

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 921437 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentsökan - Patent application **921437**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 2/18
C08F257/02
C08F259/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.04.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.04.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.10.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

02.04.1991 US 679465

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Strom, Robert M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Harris, William Ira, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Dorta, Antonio, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •Westphal, Natalie Noel, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •Gaidos, Robert Eric, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä tasakokoisten ioninvaihtohartsihiukkasten valmistamiseksi
Förfarande för framställning av jämnstora jonbyteshartspartiklar

Menetelmä tasakokoisten ioninvaihtohartsihiukkasten valmistamiseksi

5 Tämä keksintö koskee ioninvaihtohartseja ja erityisesti menetelmää parannettujen ioninvaihtohartsien valmistamiseksi funktionalisoimalla kooltaan epäyhtenäiset kopolymerihelmet osittain käyttämällä funktionaalisia ioninvaihtoryhmiä.

10 Ioninvaihtohartseja käytetään laajasti erilaisten aineiden puhdistamiseen. Tällaisia hartseja käytetään vedenkäsittelyssä ja -puhdistuksessa, elintarvikkeiden valmistuksessa, lääkkeiden valmistuksessa, kemikaalien valmistuksessa, metallien erottamisessa jne., kuten kuvaavat yleisesti Wheaton et al. teoksessa Ion Exchange, Kirk
15 Othmers's Ency. Chem. Tech. 11, 2. p., 1966, s. 871 - 899.

Yleisesti esitettyinä ioninvaihtohartsit käsittävät lukuisia polymeerimatrikseja, jotka ovat tyypillisesti pallomaisten helmien muodossa, joita muodostetaan yleensä alalla tunnetuin suspensiopolymerointimenetelmin. Polymeerimatriksissa on lukuisia siihen liitettyjä funktionaalisia ryhmiä, joilla on kyky pidättää jonkin kemiallisen spesieksen ioneja tai molekyyliä joutuessaan kosketukseen tällaista spesiestä sisältävän nesteen kanssa.

25 Suspensiopolymerointimenetelmän luonne on sellainen, että tuloksena olevien kopolymerihelmien hiukkaskoko vaihtelee. ts. helmet noudattavat kokonaisuutena tarkasteltuna jotakin hiukkaskokojakautumaa. Tämä jakautuma säilyy, ja useimmiten levenee, kun kopolymerihelmet funktionalisoidaan olennaisilta osiltaan ioninvaihtoryhmillä.
30 Monilla nykyisin käytettävillä ioninvaihtohartseilla on leveä hiukkaskokojakautuma.

Teollisuuden kannalta erityisen kiintoisia ovat kuitenkin ioninvaihtohartsit, joilla on suhteellinen yhtenäinen hiukkaskoko. Nämä hartsit ovat toivottavia siksi,
35 että niillä on yleensä parempi toimintakyky kaupallisissa

ioninvaihtoprosesseissa. Pienten hartsihiukkasten ollessa kyseessä pidätettävän spesieksen diffuusiomatka hiukkaseen on esimerkiksi lyhyempi, mikä johtaa parantuneeseen vaihtokinetiikkaan verrattuna verrattuna suurempiin hartsihiukkasiin. Pienillä hartsihiukkasilla on kuitenkin yleensä taipumus suurentaa painehäviötä hartsikerroksessa, mikä rajoittaa käsiteltävissä olevien nesteiden määrää. Kohtalaisen tasakokoiset hartsihelmet mahdollistavat yleensä pienempien, vaihtokinetiikaltaan toivottavien hiukkasten käytön, koska läsnä on pienempiä tai hyvin pieniä määriä hyvin pieniä hartsihiukkasia, jotka edistäisivät hyväksyttävää suurempien painehäviöiden kehittymistä. Tasakokoisilla ioninvaihtohartseilla on yleensä myös parempi vaihtokinetiikka kuin epäyhtenäisillä hartseilla. Parempi vaihtokinetiikka johtuu hartsiin pidätettävän kemiallisen spesieksen suhteellisen lyhyestä, yhtenäisestä diffuusiomatkasta. Termi " yhtenäinen diffuusiomatka" tarkoittaa yleisesti sitä, että helmen säde on suurin piirtein sama kussakin hartsihiukkasessa.

Erilaisten aineiden kromatografisia erotuksia voidaan tehdä käyttämällä ioninvaihtohartseja stationaarisisena faasina. Tällaisissa menetelmissä käytetään anionin- tai kationinvaihtohartseja esimerkiksi erotusten tekemiseen orgaanisten yhdisteiden seoksille. Kaupallisesti erityisen tärkeä on fruktoosin erotus glukoosista ja oligosakkariideista valmistettaessa runsaasti fruktoosia sisältäviä siirappeja. Tässä menetelmässä johdetaan nestemäisiä glukoosin ja fruktoosin seoksia yhden tai useamman vahvaa, tyypillisimmin kalsiummuodossa olevaa kationinvaihtohartsia sisältävän pylvään läpi. Fruktoosin kulku pylvään läpi on hitaampaa kuin glukoosin, niin että on saatavissa erilliset tuotevirrat, jotka sisältävät suurina osuuksina fruktoosia ja vastaavasti glukoosia.

Kooltaan yhtenäiset hartsihiukkaset ovat edullisia kromatografisten erotusten kannalta terävän erottumisen

aikaansaamiseksi ja yhtenäisen virtauksen ylläpitämiseksi kromatografiapylvään läpi. Näitä etuja käsitellään US-patenttijulkaisuissa 3 928 193 ja 4 543 261.

5 Teollisuudessa on kehitetty menetelmiä kooltaan suurin piirtein yhtenäisten ioninvaihtohartsien valmistamiseksi. Tällaisissa menetelmissä pyritään valmistamaan suhteellisen tasakokoisia monomeeripisaroi-
10 ta, jotka polymeroidaan sen jälkeen, niin että saadaan kopolymerihelmiä, joilla on kapea hiukkaskokojakautuma. Tuloksena olevalla ioninvaihtohartsilla on funktionalisoinnin jälkeen samanlainen, kapea hiukkaskokojakautuma. Esimerkkejä mainitunlaisista menetelmistä esitetään US-patenttijulkaisuissa 4 444 961, 4 427 794 ja 4 487 898. Nämä menetelmät
15 ovat yleensä sangen monimutkaisia ja vaativat suuria pääomia tarvittavien käsittelylaitteistojen hankintaan.

