



PATENTSCHRIFT 149 673

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 149 673 (44) 22.07.81 3 (51) C 08 F 257/02
C 08 F 8/00
(21) WP C 08 F / 220 050 (22) 31.03.80

-
- (71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD
- (72) Feistel, Lothar, Dipl.-Chem., DD; Popov, Georgi, Dr.sc.nat.
Dipl.-Chem., BG; Schwachula, Gerhard, Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.,
DD; Krauß, Dieter, Dipl.-Ing., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dieter Angermann, VEB Chemiekombinat Bitterfeld,
Patentabteilung, 4400 Bitterfeld
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von vernetzten chlormethylgruppen-
haltigen Polymeren
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gleichzeitigen Vernetzung und Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren, insbesondere Polystyrol. Das Ziel der Erfindung bestand darin, ein leicht realisierbares Verfahren zur gleichzeitigen Vernetzung und Chlormethylierung von perlförmigen Polystyrolen unter Erhalt der Kugelform zu entwickeln, deren Produkte vernetzt und über die eingeführte Chlormethylgruppe in hoher Ausbeute chemisch modifizierbar sind. Es wurde gefunden, daß man eine entsprechende gleichzeitige Vernetzung und Chlormethylierung durchführen kann, wenn man perlförmiges Polystyrol in Schwefelsäure suspendiert, die gegebenenfalls einen Kokatalysator enthält, Monochlordimethyläther gegebenenfalls mit einem Inertmittel gemischt zusetzt und die Reaktion nach einer Einquellphase bei konstanter Temperaturführung oder bei stufenweiser bzw. kontinuierlicher Aufheizung ausführt.

220 050

- 1 -

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld,
2067

Verfahren zur Herstellung von vernetzten
chlormethylgruppenhaltigen Polymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vernetzten chlormethylierten vinylaromatischen Polymeren. Vernetzte chlormethylierte vinylaromatische Polymere, insbesondere vernetzte chlormethylierte Polystyrole, dienen als Ausgangsstoffe für die Synthese von Ionenaustauschern, selektiven Adsorbentien und festen Trägern für Peptidsynthesen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Vernetzte chlormethylierte vinylaromatische Polymere werden im allgemeinen durch Behandlung von vernetzten vinylaromatischen Polymeren mit einem Chlormethylierungsmittel und einem Friedel-Crafts-Katalysator hergestellt.

Vernetzte vinylaromatische Polymere werden durch Kopolymerisation eines Monovinylaromaten mit einer Polyvinylverbindung hergestellt. Besondere Bedeutung erlangte hierbei das System Styrol-Divinylbenzol, da diese technisch zugängliche Ausgangsstoffe sind und sich polymeranaloge Reaktionen an diesem System mit hohen Ausbeuten realisieren lassen. Eingesetzt wird im all-

gemeinen ein perlförmiges, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, welches durch geringe Mengen einer oder mehrerer polymerisierbarer polarer Verbindungen oder durch Zusatz von Inertstoffen modifiziert sein kann. Die Einführung der Chlormethylgruppe in solche Polymere ist mit Chlormethylierungsmitteln wie Monochlordimethyläther, Dichlordimethyläther, einem Gemisch aus Formaldehyd beziehungsweise Formaldehyd liefernden Substanzen und Chlorwasserstoff (DE-OS 2 355 161, DE-OS 865 896, DE-OS 1 010 738, DE-OS 1 058 735) in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators möglich. Andere Chlormethylierungsverfahren verfolgten die Zielstellung, den Einsatz von Monochlordimethyläther zu umgehen und setzten Gemische aus Paraformaldehyd-Methanol und einem Chlorspender wie AlCl_3 , SOCl_2 , ClSO_3H , SO_2Cl_2 (DE-OS 1 058.737, DE-OS 1 055 813, DE-OS 857 353, DD-PS 89 006, DE-OS 845 503) beziehungsweise aus Paraformaldehyd-Methylal (DE-OS 1 010 738) ein. Gemische aus Methylal und einem Chlorspender wie SO_2Cl_2 , ClSO_3H , SOCl_2 werden ebenfalls beschrieben (DE-OS 1 495 768, DE-OS 1 495 792, DE-OS 1 495 851, DE-OS 2 455 946). Bei diesen Verfahren tritt neben der Einführung von Chlormethylgruppen in das Kopolymere auch eine Nachvernetzung ein, die unerwünscht ist, wenn man von vernetzten Copolymerisaten mit einem definierten Vernetzungsgrad ausgeht. Unvernetzte Polymere können so gleichzeitig vernetzt und chlormethyliert werden.

