



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253725

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 43/00

- (22) Přihlášeno 23 04 85
(21) PV 2985-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 04 84
(602787) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 16 04 87

(45) Vydáno 15 07 88

- (72) Autor vynálezu DHINGRA YOG R., MIDLAND (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby zesíťovaných kopolymerních částic schopných funkcionalizace

Při výrobě zesíťovaných kopolymerních částic schopných funkcionlizace se nejdříve vytvoří míchaná vodná suspenze polymerovaných mírně zesíťovaných částic, která se uvede do styku s monomerem nebo monomerní směsí obsahující menší podíl celkově použitého množství síťovacího monomeru. Suspendované nabotnalé zárodky se uvedou do styku se suspenzním prostředkem a dále se podrobí polymeraci. Potom se polymerace v podstatě zastaví a zpolymetrované částice se uvedou do styku s větším podílem celkově použitého množství síťovacího monomeru, přičemž následuje polymerace na vzniku kopolymerních perliček.

Vynález se týká způsobu výroby zesíťných kopolymerních částic schopných funkcionalizace pomocí očkovací polymerační technologie za účelem přípravy iontoměničových kopolymerních částic s vysokou schopností odolávat osmotickému šoku během použití.

Iontoměničové pryskyřice se běžně připravují tak, že se zavedou funkční skupiny, které mají schopnost výměny iontů, do zesíťných kopolymerních částic nebo perliček. Kopolymerní perličky vytvářejí pevný, nerozpustný a tuhý substrát, který je vhodný jako nosičový materiál pro iontoměničové funkční skupiny. Z výše uvedeného vyplývá, že trvanlivost a hydraulické vlastnosti těchto iontoměničových pryskyřic jsou obvykle limitovány vlastnostmi kopolymeru, ze kterého jsou odvozeny.

Iontoměničové kopolymety se většinou připravují pomocí diskontinuálního postupu, při němž se vytvoří kapičky monomeru, které se suspendují ve vodné fázi a polymerují. Nevýhodou tohoto postupu je to, že se vytvářejí perličky ve velkém rozměrovém rozsahu. K tomu aby se získal požadovaný produkt, který má relativně rovnoměrné nebo úzké rozdělení velikostí částic je nutno perličky a/nebo iontoměničové částice mechanicky třídít.

Při diskontinuálním očkovacím postupu mohou být například mírně zesíťné kopolymerní zárodky nabotnány v přítomnosti monomerní směsi obsahující iniciátor a síťovací prostředek. Nasáknutá monomerní směs se polymeruje in situ standardním suspenzním polymeračním postupem. Takovéto částice mají velmi vysokou fyzikální pevnost. Kopolymerní částice se potom funkcionalizují chemickým zpracováním na nerozpustné zesíťné perličky, při kterém se provede připojení iontoměničové funkční skupiny.

Ačkoliv je snahou při diskontinuálním očkovacím postupu prováděném podle dosavadního stavu techniky zajistit přípravu částic s relativně vysoce rovnoměrnou velikostí, mohou částice takto připravené vykazovat několik nevýhod. Například iontoměničové pryskyřice, které se připraví pomocí diskontinuálního očkovacího postupu, nemusí projevovat dostatečné iontoměničové vlastnosti nebo provozní čas vrstvy iontoměničových částic než dojde k jejímu vyčerpání může být velmi krátký. Navíc, když se takovéto iontoměničové pryskyřice smíchávají s relativně čistou vodou může dojít k tvorbě zakalené vodné suspenze. Předpokládá se, že toto nežádoucí znečištění vody způsobují nerozpustné organické materiály, které se vyluhují z částic iontovýměnné pryskyřice. Takovéto pryskyřicové částice, které mají jinak velmi vhodné fyzikální vlastnosti, nejsou použitelné při takových aplikacích jako je například úprava vody.

Vzhledem k výše uvedeným nedostatkům postupu podle dosavadního stavu techniky vznikla potřeba vyvinout takový postup výroby iontoměničových pryskyřicových částic, při kterém by byly získávány částice s relativně rovnoměrnou velikostí, s dobrými fyzikálními vlastnostmi, s dobrými iontoměničovými vlastnostmi a s minimálním množstvím vyluhovaných organických látek.

