



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

160 395

Int.Cl.³

3(51) C 08 F 8/24

IT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 08 F/ 1968 31

(22) 06.01.77

(45) 27.07.83

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, BITTERFELD;DD;
BACHMANN, REINHARD,DR. DIPL.-CHEM.;SEMSCH, OTTO,DIPL.-CHEM.;
SIEKIERA, KARL-HEINZ,DIPL.-ING.;WILHELM, HORST,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
SCHULZE, SIEGFRIED;FICHTE, WOLFGANG;WINDT, LOTHAR;DD;
siehe (72)
VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, PATENTABTEILUNG, 4400 BITTERFELD

VERFAHREN ZUR CHLORMETHYLIERUNG VON STYREN-DIVINYLBENZEN-COPOLYMERISATEN

7) Zur Herstellung von Anionenaustauschern werden Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate mit Monochlordimethylether chlormethyliert und dann aminiert. Die Erfindung betrifft nur die Herstellung des Chlormethylats. Dabei wird das Copolymerisat in Monochlordimethylether auf bis 50°C erwärmt und Zinntetrachlorid als Katalysator so rasch dazugegeben, daß die Temperatur im Reaktor pro Minute etwa 1°C steigt und erfindungsgemäß die dabei entstehenden Dämpfe destillativ abtrennt. Man erreicht damit beim Chlormethylat bei vermindertem Katalysatoreinsatz eine Erhöhung des Chlorwertes, was zu einer höheren Kapazität des daraus hergestellten Anionenaustauschers führt, wobei die technische Stabilität sich nicht verschlechtert.

196831

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 2. 2. 1983

1867

WP C08F/196831

Verfahren zur Chlormethylierung von
Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einführung von Chlormethylgruppen in Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate. Derartige chlormethylierte Copolymerisate dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Anionenaustauscherharzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um Anionenaustauscher herzustellen, wird zunächst ein Gemisch aus Styren und Divinylbenzen polymerisiert. Das so gewonnene Copolymerisat wird dann mit Monochlordimethyläther chlormethyliert, das erhaltene Chlormethylat mit Aminen zur Reaktion gebracht. Die Amine setzen sich dabei in dem makromolekularen Gerüst an die Stelle der Chloratome und bilden die austauschaktiven Gruppen. Damit eine möglichst hohe Austauschkapazität erreicht wird, müssen möglichst viele Amingruppen vorhanden sein. Das erfordert wiederum eine möglichst große Anzahl Chlormethylgruppen, das heißt der Chlorwert des Chlormethylats muß möglichst hoch liegen.

Die Chlormethylierung des Copolymerisats mit Monochlordimethyläther wird in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren durchgeführt, wie zum Beispiel FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 oder H_2SO_4 . Dabei wird neben dem chlormethylierten Copolymerisat auch Methanol gebildet, das mit überschüssigem Monochlordimethyläther zu Methylal und Chlorwasserstoff umgesetzt wird. Als Katalysator wird in der DD-PS 24439 Zinn-tetrachlorid vorgeschlagen, das sich in der Praxis auch gut bewährt hat und das vor allem ein Endprodukt mit hoher mechanischer Festigkeit liefert.

Bei dem Chlormethylierungsprozeß spielen die Temperaturführung und das Temperaturniveau eine Rolle, außerdem wird die Reaktion durch die Katalysatorkonzentration und die Art und Weise der Zugabe des Katalysators beeinflusst.

Die bisher bekannten Verfahren arbeiten mit relativ großen Katalysatorkonzentrationen in einem Temperaturbereich von 50 bis 70 °C (DE-AS 1248300).

Nachteilig ist, daß bei höheren Temperaturen eine Nachvernetzung der eingesetzten Copolymerisate eintritt und damit das gewünschte Qualitätsniveau bezüglich mechanischer Festigkeit und hoher Chlorwerte (für hohe Austauschkapazität nach Umsatz mit Aminen) nicht erreicht wird. Ein weiterer Nachteil ist die große Menge eingesetzten Katalysators.

Man hat versucht, die Vernetzungsreaktion auszuschalten durch Regulierung der Chlormethylierungstemperatur mittels modifizierter Katalysatorzugabe (DE-PS 1151124 und DE-PS 1153906). Nachteilig ist auch hier der große Katalysatoraufwand mit verschlechterter mechanischer Festigkeit der Anionenaustauscher. Analog ist die zügige Zugabe des Katalysators bei erhöhter Temperatur aus der DE-AS 1058737 und die portionsweise Zugabe bei erhöhter Temperatur aus der DE-AS 1068019 zu beurteilen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung bestand daher darin, die Chlormethylierung so durchzuführen, daß gegenüber den bisherigen Verfahren mit geringstmöglicher Katalysatorkonzentration an Zinntetrachlorid ein möglichst hoher Chlorwert und damit eine hohe Austauschkapazität der Anionenaustauscher erreicht wird, verbunden mit sehr guten mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Anionenaustauscher.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht, wenn man ein kleinteiliges Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit Monochlordimethyläther unter Zugabe von Zinntetrachlorid so chlormethyliert, daß das Copolymerisat in Monochlordimethyläther gegeben wird, dieser Mischung bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C Zinntetrachlorid kontinuierlich oder portionsweise so zugesetzt wird, daß die Temperatur im Reaktor pro Minute etwa 1 °C ansteigt und erfindungsgemäß die Reaktion unter destillativer Abtrennung der bei der sich einstellenden Temperatur siedenden Reaktionsprodukte und Reaktanten durchgeführt wird.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß durch das Abdestillieren der sich bildenden niedrigsiedenden Verbindungen eine Erhöhung des Chlorwertes des entstehenden chlormethylierten Copolymerisates erreicht wird ohne schädliche Nachvernetzung und damit Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Anionenaustauschers.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es möglich, die Katalysatormenge entscheidend zu senken, da durch die laufende Entfernung des durch Nebenreaktionen u. a. entstehenden Methylals die Konzentration des Katalysators mit fortlaufender Reaktion ansteigt, ohne daß der Monochlordimethyläther durch die Nebenprodukte verdünnt wird. Auf diesen Effekt ist neben den hohen Chlorwerten der erzeugten Chlormethylate auch deren gute mechanische Stabilität zurückzuführen.

Das erfindungsgemäß gewonnene Destillat kann für die Herstellung von Monochlordimethyläther wieder verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

100 kg Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat mit 4 % Divinylbenzen vernetzt werden mit 400 l Monochlordimethyläther chlormethyliert. Unter Rühren werden 10 kg Zinntetrachlorid bei 40 °C so zugegeben, daß die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 59 °C ansteigt. Ab beginnender Katalysatorzugabe werden die entstehenden niedrigsiedenden Bestandteile der Reaktionsmischung abdestilliert. Das Chlormethylat wies einen Chlorwert von 21,5 % auf. Die mechanischen Eigenschaften (Anteil ganzer Kugeln) waren mit 98 % sehr gut.

Bei den bisherigen Verfahren läßt sich dieser Chlorwert nur mit einer Zinntetrachloridmenge von 35 kg erreichen, wobei die mechanischen Eigenschaften schlechter sind (70 % ganze Kugeln).

196831

- 5 -

1867

WP C08F/196831

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Chlormethylierung von kleinteiligen Styren-Divinylobenzen-Copolymerisaten mit Monochlordimethyläther unter portionsweiser Zugabe von Zinntetrachlorid bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C unter Zunahme der Reaktionstemperatur von etwa 1 °C pro Minute, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktion unter destillativer Abtrennung der bei der sich einstellenden Temperatur siedenden Reaktionsprodukte und Reaktanten durchgeführt wird.