Siksi tarvitaan suhteellisen yksinkertaista menetelmää, jolla pystytään muuttamaan kooltaan epäyhtenäiset kopolymerihelmet ioninvaihtohartseiksi, joilla on suhteellisen kapea hiukkaskokojakautuma. Tällaisella menetelmällä voitaisiin tuottaa hartseja, joilla on edellä käsitel-
20 tellyt parannetut toimintaominaisuudet, tarvitsematta monimutkaisia ja kalliita, tekniikan tasoa vastaavissa menetelmissä käytettäviä laitteita.

Edellä mainitut päämäärät ja edut saavutetaan menetelmällä parannettujen ioninvaihtohartsien valmistamiseksi lukuisista silloitetuista kopolymerihelmistä, jotka ovat
25 hiukkaskooltaan epäyhtenäisiä. Tässä menetelmässä saate- taan kopolymerihelmet kosketukseen funktionalisointiaineen kanssa, niin että kopolymerihelmille siirtyy kor-
30 vausreaktiossa ioninvaihtoryhmiä. Kontaktia jatketaan, kunnes saadaan osittain funktionalisoitu ioninvaihtohartsi, jonka hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä pienentynyt standardipoikkeama verrattuna hiukkaskokojakautuman standardipoikkeamaan, joka saadaan aikaan funk-
35 tionalisoimalla kopolymerihelmet suurin piirtein täydellisesti ioninvaihtoryhmillä.

Kuvio 1 on mikroskooppivalokuva esimerkissä 1 käsiteltävistä hyvin kevyesti sulfonoiduista kopolymerihelmistä.

5 Kuvio 2 on mikroskooppivalokuva esimerkin 1 mukaisesti valmistetuista osittain sulfonoiduista hartsihelmistä.

10 Kuvio 3 on käyrästä, joka esittää reagoimattomien kopolymerihelmien ja niistä esimerkin 1 mukaisesti valmistettujen osittain sulfonoitujen ionivaihtohartsihiukkaskasnäytteiden hiukkaskokojakautumia.

Kuvio 4 on käyrä, joka esittää standardipoikkeaman muuttumista ajan funktiona esimerkin 1 mukaisesti valmistettujen osittain sulfonoitujen ioninvaihtohartsihiukkaskasnäytteiden yhteydessä.

15 Kuvio 5 on käyrästä, joka esittää reagoimattomien kopolymerihelmien ja niistä esimerkin 2 mukaisesti valmistettujen osittain sulfonoitujen ionivaihtohartsihiukkaskasnäytteiden hiukkaskokojakautumia.

20 Kuvio 6 on mikroskooppivalokuva esimerkin 4 mukaisesti valmistetuista osittain sulfonoiduista hartsihelmistä.

Tämä keksintö on menetelmä suurin piirtein funktionalisoimattomien, kooltaan epäyhtenäisten kopolymerihelmien muuttamiseksi osittain funktionalisoiduiksi ioninvaihtohartseiksi, jotka ovat suhteellisen tasakokoisia verrattuna hartsiin, joka saadaan funktionalisoimalla kopolymerihelmet suurin piirtein täydellisesti. Termi "epäyhtenäinen" tarkoittaa tässä käytettynä sitä, että kopolymerihelmien tai hartsihiukkasten läpimitta on vaihteleva ja noudattaa siten esimerkiksi tässä kuvioissa 3 ja 5 valaistua kokojakautumaa. Hiukkaskokojakautumia kuvaa yksityiskohtaisesti T. Allen teoksessa Particle Size Measurement, 3. p., Chapman & Hall 1981, s. 122 - 159. Ioninvaihtohartsien kohdalla tällaiset hiukkaskokojakautumat ovat harvoin luonteeltaan symmetrisiä ja ovat tyypillisemmin

25

30

35

vinossa suurempien tai pienempien hiukkaskokojen suuntaan, kuten esittää esimerkiksi Allen artikkelinsa sivulla 132 kuvioissa 4 - 9. Tällaisia jakautumia voidaan kuitenkin luonnehtia leveiksi tai kapeiksi viittaamalla kyseiseen

5 hiukkaskokojakautumaan liittyvään standardipoikkeamaan.

Tässä käytettynä termi "käytettävissä oleva kohta" tarkoittaa kopolymerihelmellä olevaa kohtaa, jolla on kyky reagoida funktionalisointiaineiden kanssa, niin että muodostuu ioninvaihtoryhmä. Termi "kavennettu hiukkaskoko-

10 jakautuma" tarkoittaa kooltaan epäyhtenäisten kopolymerihelmien muuttamista osittain funktionalisoiduiksi ioninvaihtohartseiksi, joiden hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä pienennetty standardipoikkeama verrattuna standardipoikkeamaan, joka liittyy hiukkaskokojakautumaan,

15 joka saadaan aikaan funktionalisoimalla kopolymerihelmet suurin piirtein täydellisesti.

Hartseja, joilla on kavennettu hiukkaskokojakautuma, saadaan funktionalisoimalla osittain kopolymerihelmet, jotka ovat kooltaan epäyhtenäisiä. Osittainen funktionalisointi saadaan edullisesti aikaan saattamalla kopolymerihelmet kosketukseen funktionalisointiaineiden kanssa sellaisissa olosuhteissa, että kyseinen funktionalisointireaktio etenee nopeudella, joka on suurempi kuin funktionalisointiaineiden diffundoitumisnopeus kopolymerihelmiin. Tällaisten aineiden diffuusionopeus on toisin sanoen reaktion rajanopeus. Kun aineet diffundoituvat helmeen, ne reagoivat helpommin käytettävissä olevien kohtien kanssa, jotka sijaitsevat helmen ulkopinnan lähellä, ennen diffundoitumistaan syvemmälle helmeen.