Těchto parametrů se dosáhne při aplikaci postupu podle uvedeného vynálezu, který se týká způsobu výroby zesíťných kopolymerních částic schopných funkcionalizace pomocí očkovací polymerační technologie, při kterém se získají iontoměničové kopolymerní částice s vysokou schopností odolávat osmotickému šoku během použití, přičemž podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se nejdříve vytvoří míchaná vodná suspenze polymerovaných zesíťných částic obsahujících 0,1 až 3 % hmotnosti polyvinylového síťovacího činidla, tyto suspendované zárodečné částice se uvedou do styku s monomerem nebo s monomerní směsí obsahující menší podíl, tzn. 1 až 15 % hmotnosti z celkového množství síťovacího monomeru, který se použije ke konečnému vytvoření zárodků nabotnalých nasáknutím tohoto monomeru nebo monomerní směsi a polyvinylového síťovacího monomeru, suspendované nabotnalé zárodky se uvedou do styku s 0,05 až 1 % hmotnosti suspenzního prostředku za vzniku suspenze nabotnalých zárodků, ve které je zabráněno aglomeraci nabotnalých zárodků a umožněno další vsakování monomeru,

suspendované nabotnalé zárodky se podrobí polymeraci, při které se 40 až 80 % nasáknutého monomeru převede na polymer, potom se v podstatě zastaví polymerační reakce a částečně polymerované částice se uvedou do styku s druhým monomerem nebo monomerní směsí obsahující větší podíl, tzn. 85 až 99 % hmotnosti, z celkového použitého množství síťovacího monomeru, a nasáklé nabotnalé zárodky se dále podrobí polymeraci při teplotě v rozmezí od 90 do 120 °C za vzniku kopolymerních perliček.

Ve výhodném provedení se ve stupni kontaktování suspendovaných s monomerem nebo monomerní směsí obsahující 1 až 15 % hmotnosti z celkového množství použitého síťovacího monomeru použije iniciátor. Rovněž je výhodné jestliže se tento iniciátor použije současně ve výše uvedeném stupni a ve stupni kdy se v podstatě zastaví polymerační reakce a částečně polymerované částice se uvedou do styku s druhým monomerem nebo monomerní směsí obsahující větší podíl, tzn. 85 až 99 % hmotnosti celkového použitého množství síťovacího monomeru.

Výhoda postupu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že kopolymerní částice připravené tímto postupem mohou být funkcionalizovány za vzniku iontoměničových pryskyřicových perliček, které mají dobrou odolnost vůči osmotickému šoku a dobrou mechanickou odolnost vůči rozdrčení. Například to znamená, že funkcionalizované kopolymerní částice připravené postupem podle uvedeného vynálezu, které jsou charakterizovány tak, že jsou dostatečně odolné vůči rozdrčení, jinak řečeno, že jsou dostatečně mechanicky pevné, odolávají mechanickému zatížení požadovanému k rozlomení jednotlivých pryskyřicových perliček alespoň 500 gramů na perličku.

Odolnost vůči osmotickému šoku mají tyto iontoměničové částice takovou, že při 10ti cyklovém střídavém kontaktování těchto částic s 8 molárním roztokem hydroxidu sodného a 8 molárním roztokem kyseliny chlorovodíkové, mezi kterými je zařazeno promývání deionizovanou vodou, se rozbije méně než 15 % z celkového počtu částic.

Jeden úplný cyklus tohoto působení zahrnuje:

- ponoření určitého množství perliček do 8molárního roztoku kyseliny chlorovodíkové po dobu 1 minuty,
- promytí deionizovanou vodou, dokud není promývací voda neutrální,
- ponoření perliček 8molárního roztoku hydroxidu sodného po dobu 1 minuty a
- promytí perliček deionizovanou vodou dokud není promývací voda neutrální.

V textu uvedeného vynálezu se tímto střídavým působením 8 molárním roztokem kyseliny chlorovodíkové a 8 molárním roztokem hydroxidu sodného míní opakování cyklů podle výše uvedeného testu.

Odolnost vůči osmotickému šoku perliček se vyjadřuje počtem perliček, které zůstávají nerozbity po 10 cyklech tohoto testu. Pokud se týče perliček připravených postupem podle uvedeného vynálezu potom je možno uvést, že obvykle alespoň 85 % funkcionalizovaných perliček zůstává nerozbito po 10 cyklech tohoto osmotického šokového testu.

