faasin täyteaineen syttyvyys ja sen liukenevaisuus veteen (suspensioväliaineeseen), ristiin kytkeytyvän monomeerin prosentuaalinen osuus ja faasin täyteaineen osuus.

Hartseja, jotka sisältävät useita amiinifunktioiryhmiä, voidaan valmistaa lukuisten menetelmien avulla, aina käytetystä monomeeristä riippuen, mutta nämä tunnetut tekniikat vaativat tavallisesti useita työvaiheita ja reaktioita. Esimerkiksi tavallisia heikkoemäksisiä styreeni/divinylibentseeni-(DVB) ioninvaihtohartseja valmistetaan kaupallisesti sellaisilla menetelmillä, jotka käsittävät kolme vaihetta: (1) polymeroinnin, (2) kloorimetyloinnin ja (3) aminoinnin, jolloin tuloksena on funktionaalisia ryhmiä sisältävä kopolymeri. Myös akrylaattihartsien valmistus sisältää, joskin hieman yksinkertaistettuna, lukuisia vaiheita, so. (1) polymeroinnin, jota seuraa tavallisesti (2) aminointi. Vaikka näiden aikaisemmin käytettyjen menetelmien mukaan valmistetut ioninvaihtohartsit tulevat kalliiksi ja työ on monimutkaista, kaupallinen valmistus perustuu edelleen useisiin reaktioprosesseihin.

Funktionaalisten ryhmien liittämiseen jälkeenpäin ristikytettyyn kopolymeriin, kuten tapahtuu esimerkiksi kloorimetyloinnissa, jota seuraa aminointi, liittyy myös se haitta, että jokainen mahdollinen kohta kopolymerissä, johon amiiniryhmä voisi liittyä, ei ehkä täytykään. Ihanteellisessa tapauksessa, jolloin hartsin kapasiteetti olisi maksimaalinen, jokaisessa käytettävissä olevassa kohdassa olisi oltava funktionaalinen ryhmä, joka pystyy ioninvaihtoon. Kun monomeeriin liitetään funktionaaliset ryhmät ennen polymerointia, on aivan ilmeisesti mahdollista saada aikaan korkeampi kapasiteetti, mutta valitettavasti kaupasta on saatavissa vain muutamia ennalta funktionalisoituja monomeerimateriaaleja, jotka soveltuvat ioninvaihtohartsien valmistuksessa käytettävään suspensiopolymerointiin.

Me olemme keksineet, että yksivaiheisen suspensiopolymeroinnin avulla voidaan valmistaa uutta ioninvaihtohartsia, poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia) dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti-monomeeristä ja ristikytkeämonomeeristä. Olemme huomanneet, että erään edullisimpana pidetyn idean mukaisesti voidaan valmistaa liukenematonta, uutta ristikytettyä makroverkkomaista heikkoemäksistä anioninvaihtohartsia polymeroimalla dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia uuden faasin täyteaineen nimittäin trialkyyliamiinin mukana ollessa. Uusilla keksinnön mukaisilla hartseilla on sekä korkea ioninvaihtokapasiteetti että muita adsorptio-ominaisuuksia ja niitä voidaan sen vuoksi käyttää sellaisten lajien erottamiseen, joita on tähän asti voitu erottaa makroverkkomaisilla, heikkoemäksisillä akryyli-ioninvaihtohartseilla.

Keksintö tarjoaa siis mukavan ja halvan, yksivaiheisen polymerointimenetelmän, jonka ansiosta vältetään jälkikäteen tapahtuva funktionaalisten ryhmien liittäminen ja siitä koituvat hankaluudet, ja tulokseksi saadaan hartseja, jolla on seuraavat halutut ominaisuudet:

- (1) säädettävä huokoisuus
- (2) hyvä orgaanisen lian hylkimiskyky
- (3) hyvä fysikaalinen stabiliteetti, ja
- (4) korkea anioninvaihtokyky.

Uusien makroverkkomaisten poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattien) keksiminen perustuu meidän havaintoomme, että jotkut trialkyyliamiinit soveltuvat erittäin hyvin faasin täyteaineiksi suspensiopolymeroinnissa. Sellaisten hartsiain valmistusyritykset aikaisemmin käytettyjen työtapojen avulla ovat yleensä olleet epätyytyttäviä, sillä tuloksena on ollut, että hartsin huokoisuus on ollut epäedullinen, sitä ei ole ollut lainkaan, tai se on ollut epäyhtenäistä ja hartsi-pallosten muodostumisen jälkeen on ollut vaikeata poistaa faasin täyteainetta. Sitä vastoin joitakin trialkyyliamiineja voidaan käyttää yksittäin tai seoksina valmistettaessa hartseja, joiden huokoisuus vaihtelee laajoissa, kontrollin alaisissa rajoissa.