20

25

On tunnettua, että mikrohuokoisen eli geelityyppisen kopolymerihelmen sulfonointi etenee vaippaetenemismekanismilla, jossa sulfonihapporyhmät osallistuvat korvausreaktioon pääosin jatkuvassa vaipassa, joka on keskellä olevan funktionalisoitumattoman kopolymeriytimen ympärillä. Tätä vaippaetenemismekanismia käsittelevät G. Schmuck-

30

35

ler et al. teoksessa Ion Exchange and Solvent Extraction, vol. 7, Marcel Dekker, Inc. 1974, luku 1, s. 1 - 27. Sulfonoinnin edetessä vaipan paksuus kasvaa, kunnes kopolymerihelmi on kokonaan sulfonoitunut.

5 Haluumatta sitoutua otaksutaan, että osittain funktionalisoiduilla hartseilla on kaventunut hiukkaskokojakautuma sen ansiosta, että epäyhtenäiset kopolymerihiukkaset funktionalisoituvat vaihtelevanasteisesti ioninvaihtoryhmillä. Vaikka funktionalisoituneen vaipan paksuus on
10 suurin piirtein sama funktionalisointireaktion määrättyssä pisteessä riippumatta kunkin helmen läpimitasta, pienissä helmissä funktionalisoituu suurempi osa käytettävissä olevista kohdista verrattuna suurempiin helmiin. Tätä ajatusta voidaan valaista viittamalla kuvioon 2. Hiukkasen vaalea osa edustaa sulfonoitua ulompaa vaippaa, kun taas tumma, keskellä oleva ydin on funktionalisoitumatonta kopolymeriä. Kuten kuviosta 2 on nähtävissä, pienestä kopolymerihelmestä sulfonoituu suurempi osuus kuin suuresta helmestä. Ioninvaihtoryhmien, kuten sulfonhapporyhmien, tulo korvausreaktiossa kopolymerihelmille aiheuttaa helmien turpoamisen moolimassan kasvun ja liuottimien, kuten veden, imeytymisen vuoksi. Niinpä pienet helmet turpoavat huomattavasti enemmän kuin suuremmat helmet, jotka funktionalisoituvat pienemmässä määrin. Tämä osittainen funktionalisointi ja vastaava ero turpoamisessa johtaa tuloksena olevan hartsin kaventuneeseen hiukkaskokojakautumaan.

 Kaventuneen hiukkaskokojakautuman aikaansaannin kannalta on tärkeää, että funktionalisointireaktion annetaan edetä johonkin suurin piirtein täydellisen funktionalisoinnin saavuttamista edeltävään pisteeseen. Tulisi kuitenkin ymmärtää, että optimaalinen funktionalisointiaste riippuu lukuisista tekijöistä, kuten tuloksena olevan hartsin kulloisestakin käyttötarkoituksesta, käytettävien monomeerien tyypeistä, käytettävän silloittavan monomeerin
35 määrästä ja kopolymerihelmien alkuperäisestä kokojakautu-

masta. Siten optimaalinen funktionalisointiaste täytyy määrittää enemmän tai vähemmän empiirisesti.

Osittain funktionalisoidun hartsin hiukkaskokojakautuma kapenee funktionalisoinnin edetessä, ts. osittain funktionalisoitujen helmien jakautumaan liittyvä standardipoikkeama on useimmiten aluksi pienempi kuin reagoimattomien kopolymeerihielmien jakautumaan liittyvä standardipoikkeama. Osittain funktionalisoitujen hartsihiukkasten standardipoikkeama saavuttaa ajan mittaan minimiarvon ja alkaa sitten kasvaa, kuten osoittaa kuvio 4 ja kuvataan jäljempänä esimerkissä 1. Tämän keksinnön edut saavutetaan antamalla funktionalisointireaktion edetä sellaiseen pisteeseen, että siten saadun osittain funktionalisoidun hartsin hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä standardipoikkeama, joka on pienempi kuin standardipoikkeama, joka liittyy jakautumaan, joka saadaan aikaan funktionalisoimalla kopolymeerihielmet suurin piirtein täydellisesti. Edullisissa suoritustavoissa tuloksena olevan osittain funktionalisoidun hartsin hiukkaskokojakautuman standardipoikkeama poikkeaa edullisesti korkeintaan $\pm 20\%$ ja edullisemmin korkeintaan $\pm 10\%$ kyseisten kopolymeerihielmien yhteydessä saavutettavasta minimiarvosta.

Kopolymeerihelmi- tai hartsihiukkasnäytteen kokojakautuman standardipoikkeama voidaan määrittää käyttämällä mitä tahansa kaupallisesti saatavissa olevaa laitetta, joka on suunniteltu erillisistä hiukkasista koostuvan näytteen hiukkaskokojakautuman määrittämiseen. Yksi esimerkki tällaisesta laitteesta on HIAC Criterion Model PC-320 Particle Size Analyzer, jota myy The Pacific Scientific Company. Esimerkissä 1 kuvataan yhtä kätevää menetelmää tämän mittauksen tekemiseksi käyttämällä mainittua laitetta.

Kopolymeerihielmien valmistukseen käytetty menetelmä ei ole ratkaiseva tämän keksinnön etujen toteuttamiselle. Niinpä kopolymeerihielmet voidaan valmistaa millä tahansa

alalla tunnetulla menetelmällä. Tällaisiin menetelmiin kuuluu esimerkiksi yksivaiheinen suspensiopolymerointimenetelmä, jota kuvaa F. Helfferich teoksessa Ion-Exchange, MacGraw-Hill 1962, s. 35 - 36 ja jossa veteen sekoittumaton monomeerifaasi suspensiopolymeroidaan jatkuvassa vesifaasissa, jolloin saadaan pallomaisia kopolymerihelmiä.