Iontoměničové pryskyřice mohou být buď aniontové nebo kationtové povahy. Takovéto iontoměničové pryskyřice jsou výhodné pro široký rozsah použití v nejrůznějších oborech dosavadního stavu techniky. Zvláště zajímavé je použití těchto látek při úpravě vodných kapalin za účelem získání vysoce čisté vody.

Pokud se týče výše uvedené aplikace potom je možno obecně uvést, že se pro výrobu těchto iontovýměnných pryskyřic používá monoetylenicky nenasycených monomerů. Příklady vhodných monomerů jsou uvedeny v patentu Spojených států amerických č. 4 419 245. Pro ilustraci těchto monomerů je možno dále uvést publikaci Polymer Processes, vadanou Calvinem E. Schildknechtem v roce 1956 v nakladatelství Interscience Publishers, Inc., New York, kapitola III "Polymerace v suspenzi" Od E. Trommsdorffa a C.E. Schildknechta, str. 69-109.

V tabulce II na str. 78 až 81 této publikace jsou uvedeny různé druhy monomerů, které je možno použít jako výhodných surovin k provádění postupu podle uvedeného vynálezu. Nejvýhodnějším monomerem je v tomto směru styren.

Jako vhodných síťujících monomerů je možno výhodně použít při provádění postupu uvedeného vynálezu polyetylenicky nenasycených monomerů uvedených v patentu Spojených států amerických č. 4 419 245. Ve výhodném provedení se jako polyetylenicky nenasyceného monomeru používá divinylbenzenu.

Zesíťnými zárodečnými částicemi, které jsou výhodné při provádění postupu podle vynálezu, jsou takové částice, které jsou mírně zesíťné, aby se dosáhlo takového stupně botnání, které je požadováno pro výrobu konečných kopolymerních produktů o požadované velikosti. Výhodně jsou zárodečné částice ve formě kulovitých perliček získaných z polymerovaných monoetylenicky nenasycených monomerů nebo z jednoho takového monomeru a ze síťovacího prostředku pro tyto monomery. Síťovacím prostředkem je ve výhodném provedení polyetylenicky nenasycený monomer. Množství síťovacího prostředku v zárodku bývá obvykle v rozmezí od asi 0,1 do asi 3 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celkového množství monomeru použitého při přípravě zárodku.

Obvykle závisí množství jak monoetylenicky nenasyceného monomeru tak polyetylenicky nenasyceného monomeru, které se nejvýhodněji použijí pro přípravu zárodečných naočkovaných perliček, na množství faktorů zahrnujících typ každého monomeru použitého při této přípravě a požadovanou velikost zárodku, naočkované perličky a výsledné iontoměničové perličky. Navíc se množství a druh monoetylenicky a polyetylenicky nenasycených monomerů použitých při přípravě očkované perličky ze zárodečné perličky (to znamená těch monomerů, které jsou vsáknuty v zárodečné perličky, které se nejvýhodněji použije v tomto případě, bude také měnit v závislosti na rozměru (to znamená průměru) a složení (to znamená množství a druhu monomeru) zárodečné perličky.

Všeobecně je možno uvést, že ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se zárodečné a naočkované perličky připraví za použití takových množství monoetylenicky a polyetylenicky nenasycených monomerů, aby bylo možno naočkované perličky převést na iontoměničové pryskyřicové perličky pomocí takových technik, jako je sulfonace, chlormetylace, aminace, a podobně.

Výsledné funkcionalizované perličky mají při úplném nasycení vodou výhodně velikost částic od 0,3 milimetru do 1,0 milimetru, přičemž vykazují zlepšenou celistvost (to je kulovitý charakter) a zvýšenou odolnost vůči osmotickému šoku ve srovnání s dosud běžně připravenými kopolymerními perličkami, které jsou funkcionalizovány za podobných podmínek.

Rozměr zárodků může být různý. Obvykle se rozměr pohybuje v rozmezí od 100 mikrometrů do 600 mikrometrů, ve výhodném provedení je tento rozměr částic v rozmezí od asi 200 mikrometrů do asi 400 mikrometrů. Zárodek obvykle nabobtná na asi 1,5násobek až asi 2,2násobek původního průměru. Tento zárodek se nasákne monomerem na trojnásobek až asi desetinásobek původní hmotnosti.