Ein anderes Verfahren zur Synthese von vernetzten chlormethylierten Polymeren befaßt sich mit der Copolymerisation von Chlormethylstyrol und Divinylbenzol und umgeht damit den Schritt der Chlormethylierung.

Als weitere Variante wird die Chlorierung von vernetztem Vinyltoluol und anschließende Aminierung in der US-PS 3 812 061 beschrieben.

Ein weiteres Verfahren beschreibt eine Vernetzung bei gleichzeitiger Chlormethylierung beziehungsweise vorgelagerter

Chlormethylierung mit Monochlordimethyläther und nachfolgender Vernetzung durch Tempern (R. Hauptmann, Dissertation MLU-Halle, 1967).

Die beschriebenen Verfahren, bei denen Vernetzung und Chlormethylierung in einem Schritt ausgeführt werden, weisen die Unsicherheit auf, daß es zu Beginn der Reaktion leicht zu einer Agglomeration der Polystyrolkugeln kommen kann, die unerwünscht ist. Von weiterem Nachteil ist der Einsatz ökonomisch ungünstiger Katalysatoren.

Ziel der Erfindung

Ziel und Aufgabe der Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur gleichzeitigen Vernetzung und Chlormethylierung von perlförmigen Polyvinylaromaten, insbesondere perlförmigen Polystyrolen zu entwickeln, welches leicht und ökonomisch günstig durchzuführen ist und Produkte liefert, deren Chlormethylgruppen gegebenenfalls in hoher Ausbeute modifizierbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß man dem Ziel der Erfindung entsprechend ein leicht durchführbares Verfahren zur gleichzeitigen Vernetzung und Chlormethylierung für Polyvinylaromaten, insbesondere Polystyrol, realisieren kann, wenn man Polystyrol in Schwefelsäure suspendiert, Monochlordimethyläther, gegebenenfalls mit einem Inertmittel gemischt, zusetzt und die Reaktion nach einer Einquellphase von 0,5 bis 3 Stunden bei konstanter Temperaturführung oder bei stufenweiser beziehungsweise kontinuierlicher Aufheizung im Bereich von 20 bis 80 °C durchführt.

Als Polyvinylaromaten sind besonders perlförmige oder körnige Polystyrole aller Kornfraktionen sowie poröses oder schaumförmiges Polystyrol, extrudiertes Polystyrol als auch Copolymere mit Acrylnitril und anderen Acrylverbindungen einsetzbar.

Soll eine Weiterverarbeitung der vernetzten chlormethylierten Polystyrole zu Ionenaustauschern erfolgen, wird praktischerweise eine Kornfraktion eingesetzt, die im Endprodukt eine Kornfraktion zwischen 0,3 bis 1,2 mm Durchmesser erbringt. Das hierfür notwendige Polystyrol kann nach bekannten Suspensionsverfahren synthetisiert werden.