Kopolymerimatriksin valmistamiseen soveltuu myös monivaiheinen tai ympäysvaiheen sisältävä suspensiopolymerointimenetelmä. Monivaiheisessa polymeroinnissa lisätään monomeerit kahtena tai useampana annoksena. Kutakin annosta seuraa sen sisältämien monomeerien polymerointi olennaisilta osiltaan ennen seuraavan annoksen lisäämistä. Ympäyspolymerointeja samoin kuin jatkuvia tai puolijatkuvia vaiheittaisia polymerointeja kuvataan US-patenttijulkaisuissa 4 419 245 ja 4 564 644.

Kopolymerihelmien valmistukseen soveltuvia monomeereja ovat additiomekanismilla polymeroitavissa olevat etyleenisesti tyydyttymättömät yhdisteet. Tyypillisesti polymeroidaan suurempi määrä vähintään yhtä monovinylideeniyhdistettä pienemmän määrän kanssa additiomekanismilla polymeroitavissa olevaa polyvinylideeniyhdistettä, joka toimii silloittavana monomeerina. Tällaiset monomeerit ovat alalla tunnettuja, ja asian valaisemiseksi viitataan teokseen Polymer Processes, toim. Calvin E. Schildknecht, Interscience Publisher, Inc. New York 1956, luku III.

Schildknechtin teoksen sivuilla 78 - 81 olevassa taulukossa luetellaan joukko monomeereja, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhteydessä. Mainitutlaisista monomeereista ovat erityisen kiintoisia tässä yhteydessä aromaattisten monovinylideeniyhdisteiden kaltaiset veteen liukenemattomat monomeerit, kuten styreeni, vinyylinaftaleeni, alkyleenisubstituoidut styreenit (erityisesti monoalkyleenisubstituoidut styreenit, kuten vinyylitolueeni ja etyylinvinyylibentseeni) ja halogeenisubstituoidut styreenit, kuten bromi- tai klooristyyreeni ja vinyylibentsyy-

likloridi; aromaattiset polyvinylideeniyhdisteet, kuten divinyylibentseeni, divinyylitolueeni, divinyyliksyleeni, divinyylinaftaleeni, trivinyylibentseeni ja divinyylidifenyylieetteri; sekä α, β -tyydyttymättömät karboksyylihapot ja niiden esterit, kuten metyyylimetakrylaatti, etyyliakrylaatti, erilaiset alkyleenidiakrylaatit ja alkyleenidimetakrylaatit; ja yhden tai useamman mainitun monomeerin seokset. Näistä yhdisteistä edullisia monomeereja ovat aromaattiset monovinylideeniyhdisteet, erityisesti styreeni, vinyylibentsyylikloridi tai vinyylitolueeni; aromaattiset polyvinylideeniyhdisteet, erityisesti divinyylibentseeni; ja α, β -tyydyttymättömien karboksyylihappojen esterit, erityisesti akryylihapo, metyyylimetakrylaatti tai niiden seokset. Akryylinitriili on myös edullinen monomeeri.

Kopolymerihelmiä valmistetaan monomeeriseoksista, jotka sisältävät 88 - 99,5 paino-%, edullisesti 90 - 98,5 paino-% ja edullisemmin 92 - 98 paino-% seoksessa olevien monomeerien määrästä vähintään yhtä monovinylideenimonomeeria loppuosan monomeereista ollessa silloittavaa monomeeria. Tällaiset monomeeriseokset sisältävät tyypillisesti alalla tunnettuja vapaaradikaalipolymerointi-iniitiaattoreita, kuten atsoyhdisteitä, kuten atsobis(isobutyronitriiliä); tai peroksiyhdisteitä, kuten bentsoyyliperoksidia, t-butyyliperoktoaattia, t-butyyliperbentsoaattia tai isopropyyliperkarbonaattia.

Monomeerifaasiin voidaan sisällyttää myös polymerointiolosuhteissa suurin piirtein inerttiä laimennusainetta makrohuokoisten kopolymerihelmien valmistamiseksi. Termi "makrohuokoinen" on tunnettu ja tarkoittaa yleisesti hartseja, jotka on valmistettu kopolymerihelmistä, joissa on tiiviisti pakkautuneista polymeeriketjuista koostuvia alueita, joilla huokoisuus on molekyylikokoa ja joita erottavat kopolymerittömät tyhjät tilat, joita kutsutaan usein mesohuokosiksi (5 - 20 nm) ja makrohuokosiksi

(> 20 nm). Mikrohuokoisten eli geelityyppisten hartsien huokokset ovat sen sijaan yleensä molekyylikokoa (yleensä pienempiä kuin noin 5 nm), ja niitä valmistetaan monomeeriseoksista, joissa ei käytetä inerttiä laimennusainetta.

5 Makrohuukoisia ja geelihartseja kuvataan tarkemmin US-patenttijulkaisuissa 4 224 415 ja 4 382 124.

Soveltuvia inerttejä laimennusaineita ovat sellaiset, jotka liuottavat monomeeriseoksen mutta eivät tuloksena olevaa kopolymeeriä. Siten inertin laimennusaineen käyttö johtaa kopolymeerifaasin erottumiseen monomeerifaasista polymeroinnin aikana. Inertit liuottimet ovat yleensä orgaanisia yhdisteitä, joiden kiehumispiste on korkeampi kuin noin 60 °C ja joihin kuuluvat esimerkiksi aromaattiset hiilivedyt, alifaattiset hiilivedyt, alkoholit ja

10 halogenoidut hiilivedyt. Makrohuokoisten kopolymerihelmien valmistus on alalla tunnettua. Tämän keksinnön edut saavutetaan joko makrohuukoilla tai geelikopolymerihelmillä.

Sekä makrohuokoisten että geelikopolymerihelmien yhteydessä osittainen funktionalisointi johtaa edullisesti korvautumiseen ioninvaihtoryhmillä jatkuvassa vaipassa, joka sijaitsee keskellä olevan, suurin piirtein funktionalisoimattoman kopolymeriytimen ympärillä, kuten edellä kuvattiin. Suuremman huokoisuusasteen vuoksi makrohuukoilla kopolymerihelmillä ei kaikissa tapauksissa välttämättä saavuteta ioninvaihtoryhmien terävää jakautumista ytimen ja vaipan välillä. Tietyissä reaktio-olosuhteissa on myös mahdollista pienentää reaktionopeutta sillä tavalla, että funktionalisointianeet diffundoituvat helpommin

25 helmeen ennen reaktiota. Keksinnön edut saavutetaan joka tapauksessa osittain funktionalisoiduilla hartseilla, joissa korvautuminen ei ole tapahtunut ankaran ydin-vaipajakautuman mukaisesti samankaltaisen turpoamiseroituksen vuoksi.