Erikoisen hyvin keksinnön mukaisten uusien makroverkkomaisten hartsiain valmistukseen soveltuvia trialkyyliamiineja ovat ne, jotka sisältävät alempia alkyyliryhmiä, varsinkin C_2 - C_8 alkyyliryhmiä, joko samoja tai sekaryhmiä. Kaikkein edullisimmin trialkyyliamiinissa on kolme alkyyliryhmää, jotka ovat joko suoria tai haarautuneita tai näiden

seoksia, ja hiiliatomien summa on 6-21. Parhaina pidettyjä alkyyliamiineja ovat tripropyyliamiini, tributyyliamiini ja triamyliamiini ja niiden seokset. Muita sopivia amiineja ovat trietyyliamiinin ja trioktyyliamiinin seokset ja tripropyyliamiinin ja triamyliamiinien seokset.

Trialkyyliamiinin rakenteen ja ristikytkymonomeerin tyyppin välisellä suhteella on selvä vaikutus valmistetun hartsin huokoisuuteen. Hartsiin synnytetyn makroverkkomaisuuden aste on suora käytetyn trialkyyliamiinin molekyylipainon funktio (kun muut tekijät pysyvät vakioina); se kasvaa trialkyyliamiinin molekyylipainon kasvaessa. Esimerkiksi hartsit, joiden valmistuksessa on käytetty 8 % divinyylibentseeniä ja 2 % dietyleeniglykolin divinyylietteriä ristikytkymonomeereinä ja 40 % trialkyyliamiinia faasin täyteaineena, ovat useimmiten geelin kaltaisia, kun käytetään trietyyliamiinia, selvästi makroverkkomaisia, kun käytetään tributyyliamiinia ja aivan ylilaajenneita jauheeksi, kun käytetään trioktyyliamiinia. Täten käytetyn trialkyyliamiinin tyyppiä ja määrää vaihtelemalla voidaan hartsien fysikaalisiin ominaisuuksiin saada laajoja vaihteluita. Lisäksi voidaan käyttää erilaisten trialkyyliamiinien seoksia, ja tällä keinolla myös muunnella fysikaalisia ominaisuuksia. Edellä olevassa esimerkissä, jossa käytettiin 40 % trialkyyliamiinia, saatiin trietyyliamiinilla geelimäistä hartsia ja vastaavasti trioktyyliamiinilla jauhemaista hartsia, mutta monomeeriseos, joka sisälsi 20 % trietyyliamiinia ja 20 % trioktyyliamiinia faasin täyteaineena, antoi tulokseksi stabiilia makroverkkomaisista hartsia. Tämä ilmiö on kuitenkin yhteydessä monomeerien ja polymeerien liukenevaisuuteen faasin täyteaineeseen ja faasin täyteaineen liukenevaisuuteen suspensioväliaineeseen, kuten tiedetään muiden makroverkkomaisien hartsien valmistuksesta. Yleensä voidaan sanoa, että mitä enemmän käytetään faasin täyteainetta ja mitä suurempi on sen molekyylipaino, sitä suurempi on saadun hartsin huokoisuus.

Trialkyyliamiinien on todettu olevan tehokkaita faasin täyteaineita makroverkkomaisien hartsien polymeroinnissa myös käytettäessä muita monomeerejä kuin keksinnön mukaisia uusia hartseja valmistettaessa. Trialkyyliamiineja voidaan käyttää varsinkin styreenin, akryylin ja muiden tavanomaisesti käytettävien monomeerien kanssa samoin kuin käytettäessä tavallisia difunktionaalisia ja polyfunktionaalisia ristikytkymonomeerejä kuten divinyylibentseeniä ja trimetylolipropaanitrimetakrylaattia.

Trialkyyliamiinit voidaan poistaa hartsista höyrytislaamalla tai tekemällä liuos happamaksi, mikä seikka on erityisen tärkeä, kun tarvitaan erityisen korkeata puhtausastetta, esimerkiksi farmaseuttisessa käytössä, jossa jopa erittäin pienetkin määrät täyteainetta voisivat olla haitallisia.