Ve výhodném provedení se jako iniciátorů polymerace používá v postupu podle vynálezu takových iniciátorů, které jsou vhodné pro přípravu zárodečných perliček. Výhodně se vodná suspenze zárodečných částic uvede do styku s iniciátorem spolu s první monomerní směsí obsahující menší množství polyvinylového monomeru. Výhodně je iniciátorem obvyklý chemický iniciátor používaný jako látka tvořící volný radikál při polymeraci etylenicky nenasycených monomerů. Představiteli takovýchto iniciátorů jsou ultrafialové záření a chemické iniciátory zahrnující azosloučeniny, jako například azobisisobutyronitril, peroxidické sloučeniny, jako například benzoylperoxid, terc.butylperoktoát, terc.butylperbenzoát a isopropylperkarbonát, a podobně.

Některé katalyzátory jsou uvedeny v patentech Spojených států amerických č. 4 192 921, 4 246 386 a 4 283 499.

Iniciátor se používá v množství dostatečném k vyvolání polymerace monomerních složek v monomerní směsi. Toto množství se obvykle mění v závislosti na různých faktorech zahrnujících druh použitého iniciátoru, reakční teplotu, složení zárodečné perličky a druh a podíl monomerů v monomerní směsi, která se vsakuje. Obvykle se iniciátor používá v množství v rozmezí od 0,02 do 1,0 %, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu v množství v rozmezí od 0,05 do 0,5 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní směsi.

Zárodečné perličky se výhodně suspendují za poměrně vysokých rychlostí míchání ve vhodném suspenzním prostředí, jako je například voda nebo jiná vodná kapalina. Suspenzní prostředky se nejvýhodněji přidávají až poté, co se první monomerní směs ponechá vsáknout do zárodku. Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu jsou suspenzní prostředky takové látky, které pomáhají při udržování rovnoměrnější disperze nabotnalých zárodečných perliček ve vodné kapalině.

Ačkoliv jsou suspenzní prostředky, které se nejvýhodněji použijí při provádění postupu podle uvedeného vynálezu, závislé na typu a množství monomerů, použitých při přípravě nabotnalých zárodečných perliček, obvykle se používají suspenzní prostředky běžně používané při suspenzní polymeraci monoetylenicky nenasycených monomerů. Představiteli takovýchto suspenzních prostředků jsou želatina, polyvinylalkohol, dodecylsulfonát sodný, methakrylát sodný, křemičitan hořečnatý, sodný glykolát celulozy, hydroxyetylceluloza, metylceluloza a podobné další látky. Vhodné suspenzní prostředky jsou uvedeny v patentu Spojených států amerických č. 4 419 245.

Množství použitých suspenzních prostředků je závislé na množství faktorů, přičemž ve výhodném provedení podle vynálezu se používá takové množství, které zabrání aglomeraci nasáklých zárodečných perliček, ale nebrání dalšímu vsakování monomerů. Obvykle se výhodně použije suspenzního prostředku v množství v rozmezí od 0,05 až do 1,0 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost vodné fáze.

I když množství suspenzního prostředí, které výhodně použije při provádění postupu podle vynálezu, závisí na druhu a množství suspenzního prostředku a nabotnalých perliček, obvykle se používá suspenzního prostředí v množství v rozmezí od 30 do 70 % hmotnosti, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu v množství v rozmezí od 40 do 60 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost nabotnalých zárodečných perliček, to je na hmotnost zárodečných perliček a monomerní směsi.

Postup podle uvedeného vynálezu zahrnuje dva důležité stupně při přípravě kopolymerních perliček. První stupně zahrnuje suspendaci zárodku za takových podmínek, že dojde k nasáknutí monomerů, které jsou ve styku se zárodky. To znamená, že při kontaktování zárodečné perličky s monomerní směsí dojde k nabotnání zárodečné perličky, přičemž se předpokládá, že k tomuto nabotnání dochází v důsledku absorpce monomerní směsi do zárodečné perličky. Monomer může být přidáván kontinuálně nebo po dávkách. Iniciátor může být přidáván do prostředí nebo společně s monomerní směsí. Zárodečná perlička může být suspendována během nasákvání pomocí vhodně provedeného míchání.