35 Kopolymerihelmien valmistukseen käytettävien monomeerien tyyppi ja määrä vaikuttavat siihen, miten paljon

helmet turpoavat osittaisessa funktionalisoinnissa. Kyseessä olevan kopolymerin turpoamista funktionalisoinnin jälkeen voidaan karakterisoida turvotettavuussuhteella, josta käytetään tässä merkintää β . Turvotettavuussuhde on

5 kopolymerin funktionalisoinnissa tapahtuvan tilavuusmuutoksen mitta. Tämä parametri määritellään kaavalla

$$\beta = V_r/V_p$$

jossa

10 V_r on ioninvaihtoryhmillä suurin piirtein täydellisesti funktionalisoidun ja liuottimella, tyypillisesti vedellä, turvotetun kopolymerihelmen tilavuus;

V_p on reagoimattoman kopolymerihelmen tilavuus.

Yleisesti esitettynä kopolymeereille, joilla on

15 suuri β , tapahtuu suurempi tilavuusmuutos osittaisen funktionalisoinnin yhteydessä verrattuna kopolymerihelmiin, joiden β on pienempi. Tässä yhteydessä käytettävien kopolymerihelmien β on mielellään 1,5 - 10, edullisesti 2 - 8, edullisemmin 2,5 - 6 ja edullisimmin 3 - 5. Arvon 1,5 alapuolella turpoamisero on suhteellisen pieni ja tulok-

20 sena olevan osittain funktionalisoidun hartsin kokojakautuman kapeneminen ei ole yhtä merkittävää. Arvon 10 ylittävä β johtaa yleensä hartseihin, joiden fysikaalinen lujuus on heikentynyt. Tässä yhteydessä β määritetään käyttämällä vettä turvottavana liuottimena.

25

Käytettävien kopolymerihelmien tilavuuskeskimääräinen hiukkasläpimitta on edullisesti 100 - 1 600 μm , edullisemmin 200 - 1 200 μm ja edullisimmin 250 - 700 μm . Tilavuuskeskimääräinen läpimitta voidaan määrittää edellä

30 mainitulla HIAC Criterion Model PC-320 Particle Size Analyzer -laitteella.

Reagoimattomilla, epäyhtenäisillä kopolymerihelmillä voi olla suhteellisen leveä tai kapea hiukkaskokojakautuma, ja ne voivat silti hyötyä tästä keksinnöstä. Ko-

35 polymerihelmillä, joilla on leveä hiukkaskokojakautuma,

on kuitenkin taipumus merkittävämpään parantumiseen kaventuneen hiukkaskokojakautuman suhteen. Epäyhtenäisellä tarkoitetaan, että reagoimattomien helmien varianssikerroin on vähintään 0,01, edullisesti vähintään 0,10, edullisemmin vähintään 0,20 ja edullisimmin vähintään 0,50.

Kopolymerihelmet voidaan muuttaa ioninvaihtohartsiksi millä tahansa menetelmällä, joka johtaa kopolymerihelmien osittaiseen funktionalisointiin kationinvaihtoryhmillä. Sulfonoituja kationinvaihtohartseja voidaan valmistaa kopolymerihelmistä esimerkiksi noudattamalla menetelmiä, joita kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 266 007, 2 500 149, 2 631 127, 2 664 801 ja 2 764 564, paitsi että helmet funktionalisoidaan vain osittain, kuten tässä kuvataan.

Sulfonoituja kationinvaihtohartseja valmistetaan yleensä saattamalla kopolymerihelmet kosketukseen sulfonointiaineen kanssa korotetussa lämpötilassa niin pitkäksi aikaa, että saavutetaan haluttu sulfonointiaste. Soveltuviin sulfonointiaineisiin kuuluvat väkevä rikkihappo, ts. happo, jonka rikkihappopitoisuus on yli 90 % kokonaismassasta; oleum; kloorisulfonihappo; tai rikkitrioksidi. Yksi edullinen sulfonointiaine on rikkihappo. Käytettävä väkevän rikkihapon määrä on edullisesti määrä, joka riittää saamaan aikaan riittävän sekoituksen reaktion aikana; hapon ja helmien välinen massasuhte 4,5:1 - 16:1 on yleensä riittävä. Rikkihapolla tehtävään sulfonointiin soveltuva lämpötila on 20 - 150 °C.

Lämpötila, jossa sulfonointiaine ja kopolymerihelmet pidetään, ei ole erityisen ratkaiseva, mutta alhaiset lämpötilat hidastavat sulfonoitumista ja mahdollistavat osittain sulfonoitujen hartsihiukkasten kokojakautuman kaventamisen paremman säätelyn. Siten on toivottavaa pitää lämpötila alueella 30 - 140 °C, edullisesti 40 - 120 °C ja edullisimmin 50 - 90 °C.

Kopolymerihelmien sulfonointi rikkihapolla tehdään edullisesti turvottavan aineen läsnä ollessa. Soveltuviin

turvotusaineisiin kuuluvat metyleenikloridi, etyleenikloridi ja rikkidioksidi. Turvotusaineen määrä on edullisesti sellainen, että turvotusaineen ja kopolymerihelmien massasuhte on 0,3 - 1. Kopolymerihelmiä pidetään tyypillisesti kosketuksessa turvotusaineen kanssa ennen sulfonointia riittävän pitkä aika helmien turvottamiseksi olennaisilta osiltaan, yleensä vähintään 10 min. Turvotusaineen käyttö saa yleensä aikaan tasaisemman rajapinnan kopolymerihelmen sulfonoitujen ja sulfonoimattomien osien välille verrattuna ilman mainitunlaisia turvotusaineita sulfonoituihin kopolymerihelmiin.