Uudet keksinnön mukaiset hartsit ovat yleensä ristikytkepolymeeriä, joka on muodostunut (1) polytyydyttämättömästä ristiinkytkeytyvästä monomeeristä, joka sisältää hyvin runsaasti ei-konjugoituja $\text{CH}_2 = \text{C} <$ ryhmiä, ja (2) dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatista (DMAEMA).

Sopivia polytyydyttämättömiä ristiinkytkeytyviä yhdisteitä ovat divinyylibentseeni, divinyyliipyridiini, divinyyliitolueenit, divinyyli-naftaleenit, diallyyliftalaatti, etyleeniglykoli-diakrylaatti, etyleeniglykoli-dimetakrylaatti, trimetylolipropaani-trimetakrylaatti, neopentyyliglykoli-dimetakrylaatti, bis-fenoli-A-dimetakrylaatti, pentaerytritoli-tetra- ja trimetakrylaatit, divinyyliksyleeni, divinyylietyyli-bentseeni, divinyyli sulfoni, divinyyli ketoni, divinyyli sulfidi, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyyli-fumaraatti, diallyylisukkinaatti, diallyylikarbonaatti, diallyylimalonaatti, diallyylioksalaatti, diallyyliadipaatti, diallyylisebasaatti, divinyylisebasaatti, diallyylitartraatti, diallyylisilikaatti, triallyylitrikarballylaatti, triallyyliakonitaatti, triallyylisitraatti, triallyylifosfaatti, N,N'-metyleenidiakryyliamidi, N,N'-metyleenidimetakryyliamidi, N,N'-etyleenidiakryyliamidi, trivinyylibentseeni, trivinyyli-naftaleeni, polyvinyyliantraseenit ja glykolin, glyserolin, pentaerytritolin, resorsinolin ja glykolin monotio- tai ditiojohdannais-ten polyallyyli- ja polyvinyylietterit.

Parhaina pidettyjä ristiinkytkeytyviä monomeerejä ovat divinyylibentseeni, dietyleeniglykoli-divinyylietteri, trimetylolipropaani-trimetakrylaatti ja niiden seokset. Ristiinkytkeytyvän yhdisteen tai dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti-monomeerin määrä voi vaihdella hyvin paljon. Yleensä lopullisen hartsin käytettävissä oleva kokonaiskapasiteetti anioninvaihtohartsina tavallisesti pienenee ristiinkytkeytyvän aineen määrän lisääntyessä, ja yleensä 1/2 - noin 30 %, ja mieluummin 3-10 % ristikytke-yksikköjä lopullisen polymeerin painosta on sopiva. Kuitenkin voi ristikytkeaste olla muista syistä johtuen huomattavasti korkeampi, so. voi nousta jopa noin 50 painoprosenttiin tai jopa vielä suuremmaksi laskettuna polymeerissä olevien monomeeriyksikköjen kokonaispainosta.

Sopivia vapaita radikaaleja synnyttäviä yhdisteitä, joita voidaan käyttää polymeroinnissa katalysaattoreina, ovat atsokatalysaattorit, esimerkiksi atsodi-isobutyronitriili, atsodi-isobutyramidi, atsobis(α, α -dimetyylivaleronitriili), atsobis(α -metyyli-butyyronitriili), dimetyyli-, dietyyli- tai dibutyyli-atsobis(metyyli-valeraatti). Nämä ja muut samanlaiset atsoyhdisteet, joita käytetään vapaita radikaaleja synnyttävänä yhdisteinä, sisältävät $-N=N-$ ryhmän, joka on kiinnittynyt alifaattisiin hiiliatomeihin, joista ainakin yksi on tertiäärinen. Yleensä riittää 0,01-2 % monomeerin tai monomeerien painosta.

Tällä alalla tunnetut tavanmukaiset peroksidikatalysaattorit, kuten bentsoyyliperoksidi, kumeenihydroksiperoksidi, asetyyliperoksidi ja kaproyyliperoksidi, ovat tavallisesti soveltumattomia, koska niillä on taipumus vaikuttaa hartsin amiiniryhmään.