V prvním stupni přípravy je výhodné, aby z důvodu mechanické pevnosti konečných pryskyřicových perliček, obsahovala monomerní směs malé množství síťovacího prostředku z celkového množství tohoto síťovacího prostředku, které se při postupu použije. To znamená, že se 1 % až 15 % ve výhodném provedení 1 % až 10 %, a nejvýhodněji 1 % až 5 % hmotnosti z celkového množství celkově použitého síťovacího prostředku v tomto postupu, přidá v prvním stupni.

Teplota použitá k polymeraci nasáklých monomerů v prvním stupni je různá a závisí na zvoleném iniciátoru. Polymerace se obvykle provádí při teplotách v rozmezí od 50 do 100 °C, a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu při teplotách v rozmezí od 60 do 90 °C, nejvýhodněji při teplotě 80 °C.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je nutno ještě předtím, než se začne druhý stupeň postupu změnit podmínky, ve kterých se vyskytuje reakční směs tak, aby nedocházelo k polymeraci. Navíc je velmi žádoucí, aby polymerační podmínky byly změněny ve shora uvedeném smyslu ještě předtím, než dojde k úplné polymeraci. V případě potřeby je možno polymeraci nasáklého monomeru v této fázi v podstatě dokončit. Obvykle k tomu dochází v případě, kdy očkovaná nabotnalá perlička dosáhne svého bodu želatinace.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu pokračuje polymerace v prvním stupni tak dlouho, dokud se nedosáhne 40 % až 80 % konverze monomeru na polymer. Obvykle se přitom sníží teplota reakční směsi takovým způsobem, aby mohla být směs monomerů uvedena do styku se zárodky a vsakována do nabotnalých zárodků, aniž by nastala ve významné míře tvorba latexu. V případě potřeby může monomerní směs ve druhém stupni obsahovat vhodné množství iniciátoru.

Druhý stupeň polymeračního postupu je zahájen v okamžiku, kdy se druhá monomerní směs uvede do styku s částečně polymerovanými perličkami. Předpokládá se, že toto opatření je nutné z toho důvodu, aby se umožnilo vsakování druhé monomerní směsi do perličky. Monomerní směs použitá ve druhém stupni obsahuje hlavní množství síťovacího prostředku z celkového množství síťovacího prostředku které se v tomto postupu použije, to znamená že se 85 % až 99 %, ve výhodném provedení 90 % až 99 %, a nejvýhodněji 95 % až 99 % hmotnosti z celkového množství použitého síťovacího prostředku v tomto postupu použije a přidává ve druhém stupni.

Reakční směs se podrobí polymeračním podmínkám dokud se nedosáhne v podstatě úplné polymerace monomeru. Polymerační reakce se potom dokončí například zvýšením teploty reaktoru.

Rovněž je možno druhý stupeň postupu podle uvedeného vynálezu provést tak, že se kontinuálně dává druhá monomerní směs k suspendovaným nabotnalým, částečně zpolymerovaným zárodkům. V případě použití tohoto provedení není nutno měnit reakční podmínky v tom smyslu, aby nedocházelo k polymerační reakci. To znamená, že řízením dávkovací rychlosti při přidávání druhé monomerní směsi, suspenzních podmínek, rychlosti reakce a dalších parametrů, je možno dosáhnout kontinuálního vsakování monomerní směsi použité ve druhém stupni do nabotnalé perličky, která se podrobí polymeračním podmínkám, za současného polymerování nasáklých monomerů.

Množství různých monomerních složek v monomerní směsi prvního stupně se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 5 % hmotnosti v případě síťovacího prostředku a od 95 % do 99,5 % hmotnosti v případě monoetylenicky nenasycených monomerů nebo monomeru. Množství různých monomerních složek v monomerní směsi druhého stupně se pohybuje v rozmezí od 5 % do 20 % hmotnosti v případě síťovacího prostředku a od 80 % do 95 % hmotnosti v případě monoetylenicky nenasyceného monomeru nebo monomerů.

Množství monomerní směsi ve druhém stupni v porovnání s monomerní směsí v prvním stupni může být v rozmezí od 50 % do 80 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost monomerních směsí, s tou podmínkou, že množství použitého síťovacího prostředku v monomerní směsi druhého stupně představuje hlavní podíl síťovacího prostředku z celkového množství síťovacího prostředku, který se v procesu použije. To znamená, že množství síťovacího monomeru, použitého při přípravě konečné pryskyřice, představuje 2 % až 18 %, ve výhodném provedení 5 % až 15 % hmotnosti, vztaženo na celkové množství organického materiálu (to znamená zárodečné částice + polymerovaný monomer).