Die zum Einsatz kommende Schwefelsäure ist zugleich Katalysator und Suspensionsmittel. Dieses ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es entfällt damit der bei herkömmlichen Verfahren bei der Polymerisation eingesetzte Vernetzer, der notwendige Überschuß an Monochlordimethyläther bei der Chlormethylierung als notwendiges Suspensionsmittel und der Einsatz ökonomisch ungünstiger Friedel-Crafts-Katalysatoren wie AlCl_3 , ZnCl_2 und SnCl_4 . Die Schwefelsäure ist mit einer Konzentration größer 80 % und in mindestens solcher Menge einzusetzen, daß eine gute Rührfähigkeit gewährleistet wird. Vorteilhaft sind eine Schwefelsäurekonzentration um 90 % und ein Gewichtsverhältnis $> 1 : 4$ von Polymerisat zu Schwefelsäure. Zur weiteren Steigerung der katalytischen Aktivität der Schwefelsäure ist der Zusatz eines Cokatalysators möglich. Geeignet hierfür sind zum Beispiel billige Eisenverbindungen. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im Einsatz von Monochlordimethyläther als Vernetzungs- und gleichzeitiges Chlormethylierungsmittel. Hierbei ist ein 25 %iger Überschuß für eine nahezu 100 %ige Substitution ausreichend. Der Monochlordimethyläther, der gleichzeitig ein gutes Quellmittel für Polystyrol darstellt, wird in die Suspension Polystyrol- H_2SO_4 dosiert und in einer nachfolgenden Einquellphase restlos von den Polystyrolkugeln aufgenommen. Der Monochlordimethyläther kann mit einem quellenden oder nichtquellenden Inertmittel für Polystyrol gemischt werden. Als quellendes Inertmittel sind Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichloräthan und Methylenchlorid besonders geeignet. Nichtquellende Inertmittel sind hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Siedebereiche, wie zum Beispiel Parex und Testbenzin. Die Anwesenheit der Inertmittel ist für den Ablauf der Vernetzungs- und Chlormethylierungsreaktion nicht erforderlich. Ihr Vorhanden-

sein während der Vernetzungsreaktion kann jedoch, in entsprechenden Mengen eingesetzt, einen Einfluß auf die Struktur der Endprodukte ausüben.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei der Dosierung des Monochlordimethyläthers in solchen Mengen, die eine Vernetzung und eine nahezu 100 %ige Substitution garantieren, es zu keinerlei Agglomeration, im Gegensatz zu anderen Verfahren, der unvernetzten oder nur leicht anvernetzten Produkte kommt.

Die Vernetzungs- und Chlormethylierungsreaktion läßt sich durch Temperaturführung und katalytische Aktivität der Schwefelsäure steuern. Die katalytische Aktivität der Schwefelsäure wird beeinflußt durch Konzentration und Zusatz von Cokatalysatoren, wie zum Beispiel Eisenchlorid, Eisensulfat und Eisenoxid. Sollen die Endprodukte zu Ionenaustauschern aufgearbeitet werden, sind Schwefelsäurekonzentrationen um 90 % und Temperaturen von 30 bis 60 °C ausreichend. Reaktionszeit und Reaktionstemperatur können in breiten Grenzen variiert werden und hängen von der Zielstellung des Versuches ab.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte lassen sich nach bekannten Methoden in hoher Ausbeute chemisch modifizieren.

Die folgenden Beispiele sollen den Effekt der Erfindung weiter erläutern:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem Sulfierkolben, ausgestattet mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer werden 27 g perlförmiges Polystyrol (0,4 bis 1,2 mm) in 100 ml 96 %iger Schwefelsäure verrührt. Zu dieser Suspension werden über einen Zeitraum von ca. 1/2 Stunde 75 ml Monochlordimethyläther mittels Tropftrichter

dosiert. Danach wird zwecks vollständiger Quellung und Aufnahme des Monochlordimethyläthers 1 bis 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend erfolgt die Reaktion 6 Stunden bei 40 °C. Nach Beendigung der Reaktion wird sorgfältig vom Reaktionsgemisch getrennt und die anhaftende Lösung durch Waschen mit Methanol entfernt. Das Endprodukt ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, besitzt einen Quellgrad von 250 ml/100 g in Toluol und einen Chlorwert von 20,21 %.

Beispiel 2:

In einem Sulfierkolben mit der gleichen Ausrüstung wie in Beispiel 1 werden 150 ml 96 %ige Schwefelsäure vorgelegt und 52 g perlförmiges Polystyrol (0,4 bis 1,2 mm) verrührt. Ein Gemisch, bestehend aus 150 ml Monochlordimethyläther und 16 ml Dichloräthan, wird über einen Zeitraum von ca. 1/2 Stunde dosiert. Zur vollständigen Aufnahme und Quellung wird 1 bis 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktion wird bei 45 °C und 6 Stunden Reaktionszeit durchgeführt. Nach Beendigung wird sorgfältig vom Reaktionsgemisch getrennt und die anhaftende Lösung durch Waschen mit Methanol entfernt.