Kun valmistetaan geelimäistä hartsia, voidaan käyttää hyvin useita, alalla ennestään tunnettuja polymerointiolosuhteita ja menetelmiä. Parhaana pidetty menetelmä on kuitenkin suspensiopolymerointi nesteessä, kuten vedessä, joka ei liuota monomeerimateriaalia. Tällä menetelmällä saadaan polymeeri suoraan pienten sferoidien tai pallosten muodossa, joiden koko voidaan säädellä ja kontrolloida. Säättämällä suspensioväliaineen kokoomusta ja sekoitusnopeutta polymeroinnin aikana saadaan suspensiopolymerointi-prosessi sellaiseksi, että tuotetaan palloja, joiden efektiivinen hiukkaskoko vaihtelee laajoissa rajoissa.

Valmistettaessa makroverkkomaista kopolymeeriä ja hartsia suoritetaan polymerointireaktio siten, että mukana on faasin täyteainetta, tässä tapauksessa trialkyyliamiinia, joka on neste (a) joka vaikuttaa liuotuksen tavoin monomeeriseokseen ja on kemiallisesti inertti polymerointiolosuhteissa ja (b) jota on reaktiossa mukana vain sellainen määrä ja joka liuottaa saatua tuotetta, ristikytkopolymeeriä, vain niin vähän, että tapahtuu faasin erottuminen kopolymeerituotteesta, mikä ilmenee siitä seikasta, että kopolymeerituote on ainoastaan puolittain läpikuultava ja edullisimmin läpikuultamaton kun se on nesteessä, jonka taiteindeksi on erilainen.

Faasin täyteainetta on tavallisesti mukana 20-80 painoprosenttia koko orgaanisesta seoksesta, so. monomeerin ja faasin täyteaineen seoksesta. Faasin täyteaine käsittää edullisimmin 30-50 painoprosent-

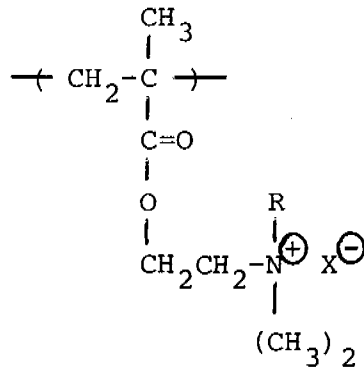
tia orgaanisesta faasista ja vesifaasin ja orgaanisen faasin suhde on noin 1,5:1. Polymerointilämpötilat pidetään tavallisesti välillä 60^o-80^oC.

Makroverkkomaisia hartseja valmistettaessa voidaan käyttää useita polymerointimenetelmiä. Parhaana pidetään kuitenkin suspensiopolyme- rointia. Tässä tapauksessa on otettava huomioon eräs lisätekijä, nimittäin liukenevaisuus, so. faasin täyteaineen sekaantuminen sus- pensioväliaineeseen. Koska useimpien etyleeni-tyydyttämättömien monomeerien suspensiopolyme- rointi suoritetaan tavallisesti vesiväli- aineessa, niin useimmiten on otettava huomioon faasin täyteaineen vesi- liukoisuus. Mutta, kuten tiedetään, yhdisteiden vesiliukoisuutta on mahdollista pienentää lisäämällä suoloja vesifaasiin ja tätä mene- telmää voidaan myös käyttää vähentämään trialkyyliamiinien vesi- liukoisuutta. Yleensä on faasin täyteaineen oltava suspensiopolyme- roinnissa joko sekoittumaton tai vain osittain sekoittuva suspensio- väliaineeseen.

Siitä syystä, että jotkut trialkyyliamiinit ovat suhteellisen hyvin liukenevia veteen ja dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti samoin veteen, suoritetaan polymerointi mieluummin suolaliuoksessa, esimerkiksi vesi- liuoksessa, jossa on 20 painoprosenttia NaCl:aa. DMAEMA:n liukene- minen vesisuspensioon saattaa myös aiheuttaa siinä pH-arvon kohoami- sen ja voisi sen vuoksi vaikuttaa kaikkiin suspensioimista ja disper- goitumista edistäviin aineisiin, joita käytetään vesifaasissa. Tämän johdosta on vältettävä sellaisia dispergoitumista edistäviä aineita, jotka vaikuttavat ainoastaan happamassa väliaineessa. Vaihtoehtoisesti voidaan vesiväliaine puskuroida määrättyyn pH-arvoon käyttämällä esi- merkiksi asetaatti- tai boorihappopuskuria.

Edellä selostetun polymerointimenetelmän avulla valmistetut hartsit ovat heikkoemäksisiä ioninvaihtohartseja. Mutta kuten tiedetään, amiiniryhmiä sisältäviin heikkoemäksisiin hartseihin voidaan saada aikaan vahvasti emäksinen funktionaalisuus, kun amiiniryhmät kvater- noidaan kvaternäärisiksi ammoniumryhmiksi.