Doba, po kterou se provádí uvedené polymerační stupně (to znamená první a druhý polymerační stupeň), se může měnit v závislosti na požadovaných druhích materiálu, které se v každém konkrétním případě mají získat. Například monomerní směs prvního stupně může být přidávána do suspenze zárodků buď po dávkách nebo kontinuálně, přičemž může být podrobena polymeračním podmínkám po dobu v rozmezí od 2 do 8 hodin. Monomerní směs druhého stupně se přidává buď diskontinuálně nebo kontinuálně, ve výhodném provedení po dobu v rozmezí od 3 do 5 hodin. V případě použití diskontinuálního přidávání se vsakování provádí výhodně za vhodného míchání při teplotě v rozmezí od 20 do 50 °C a po dobu v rozmezí od 1 do 3 hodin. Ve druhém polymeračním stupni se polymerační podmínky udržují po dobu v rozmezí od 8 do 14 hodin. Dokončení reakce se provede během 1 až 3 hodin, ve výhodném provedení při teplotě pohybující se v rozmezí od 90 do 120 °C.

Po provedené polymeraci se výsledné naočkované perličky oddělí od reakčního prostředí pomocí obvyklých metod, jako je například filtrace, a získané perličky se promyjí a vysuší. Funkční skupiny se na perličkách vytvoří pomocí známých technologií. To znamená, že se kopolymerní perličky převedou na katexové nebo anexové perličky. Perličky mohou být tříděny do různých frakcí podle velikosti, přičemž se použije takových metod, jako je například prosévání.

Následující příklady ilustrují postup podle uvedeného vynálezu aniž by nějakým způsobem omezovaly rozsah tohoto vynálezu.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu bylo do reaktoru z antikorozi oceli o objemu 3,79 litru, vybaveného míchadlem, za míchání vloženo 875 gramů deionizované vody, 130 gramů 0,3% zesítěného kopolymeru styrenu a divinylbenzenu ve formě zárodků o velikosti částic od 210 mikrometrů do 297 mikrometrů, a 300 gramů monomeru I obsahujícího styren a 1,3 % aktivního divinylbenzenu, dále 0,05 % hmot. aktivního terc.butylperoktoátu (TBPO) a 0,6 % hmot. aktivního terc.butylperbenzoátu (TBPB), vztaženo na monomer I. Po 30 až 60 minutách botnání bylo přidáno 325 gramů vodného roztoku 6 gramů želatiny a 0,3 gramů laurylsulfonátu sodného jako stabilizátorů a 3,8 gramu dvojchromanu sodného jako latexového inhibitoru. Teplota reakce byla zvýšena na 80 °C a udržována při této teplotě po dobu 4 až 6 hodin. Obsah reaktoru byl potom ochlazen na 40 °C a potom bylo přidáno 860 gramů monomeru II obsahujícího styren a 14,5 % aktivního divinylbenzenu a po 60 až 120 minutách botnání byl obsah reaktoru zahřát na 85 °C, 95 °C a 110 °C, přičemž při těchto teplotách byl udržován po dobu 12, 1,5 a 1,5 hodiny.

Takto vyrobený kopolymer byl po příslušném prosátí zkoušen na hustotu zesítěné a potom byl převeden na silně kyselou katexovou pryskyřici. Z takto získaného kopolymeru bylo odděleno 50 gramů a tato část byla sulfonována na katexovou pryskyřici. Pryskyřice byla po příslušném promytí zkoušena na svou kapacitu, pevnost vůči rozdrčení, odolnost vůči osmotickému šoku a kvalitu vody. Směs 50 mililitrů pryskyřice a vody byla intenzivně míchána pomocí magnetického míchadla po dobu 30 minut, přičemž vodná vrstva byla zkoušena na čírost.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu bylo do stejného reaktoru jako v příkladu 1 za míchání vloženo 850 gramů deionizované vody, 215 gramů 0,3 % zesítěného kopolymeru styrenu s divinylbenzenem ve formě zárodků o velikosti částic od 210 mikrometrů do 297 mikrometrů a dále 215 gramů monomeru I obsahujícího styren a 1,7 % hmot. aktivního divinylbenzenu, 0,036 % hmot. aktivního TBPO a 0,05 % hmot. aktivního TBPB.