Sulfonoinnin jälkeen hartsi hydrolysoidaan kopolymerihelmien mahdollisen murtumisen minimoimiseksi ja muutetaan haluttaessa metallisuolaksi. Geelihartsit hydrolysoidaan edullisesti pesemällä sulfonoidut kopolymerihelmet rikkihappo-vesiliuossarjalla, jossa kukin liuos on laimeampi kuin edelliseen happopesuun käytetty rikkihappoliuos, ja lopuksi vedellä. Tunnetaan muitakin menetelmiä sulfonoitujen kopolymerihelmien hydrolysoimiseksi. Pesty hartsi voidaan sitten muuttaa halutuksi metallisuolaksi saattamalla se kosketukseen kylläisen vesiliuoksen kanssa, joka sisältää vesiliukoista metallisuolaa tai emästä, jolla on haluttu metallivastaioni. Hartsi voidaan esimerkiksi muuttaa kalsiummuotoon saattamalla se kosketukseen kalsiumkloridi- tai kalsiumhydroksidiliuoksen kanssa. Hartsi voidaan muuttaa muihin metallisuolamuotoihin vastaavalla tavalla.

Geelihartsien ollessa kyseessä sulfonointiaste voidaan määrittää ottamalla helminäyte, keskeyttämällä reaktio lisäämällä laimeampaa, ts. alle 90-painoprosenttista rikkihappoliuosta, pesemällä helmet vedellä ja tutkimalla osittain funktionalisoidut helmet mikroskoopilla. Helmillä on samankaltainen ulkonäkö kuin tässä esitetyssä kuviossa 2, jossa vaalea vaippa on sulfonoitua kopolymeriä ja tumma ydin on suurin piirtein funktionalisoimatonta kopoly-

meeriä. Läpinäkymättömien makrohuokoisten hartsien ollessa kyseessä sulfonointiaste ei ole helposti havaittavissa mikroskoopin alla. On kuitenkin mahdollista määrittää makrohuokoisten hartsien funktionalisointiaste päättelyn
 5 kautta vertaamalla niiden mitattuja kapasiteetteja, kuten kuivamassakapasiteetteja. Ioninvaihtoryhmien jakautuminen osittain funktionalisoituun makrohuokoiseen hartsiin voidaan määrittää myös tekemällä helmien poikkileikkausten röntgenkartoitus tunnetuin menetelmin. Sekä makrohuokois-
 10 ten että geelihartsien sulfonointiastetta voidaan säädellä myös käyttämällä stoikiometrista pienempiä määriä sulfonointiainetta.

Kopolymeerihelmet voidaan muuttaa anionin- tai kelaatinvaihtohartseiksi millä tahansa menetelmällä, joka
 15 johtaa kopolymeerihelmien osittaisiin funktionalisointiin mainitunlaisilla ryhmillä. Vahvasti tai heikosti emäksisiä anioninvaihtohartseja voidaan valmistaa esimerkiksi halogeenialkyloidusta kopolymeeristä tai silloitetusta polyvi-
 nyylibentsyylikloridista koostuvista helmistä noudattamal-
 20 la US-patenttijulkaisuissa 2 462 417, 2 960 480, 2 597 493, 3 311 602, 2 632 000, 2 632 001 ja 2 992 544 kuvattuja menetelmiä, paitsi että helmet funktionalisoidaan vain osittain, kuten edellä kuvataan. Kelaatinvaihtoryhmiä voidaan vastaavasti liittää kopolymeerihelmiin
 25 saattamalla ne reagoimaan sellaisten yhdisteiden kuin aminopyridiinien kanssa US-patenttijulkaisuissa 4 031 038 ja 4 098 867 kuvatulla tavalla.

Yleensä on edullista kloorimetyloida kopolymeeri-
 helmet turvottamalla niitä ensin käyttämällä kloorimety-
 30 lointiainetta, kuten kloorimetyylimetyylieetteriä, ja vai-
 kuttava määrä Friedel-Crafts -katalysaattoria. Turvotetut kopolymeerihelmet kuumennetaan sitten riittävään lämpötilaan kloorimetyylimetyylieetterin saattamiseksi reagoimaan kopolymeerihelmien kanssa ja pidetään yllä tämä lämpötila,
 35 kunnes saavutetaan haluttu reagoointiaste. Heikosti tai

vahvasti emäksisiä anioninvaihtoryhmiä voidaan tuoda kloorimetyloiduille kopolymeerihelmille saattamalla helmet kosketukseen reaktio-olosuhteissa aminointiaineen, kuten sekundaarisen tai tertiaarisen amiinin, kanssa. Esimerkke-
5 jä soveltuvista aminointiaineista ovat dimetyyliamiini, dietyyliamiini, dipropyyliamiini, trimetyyliamiini, dime-
tyylietnoliamiini ja 2-pikolyyliamiinit. Tällaisissa ami-
naatioreaktioissa käytettävät olosuhteet ovat alalla tun-
nettuja.

10 Lämpötila, jossa kloorimetyloidut kopolymeerihelmet
saatetaan kosketukseen aminointiaineen kanssa, on edulli-
sesti alempi kuin tavallisesti käytettävä samanlaisista
syistä kuin edellä sulfonoitujen hartsien yhteydessä kuva-
tut. Kontaktilämpötila on edullisesti 0 - 90 °C ja edulli-
15 simmin 40 - 60 °C.

Vaikka aminointiaineiden diffuusio kopolymeerihel-
miin on nopeampaa kuin edellä käsiteltyjen sulfonointiai-
neiden, aminaatioreaktioiden reaktionopeus on yleensä suu-
rempi. Niinpä diffuusionopeus helmeen on edelleen yleensä
20 nopeutta rajoittava vaihe, ja anionin- tai kelaatinvaihto-
ryhmiä tulee kopolymeerihelmille korvaaviksi ryhmiksi
yleensä käytettävissä oleviin kohtiin, jotka ovat helpoim-
min aminointiaineen saavutettavissa diffuusion kautta.
Aminointireaktioiden kvantitatiivisen luonteen vuoksi
25 osittainen aminointi saadaan edullisesti aikaan saattamal-
la halogeenialkyloidut kopolymeerihelmet kosketukseen
stoikiometrasta pienempien aminointiainemäärien kanssa.
Reagointi stoikiometrasta pienempien aminointiainemäärien
kanssa mahdollistaa osittaisen aminoinnin hyvän säätelyn.