Samalla tavoin voidaan myös poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti)- hartsit kvaternoida, jolloin saadaan voimakasemäksisiä hartseja, jotka sisältävät yksikköjä, joiden kaava on:



missä R esittää yhtä tai useampaa substituotua tai substituimatonta funktionaalista (a) alkyyli-, (b) aralkyyli-, (c) aryyli-, tai (d) alkaryyliryhmää, jossa on 1-22 hiiliatomia, jotka ovat suoria tai haarautuneita ja tyydytettyjä tai tyydyttämättömiä ja jos ryhmä on substituoitu, se sisältää 1-3 alkoksi-, asyyli-, asyylioksi- tai hydroksiryhmää substituenttina, ja X esittää hydroksidia, haloidia, alkyylisulfaattia, bisulfaattia tai alkyyli- tai aryylisulfonyaattia.

Poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti)-hartsin kvaternoimisreaktio RX:n kanssa voidaan suorittaa polaarissa orgaanisessa paisuvassa liuottimessa, esimerkiksi metyylietyyliketonissa tai vedessä, johon on lisätty alkalimetallikatalysaattoria, esimerkiksi kaliumjodidia "katalyyttisiä määriä" (useimmiten 0,05-0,50 g) ja sekoittaen. Kvaternoimisreaktion lämpötila on tavallisesti välillä -80° - 150°C ja reaktion kesto aika on 1-60 h. Kvaternoimisreaktion edullisimmat olosuhteet riippuvat valitun RX yhdisteen reaktiokyvystä poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti)-hartsin kanssa ja ne voidaan valita kokeilun ja erehdyksen kautta.

Seuraavissa esimerkeissä on annettu joitakin parhaina pidettyjä toteutus-esimerkkejä, jotka on tarkoitettu ainoastaan asian valaistamiseksi.

Esimerkki 1

89,0 g dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia, 19,8 g kaupasta saatavaa divinyylibentseeniä, joka sisältää 56,0 painoprosenttia divinyylibentseeniä, 2,2 g dietyleeniglykolin divinyylieetteriä, 1,1 g atso-bis-isobutyronitriiliä ja 74,0 g tributyyliamiinia sekoitettiin keskenään ja suspensiopolymeroitiin 352,2 g:ssa H_2O :ta, mikä sisälsi 117,4 g NaCl:aa ja 10,0 g magnesiumsilikaattia lämpötilassa 60°C , typpiatmosfäärissä. Seos jäähdytettiin 12 h:n kuluttua ja muodostu-

neet kovat läpikuultamattomat hartsipalloset pestiin läpikotaisin vedellä. Hartsipallosia hämmennettiin sen jälkeen 1 litrassa 4-prosenttista HCl:ää noin 1 h verran faasin täyteaine-amiinin poistamiseksi. Hartsi pestiin sitten useasti H₂O:lla ja pullotettiin kosteana, yhteensä 227,1 g märkää hartsia, joka sisälsi 41 % kiinteätä ainetta (84 % saalis).

Hartsin fysikaaliset ominaisuudet olivat seuraavat:

% kiinteätä ainetta	- 34,3
kokonais-anioninvaihtokyky (TAEC)	- 4,86 mekv/g
voimakkaasti emäksinen kapasiteetti (SB)	- 0,36 mekv/g
heikosti emäksinen kapasiteetti (WB)	- 4,44 mekv/g
kationinvaihtokyky (CEC)	- 0,29 mekv/g
pinta-ala	- 23,6 m ² /g
huokoisuus	- 0,258 cm ³ /cm ³

Esimerkki 2

199,8 g DMAEMA:ta, 22,2 g trimetylolipropaani-trimetakrylaattia, 2,2 g atso-bis-isobutyronitriiliä ja 148,0 g tributyylimiamiinia (TBA) sekoitettiin keskenään ja suspensiopolymeroitiin 704,4 g:ssa H₂O:ta, joka sisälsi 234,8 g NaCl:aa, 26,0 g MgSiO₃:a ja 9,0 g 4-prosenttista HCl:ää, lämpötilassa 60°C ja typpi-atmosfäärissä. 12 h:n kuluttua seosta kuumennettiin lämpötilaan 107°C ja tributyylimiamiini poistettiin atseotrooppisena vesiseoksena. Kaikkiaan poistettiin 169 ml (89 % teor. määrästä) TBA:a. Sen jälkeen seos jäädytettiin ja kovat, läpikuultamattomat hartsipalloset pestiin läpikotaisin H₂O:lla ja pullotettiin kosteina; saadulla hartsilla oli seuraavat fysikaaliset ominaisuudet:

% kiinteätä ainetta	= 19,9
TAEC	5,60 mekv/g
SB	0,30 mekv/g
WB	5,30 mekv/g
CEC	0,32 mekv/g
Pinta-ala	6,05 m ² /g
Huokoisuus	0,018 cm ³ /cm ³ *

*Kokoonpainunut rakenne - ei ilmaise todellista huokoisuutta vettä sisältävässä tilassa.

Käyttämällä suspensiopolymerointimenetelmää, joka on pääasiallisesti samanlainen kuin edellä olevissa esimerkeissä 1 ja 2, valmistettiin useita hartseja, joilla oli heikosti emäksinen ioninvaihtokyky. Lähtöaineet ja hartsien ominaisuudet on koottu seuraavaan taulukkoon ja kussakin tapauksessa täydennettiin 100 %:iin dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia. Faasin täyteaineen ja ristikytky-yksikköjen prosenttimäärä tarkoittavat niiden määrää painoprosenteissa koko orgaanisesta faasista.

Taulukko

Esimerk- ki	Faasin täyte- aine	Ristitykky- monomeeri	% kiin- teää ainetta	TAEC mekv/g	SB mekv/g	WB mekv/g	CEC mekv/g	S ₂ A. m ² /g	Huokoisuus cm ³ /cm ³	Ulkonäkö
3	40% TBA	10 % DVB 2 % DEGDVE	17,3	5,95	0,82	5,13	0,17	13,2	-	Läpikuul- tamaton
4	40% TBA	10 % DVB 2 % DEGDVE	34,3	4,86	0,36	4,44	0,29	23,6	0,258	Läpikuul- tamaton
5	40% TBA	5 % DVB 2 % DEGDVE	28,8	3,90	0,40	3,50	0,44	-	-	Läpikuul- tamaton
6	40% TBA	15 % DVB 2 % DEGDVE	36,0	3,30	0,50	2,80	0,64	-	-	Läpikuul- tamaton
7	40% TBA	8 % DVB 2 % DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	Läpikuul- tamaton
8	40% TEA	8 % DVB 2 % DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	Geeli
9	40% TOA	8 % DVB 2 % DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	Läpikuulta- maton jauhe
10	20% TEA 20% TOA	8 % DVB 2 % DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	Läpikuul- tamaton
11	40% TBA	10 % X-980	19,9	5,60	0,30	5,30	0,32	6,05	0,02 *	Läpikuul- tamaton
12	40% TBA	10 % DVB	31,8	4,80	0,22	4,58	0,36	76,7	0,468	Läpikuul- tamaton

Taulukossa käytetyt lyhenteet:

TBA	-	tributyyliamiini
TEA	-	trietyyliamiini
TOA	-	trioktyyliamiini
DVB	-	divinylibentseeni
CEC	-	kationin vaihtokyky
DEGDVE	-	dietyleeniglykolin divinyylieetteri
X-980	-	trimetylolipropaani-trimetakrylaatti
TAEC	-	kokonais-anioninvaihtokyky
SB	-	vahvasti emäksinen kapasiteetti
WB	-	heikosti emäksinen kapasiteetti
SA	-	pinta-ala
x	-	kokoonpainunut rakenne, joka ei ilmoita todellista huokoisuutta vettä sisältävässä tilassa

Esimerkki 13

243,2 g trimetylolipropaani-trimetakrylaattia, 396,8 g tributyyliamiinia ja 2,4 g lauryyliperoksidia sekoitettiin keskenään ja suspensiopolymeroitettiin 768,4 g:ssa vettä, jossa oli 2,8 g Pharmageliä, 28,0 g Padmalia, 0,16 g NaNO₂:ta ja 0,63 g boorihappoa, johon oli lisätty 50 % NaOH:ta, niin että pH-arvo oli 10,5, lämpötilassa 65°C. Polymeraattia tislattiin höyryssä 2 päivää. Sen jälkeen seos jäähdytettiin ja pestiin tarkoin vedellä ja kuivattiin imulla. Otettiin talteen 350 ml liuotinta.