Po 30 až 60 minutách botnění bylo přidáno 325 gramů vodného roztoku výše uvedených stabilizátorů a latexového inhibitoru. Potom byl reaktor utěsněn, vyčištěn dusíkem a teplota směsi byla zvýšena na 80 °C, 95 °C a 110 °C, přičemž obsah reaktoru byl udržován na těchto teplotách po dobu 8, 1,5 a 1,5 hodiny. Reakční směs byla ochlazena na teplotu 40 °C a do reaktoru bylo přidáno 995 gramů monomeru II obsahujícího styren a 13,9 % hmot. divinylbenzenu, 0,015 % hmot. TBPO a 0,05 % TBPB. Směs byla ponechána botnat 6 až 120 minut. Potom byla tato reakční směs zahřáta na teploty 85 °C, 95 °C a 110 °C a při těchto teplotách byla udržována po dobu 10, 1,5 a 1,5 hodiny. Takto získané kopolymerní perličky byly odděleny a převedeny na silně kyselé katexové pryskyřice.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto provedení bylo do reaktoru z antikorozi oceli o objemu 75,7 litru, který byl vybaven míchadlem, nadávkováno 31,75 kilogramu deionizované vody a za míchání bylo přidáno 6,03 kilogramu 0,3 % zesíťných zárodků polystyrenu (síťovací prostředek divinylbenzen) o velikosti částic v rozmezí od 210 mikrometrů do 297 mikrometrů. Dále bylo přidáno 9,07 kilogramu monomeru I obsahujícího styren, 1,44 % hmot. aktivního divinylbenzenu, 0,26 % hmot. aktivního TBPO a 0,22 % hmot. Po 30 až 60 minutách vsakování bylo do směsi přidáno 9,07 kilogramu vodného roztoku 228 gramů želatiny a 20 gramů laurylsíranu sodného jako suspenzního prostředku a 11,5 gramu dvojchromanu sodného jako latexového inhibitoru.

Reaktor byl vyčištěn dusíkem a reakční směs byla zahřáta na teplotu 80 °C. Po 90 až 120 minutách udržování reakční směsi při teplotě 80 °C bylo do reakční směsi přidáno v intervalu 5 hodin 30,25 kilogramu monomeru II obsahujícího styren a 15 % aktivního divinylbenzenu, přičemž byly udržovány polymerační podmínky. Reaktor byl udržován při teplotě 80 °C po dobu dalších 5 až 7 hodin. V této době byla zvýšena teplota reakční směsi na 95 °C a 110 °C a na těchto teplotách byla udržována po dobu 1,5 a 1,5 hodiny. Takto získané kopolymerní perličky byly izolovány a převedeny na silně kyselé katexové pryskyřice.

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu byly připraveny kopolymerní částice pomocí postupů popsaných v příkladech 1 a 3. Tyto vzorky byly srovnány s perličkami připravenými za použití obvyklých postupů přípravy podle dosavadního stavu techniky, což bylo provedeno následujícím způsobem:

- do reaktoru z antikorozi oceli o objemu 3,79 litru, vybaveného míchadlem, bylo za míchání vloženo 875 gramů vody a 375 gramů 0,3% zesíťného kopolymeru styrenu s divinylbenzenem o velikosti částic v rozmezí od 354 mikrometrů do 420 mikrometrů. K suspendovaným zárodečným částicím bylo přidáno 875 gramů monomerní směsi obsahující 15,6 % hmot. aktivního divinylbenzenu, 0,036 % hmot. aktivního TBPO a 0,05 % hmot. aktivního TBPB. Monomer byl ponechán vsakovat po dobu 30 až 60 minut a potom bylo přidáno 375 gramů vodného roztoku obsahujícího suspenzní prostředek a inhibitor vodné fáze. Reakční směs byla potom zahřáta na teplotu 80 °C a udržována při teplotě po dobu 8 hodin, přičemž potom byla teplota zvýšena na 95 °C a 110 °C a při těchto teplotách byla reakční směs udržována po dobu 90 minut. Potom byly kopolymerní perličky izolovány a převedeny na silně kyselé katexové pryskyřice.