30 Yksi menetelmä osittaisen aminoinnin tekemiseksi on
käyttää kopolymeerihelmiä, joihin on kloorimetyloinnin
aikana liitetty kloorimetyyli-ryhmiä korvaaviksi ryhmiksi
kopolymeerillä käytettävissä oleviin kohtiin, jotka ovat
kloorimetylointiaineen helpoimmin saavutettavissa. Niinpä
35 aminoinnissa näihin kohtiin muodostuu anionin- tai kelaat-
tinvaihtoryhmiä.

Muita menetelmiä, joilla aminoidaan kopolymeerihiel-
met osittain ja jotka johtavat kaventuneeseen hiukkaskoko-
jakautumaan, ilmennee ammattimiehille tässä esitetyistä
tiedoista.

5 Muut funktionalisointireaktiot, joilla tuodaan io-
ninvaihtoryhmiä korvaaviksi ryhmiksi kopolymeerihielmimat-
riksille, ovat keksinnön ajatuksen mukaisia. Valmistetuil-
la osittain funktionalisoiduilla hartseilla on kavennettu
hiukkaskokojakautuma ja edellä kuvatut vastaavat toiminta-
10 ominaisuusedut. Hartseilla on myös lyhentynyt diffuusio-
matka kemiallisten spesiesten pidättymisen suhteen, kuten
osoitetaan jäljempänä esimerkissä 6.

Osittainen funktionalisointi johtaa hartseihin,
joilla on alentunut kapasiteetti verrattuna muuten saman-
15 laiseen hartsiin, joka on suurin piirtein täydellisesti
funktionalisoitu ioninvaihtoryhmillä. Termi "suurin piir-
tein täydellisesti funktionalisoitu" tarkoittaa hartsia,
jossa kukin kopolymeerihelmi on funktionalisoitu suurin
piirtein kokonaan säteensä koko pituudelta, ts. funktiona-
20 lisoimatonta kopolymeeriydintä ei ole käytännöllisesti
katsoen olemassa. Termi "kapasiteetti" tarkoittaa ionin-
vaihto-, adsorptio- tai kelaatinvaihtokapasiteettia tulok-
sena olevan hartsin kulloisenkin käyttötarkoituksen mu-
kaan. Osittainen funktionalisointi johtaa edullisesti
25 hartseihin, joiden kapasiteetti on 10 - 90 %, edullisesti
20 - 80 % ja edullisemmin 30 - 70 % muuten samanlaisen,
ioninvaihtoryhmillä suurin piirtein täydellisesti funktio-
nalisoidun hartsin kapasiteetista. Valmistettujen osittain
funktionalisoitujen hartsien tilavuuskeskimääräinen hiuk-
30 kasläpimitta on edullisesti 125 - 2 000, edullisemmin
200 - 1 500 ja edullisimmin 250 - 850 μm . Lisäksi hartsil-
la on kaventunut hiukkaskokojakautuma, kuten edellä kuvat-
tiin.

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu valaisemaan kek-
35 sintöä, eikä niitä pidä ymmärtää liitteenä olevien patent-

tivaatimusten suoja-alaa rajoittaviksi. Kaikki osuudet ja prosenttiosuudet on laskettu painon mukaan ja kaikki lämpötilat ovat celsiusasteina ($^{\circ}\text{C}$), ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

5 Tässä esimerkissä käytetään styreeni-divinyylibentseenikopolymeerigeelihelmiä, joilla on epäyhtenäinen hiukkaskokojakautuma. Helmet valmistettiin polymeroimalla styreeniä ja kaupallisesti saatavissa olevaa divinyylibentseeniseosta yksivaiheisella suspensiopolymerointimenetelmällä, jolloin saatiin kopolymeerigeelihelmiä, jotka sisälsivät 5,7 % divinyylibentseeniä käytettyjen monomeerien kokonaismassasta. Kaupallisesti saatavissa olevan divinyylibentseeniseoksen toimitti The Dow Chemical Company, ja se sisältää 55 % divinyylibentseeniä loppuosan ollessa
10
15 pääosin etyyli-divinyylibentseeniä.

 Kopolymeerihelmet analysoitiin edellä kuvatulla HIAC Criterion Model PC-320 Particle Size Analyzer -laitteella tilavuuskeskiverto hiukkasläpimitan, tilavuuskeskimääräisen hiukkasläpimitan ja standardipoikkeaman määrittämiseksi. Analysaattori säädettiin siten, että hiukkaset sopivat 12 kanavaan. Seuraavassa taulukossa I esitetään kuhunkin kanavaan sopiva hiukkaskoko samoin kuin siihen
20 pidättyneiden kopolymeerihelmien tilavuusprosenttinen osuus.

Taulukko 1

Esimerkissä 1 käytettyjen kopolymerihomeien kokojakautuma

5	Kanavan nro	Kokoalue (μm)	Tilavuus-%
	1	297-354	7,4
	2	354-420	16,4
	3	420-500	32,2
10	4	500-595	37,2
	5	595-707	6,2
	6	707-841	0,5
	7	841-1000	--
	8	1000-1190	--
15	9	1190-1410	--
	10	1410-1680	--
	11	1680-2000	--
	12	2000-2500	--

20

Turvottamattomassa tilassa olevien kopolymerihomeien tilavuuskeskimääräinen hiukkaskäpimitta oli 453 μm , ja niiden hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä standardipoikkeama 86,3 μm . Kuvio 1 on mikroskooppivalokuva kopolymerihomeistä 4 min kestäneen sulfonoinnin jälkeen. Vaikka helmet olivat kevyesti sulfonoituja, ts. sulfonoitua vaippaa ei ole nähtävissä helmissä, kuvio 1 osoittaa, että kopolymerihomeien käpimitta vaihteli merkittävässä määrin.