Hartsin fysikaaliset ominaisuudet olivat:

nettopaino	638,2 g
% kiinteää ainetta	41
kuiva paino	261,7 g
saalis	108 % (riittämätön kuivaus)
ulkonäkö	läpinäkymätön

Esimerkki 14

Toistettiin esimerkki 13, paitsi että monomeeriseos sisälsi 243,2 g trimetylolipropaani-trimetakrylaattia, 396,8 g tributyyliamiinia ja 2,4 g lauryyliperoksidia. 430 ml liuotinta otettiin talteen, ja polymeerin ominaisuudet olivat:

nettopaino	820,2 g
% kiinteää ainetta	40
kuiva paino	328 g
saalis	135 % (riittämätön kuivaus)
ulkonäkö	läpinäkymätön

Esimerkki 15

Toistettiin esimerkki 13, mutta tällä kerralla polymeroitiin 522,8 g divinyylibentseeni/etyylivinyylibentseeni-seosta (55,2/44,8), 224,0 g tributyyliamiinia ja 5,2 g atso-bis-isobutyronitriiliä 907,2 g:ssa vettä (deionoitua), jossa oli 2,24 g Pharmageliä, 2,7 g boorihappoa, 21,2 g Padmalia ja 50 % NaOH:ta, jotta pH saatiin säädetyksi arvoon 10,5. Polymerointilämpötila oli 80°C. Kovia valkeita läpinäkymättömiä palloja saatiin tulokseksi.

Esimerkki 16

(A) Toistettiin esimerkki 15, mutta tällä kertaa käytettiin seuraavia monomeerejä: 451,2 g etyyliakrylaattia, 75,2 g divinyylibentseeniä, 225,6 g tributyyliamiinia DVB/EVB:n ja TBA:n asemesta.

(B) Toistettiin esimerkki 15, mutta siinä käytettyjen DVB/EVB:n ja TBA:n asemesta käytettiin 451,2 g styreeniä, 150,4 g divinyylibentseeniä ja 150,4 g TBA:ta.

Patenttivaatimukset

1. Ristikytketty poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti), joka on peräisin monomeeriseoksesta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (1) pienemmän määrän polytyydyttämätöntä monomeeriä, jossa on hyvin runsaasti ei-konjugoituja $\text{CH}_2 = \text{C} <$ ryhmiä, ja (2) suuremman määrän dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ristikytketty poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti), t u n n e t t u siitä, että se on ioninvaihtohartsin muodossa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen ristikytketty poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti), t u n n e t t u siitä, että se on makroverkko-mainen heikko emäs.
4. Minkä tahansa patenttivaatimusten 1-3 mukainen ristikytketty

poly(dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatti), t u n n e t t u siitä, että se on ainakin osittain kvaternäärisenä ammoniumsuolana.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen ristikytetty makroverkkomainen heikkoemäksinen ioninvaihtoharts, t u n n e t t u siitä, että ristiinkytkeytyvä monomeeri on yksi tai useampia seuraavista: divinyylibentseeni, dietyleeniglykolin divinyylieetteri, trimetyloli-propaani-trimetakrylaatti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen harts, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5-30 % koko polymeerin painosta polyfunktionaalisia ristiin kytkeytyneitä monomeeriyksiköjä.

7. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa makroverkkomaista hartsia polymeroimalla monomeeriseosta ja mukana on faasin täyteainetta, t u n n e t t u siitä, että faasin täyteaine käsittää yhden tai useampia trialkyyliamiineja.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeriseos muodostuu suuremmasta määrästä dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia ja pienemmästä määrästä ristiinkytkeytyvää monomeeriä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeriä on 0,5-30 % monomeerien kokonaispainosta.

10. Minkä tahansa patenttivaatimusten 7-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisävaiheena ainakin joidenkin hartsissa olevien amiiniryhmien kvaternoimisen.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ristiinkytkeytyvän monomeerin määrä on 0,5-30 % monomeerin koko määrästä.

12. Minkä tahansa patenttivaatimusten 7-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että trialkyyliamiini-faasin täyteaineena on yksi tai useampia trialkyyliamiineja, joissa kussakin on 2-8 hiiliatomia kussakin alkyyliryhmässä ja kaikkiaan 6-21 hiiliatomia kaikissa kolmessa alkyyliryhmässä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

29-07-04 Heikki Lemmi

Allekirjoitus