Vlastností různých sulfonovaných vzorků připravených postupem podle uvedeného vynálezu vykazovaly výbornou odolnost vůči osmotickému šoku, to znamená, že po 10 cyklech střídavého působení 8 molárním roztokem kyseliny chlorovodíkové a 8 molárním roztokem hydroxidu sodného bylo více než 95 % pelíček nerozbito (výše uvedený test byl prováděn jak je uvedeno v popisné části, tzn. s promýváním deionizovanou vodou mezi jednotlivými stupni cyklu). Kromě toho při testu, kdy bylo 50 mililitrů pelíček uloženo v 50 mililitrech deionizované vody a mícháno po dobu 30 minut, byl roztok v případě pelíček připravených postupem podle vynálezu čirý, zatímco při zkoušce provedené za použití pelíček připravených známými postupy podle dosavadního stavu techniky, byl roztok zakalený.

P ř í k l a d 5

Podle tohoto příkladu bylo do reaktoru z antikorozi oceli o objemu 3,79 litru, vybaveného míchadlem, vloženo 750 gramů deionizované vody, 215 gramů 0,3% zesítěného kopolymeru styrenu s divinylbenzenem ve formě zárodků o velikosti částic v rozmezí od 210 mikrometrů, což bylo provedeno za míchání, a dále bylo přidáno 215 gramů monomeru I obsahujícího styren a 1,7 % aktivního divinylbenzenu, 0,075 % hmot. aktivního TBPO a 0,25 % hmot. aktivního TBPE. Po 30 až 60 minutách botnění bylo přidáno 325 gramů vodného roztoku stabilizátoru a latexového inhibitoru.

Teplota reaktoru byla zvýšena na 80 °C a udržována při této teplotě po dobu 6 hodin. Reakční hmota byla ochlazená na teplotu 40 °C a do reaktoru bylo přidáno 640 gramů monomeru II obsahujícího styren a 8,8 % hmot. aktivního divinylbenzenu. Po 60 až 90 minutách byl obsah reaktoru zahřát na 85 °C, 95 °C a 110 °C, přičemž při těchto teplotách byl udržován po dobu 10, 1,5 a 1,5 hodiny. Takto získané kopolymery byly po příslušném promytí a vysušení zkontrolovány na hustotu zesíťení botněním v toluenu a převedeny jak na aniontové tak na kationtové pryskyřice.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby zesíťených kopolymerních částic schopných funkcionalizace pomocí očkovací polymerační technologie pro přípravu iontoměničových kopolymerních částic s vysokou schopností odolávat osmotickému šoku během použití, vyznačující se tím, že se vytvoří míchaná vodná suspenze polymerovaných zesíťených zárodečných částic obsahujících 0,1 až 3 % hmotnosti polyvinylového síťovacího činidla, tyto suspendované zárodečné částice se uvedou do styku s monomerní směsí obsahující 1 až 15 % hmotnosti celkového množství síťovacího monomeru, který se použije ke konečnému vytvoření zárodků nabotnalých nasáknutím tohoto monomeru nebo monomerní směsí a polyvinylového síťovacího monomeru, suspendované nabotnalé zárodky se uvedou do styku s 0,05 až 1 % hmotnosti suspenzního prostředku za vzniku suspenze nabotnalých zárodků, ve které se zabrání aglomeraci nabotnalých zárodků a umožní další vsakování monomeru, suspendované nabotnalé zárodky se podrobí polymeraci, při které 40 % až 80 % nasáknutého monomeru zpolymeruje, dále se zastaví polymerační reakce a částečně zpolymerované částice se uvedou do styku s druhým monomerní směsí obsahující 85 % až 99 % hmotnosti celkového použitého množství síťovacího monomeru, a nasáklé nabotnalé zárodky se dále podrobí polymeraci při teplotě v rozmezí od 90 do 120 °C za vzniku kopolymerních perliček.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že ve stupni kontaktování suspendovaných zárodečných částic s monomerní směsí obsahující 1 až 15 % hmotnosti celkově použitého množství síťovacího monomeru, se použije iniciátor.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ve stupni kontaktování suspendovaných zárodečných částic s monomerní směsí obsahující 1 až 15 % hmotnosti celkově použitého množství síťovacího monomeru, a ve stupni kdy se zastaví polymerační reakce a částečně zpolymerované částice se uvedou do styku s druhým monomerní směsí obsahující 85 až 99 % hmotnosti celkově použitého množství síťovacího monomeru, se použije iniciátor.