Das Endprodukt ist unlöslich, besitzt einen Quellgrad von 270 ml/100 g Toluol und einen Chlorwert von 17,14 %. Ein daraus nach bekannten Verfahren hergestellter stark basischer Anionenaustauscher mit Trimethylammoniumgruppen weist eine Gewichtskapazität von 3,72 mval/g auf.

Beispiel 3:

In einem Sulfierkolben mit der gleichen Ausrüstung wie in Beispiel 1 werden 200 ml 90 %ige Schwefelsäure vorgelegt und 52 g perlförmiges Polystyrol (0,4 bis 1,2 mm) verrührt. Ein Gemisch, bestehend aus 150 ml Monochlordimethyläther, 35 ml Dichloräthan und 2,5 g FeCl_3 , wird über einen Zeitraum von 0,5 bis 1 Stunde dosiert. Zur vollständigen Aufnahme und Quellung wird noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktion wird bei 40 °C und 8 Stunden Reaktionszeit ausgeführt. Nach Beendigung wird sorgfältig vom Reaktionsgemisch getrennt und die anhaftende Lösung

durch Waschen mit Methanol entfernt. Das Produkt ist unlöslich, besitzt einen Quellgrad von 250 ml/100 g Toluol und einen Chlorwert von 20,1 %. Ein daraus durch Oxidation mit Salpetersäure hergestellter schwach saurer Kationenaustauscher besitzt eine Gewichtskapazität von 5,86 mval/g und einen Wassergehalt von 48,9 %. Durch Umsetzung des vernetzten chlormethylierten Polymeren mit Kaliumthiocyanat beziehungsweise Thioharnstoff lassen sich selektive Adsorbentien für Silber und Quecksilber mit Kapazitäten von 6,42 mval/g herstellen.

Beispiel 4:

Im gleichen Reaktionsgefäß, wie in den Beispielen 1 bis 3, werden 100 ml 83 %ige Schwefelsäure vorgelegt und 27 g perlformiges Polystyrol (0,4 bis 1,2 mm) verrührt. 75 ml Monochlordimethyläther und 8 ml Dichloräthan gemischt, werden über einen Zeitraum von ca. 1/2 Stunde dosiert und 1 bis 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktion wird über 6 Stunden bei 40 °C ausgeführt. Nach Abtrennung vom Reaktionsgemisch wird mit Methanol gewaschen. Das Endprodukt ist unlöslich, besitzt einen Quellgrad von 310 ml/100 g in Toluol und einen Chlorwert von 13,85 %. Das Chlor läßt sich vollständig durch Amine substituieren.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur gleichzeitigen Vernetzung und Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren, insbesondere Polymere und Kopolymere auf Basis Styrol, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere in Schwefelsäure, die gegebenenfalls Eisenverbindungen als Cokatalysator enthält, suspendiert wird, Monochlordimethyläther in Mengen größer 1 Mol pro Mol Polymeres, gegebenenfalls mit einem Inertmittel gemischt, zugesetzt wird und die Reaktion nach einer Einquellphase von 0,5 bis 3 Stunden bei konstanter Temperaturführung oder bei stufenweiser beziehungsweise kontinuierlicher Aufheizung im Bereich von 20 bis 80 °C ausgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelsäure mit einer Konzentration größer 80 % und in mindestens solcher Menge eingesetzt wird, daß eine gute Rührfähigkeit des Polymerisates in ihr gewährleistet ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Inertmittel für den Monochlordimethyläther den Polyvinylaromaten quellende oder nichtquellende, gegen Schwefelsäure beständige organische Stoffe eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Cokatalysatoren zur Schwefelsäure die Eisenverbindungen Eisenchlorid, Eisensulfat, Eisenoxid sowie deren Gemische in fester oder gelöster Form zugesetzt werden.