30

Analysaattori oli varustettu Hewlett-Packard HP-850 -mikrotietokoneella, joka otti vastaan tietoja analysaattorista ja laski kumulatiivisen tilavuusprosentin ja standardipoikkeaman noudattamalla seuraavaa algoritmia.

35

Algoritmi laskee ensin aritmeettisen keskiarvoläpimitan (D_i) kullekin kanavalle seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$D_i = (X_{li} + X_{ui})/2.$$

jossa X_{li} on kanavan pidättämä pienin hiukkasläpimitta ja X_{ui} kanavan pidättämä suurin hiukkasläpimitta. Sitten määritetään lukumääräfrekvenssi (dN_i) kullekin kanavalle kaavalla

$$dN_i = N_i - N_{i+1}$$

jossa N_i on kanavan pidättämien hiukkasten lukumäärä ja N_{i+1} on seuraavaksi suurimman kanavan pidättämien hiukkasten lukumäärä. Kunkin kanavan pidättämä tilavuusprosenttinen osuus V_i lasketaan sitten seuraavalla kaavalla:

$$V_i = 100 \left[\frac{D_i^3 dN_i}{\sum_{i=1}^{12} D_i^3 dN_i} \right]$$

Kunkin kanavan pidättämä kumulatiivinen tilavuusprosenttinen osuus näytteestä lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$CV_i = \sum_{i=1}^i V_i$$

Kumulatiivisten tilavuusprosenttisten osuuksien määrittämisen jälkeen lasketaan näytteelle standardipoikkeama seuraavan kaavan mukaisesti:

$$\sigma = (D_{v0.84} - D_{v0.16})/2$$

jossa $D_{v0.84}$ ja $D_{v0.16}$ ovat suurimmat hiukkasläpimitat, jotka 84 % ja vastaavasti 16 % näytteestä sisältää prosenttien

ollessa kumulatiivisia tilavuusprosentteja. Toisin sanoen hiukkasilla, jotka sisältyvät näytteen siihen osaan, jonka kumulatiivinen tilavuusprosenttinen osuus on 84 %, hiukkasläpimitta on pienempi kuin $D_{v0,84}$ jne. Sekä $D_{v0,84}$ että $D_{v0,16}$ määritetään interpoloimalla näytteelle lasketuista kumulatiivisista tilavuusprosenttiarvoista. Asian valaistamiseksi taulukossa II esitetään algortimilla saadut laskennalliset tulokset esimerkissä 1 käytettyjen kopolymeerihielmien ollessa kyseessä. Näiden kopolymeerihielmien yhteydessä $D_{v0,84}$ oli määrityksen mukaan 565,6 μm ja $D_{v0,16}$ 393,1 μm ja

12

$$\sum_{i=1}^n D_i^3 dN_i = 92972060743.$$

15 $i=1$

Taulukko II

Esimerkissä I käytettyjen kopolymerihomein HIAC-tulokset

Kanavan nro (i)	Kanavan hiukkaskokoalue		Kanavaan pidättynei- den hiuk- kasten lukumäärä N_i	Keskimää- räinen hiukkas- koko $\bar{D}_i$ (μm)	Lukumäärä- frekvenssi kanavassa dN_i	$D_i^3 dN_i$ (μm^3)	Kanavan pidättämä tilavuus- prosent- tinen osuus V_i (%)	CV _i (%)
	X_{Li} (μm)	X_{ui} (μm)						
1	297	354	1003	325,5	199	6862874469	7,4	7,4
2	354	420	804	387,0	263	15243638589	16,4	23,8
3	420	500	541	460,0	308	29979488000	32,2	56,0
4	500	595	233	547,5	211	34628591391	37,2	93,3
5	595	707	22	651,0	21	5793783471	6,2	99,5
6	707	841	1	774,0	1	463684824	0,5	100,0
7	841	1000	--	920,5	--	--	--	--
8	1000	1190	--	1095,0	--	--	--	--
9	1190	1410	--	1300,0	--	--	--	--
10	1410	1680	--	1545,0	--	--	--	--
11	1680	2000	--	1840,0	--	--	--	--
12	2000	2500	--	2250,0	--	--	--	--

Kopolymeerihelmet sulfonoitiin alalla yleisesti tunnetuin menetelmin. 100 g kopolymeerihelmiä laitettiin huoneenlämpötilassa sekoituksella varustettuun pulloon, joka sisälsi 1000 g 99-%:ista rikkihappoliuosta. Sitten
 5 lisättiin 100 g metyleenikloridia turvotusaineeksi. Kopolymeerihelmien annettiin turvota 30 min. Sen jälkeen pullo kuumennettiin suunnilleen tasaisella nopeudella noin 25 min:n aikana lämpötilaan 60 °C. Pullon sisältö pidettiin sitten tässä lämpötilassa. Otettiin näytteitä (noin
 10 10 ml) osittain sulfonoiduista kopolymeerihelmistä 10, 35, 40 ja vastaavasti 65 min:n kuluttua siitä, kun pullon lämpötila saavutti arvon 60 °C. Kuhunkin näytteeseen lisättiin heti ottamisensa jälkeen noin 20 ml 90-%:ista rikkihapon vesiliuosta reaktion pysäyttämiseksi. Kuvio 2 on
 15 mikroskooppivalokuva osittain sulfonoidusta hartsihelminäytteestä, joka on otettu ajanhetkellä 65 min.

Sen jälkeen kukin näyte hydratoitiin erikseen huuhtelemalla peräkkäin laimeilla rikkihappoliuoksilla, joista kukin oli edeltäjäänsä laimeampi. Hydratointi tehtiin
 20 laittamalla ensin noin 30 ml näytettä sintteripohjaiseen lasikolonnein. Näyte huuhdottiin ylimäärällä, ts. noin 60 ml:lla 43 % rikkihappoa sisältävää vesiliuosta, jota lisättiin kolonnein suunnilleen nopeudella 10 ml/min. Sen jälkeen näyte huuhdottiin 60 ml:lla 19 % rikkihappoa sisältävää vesiliuosta ja 60 ml:lla 5 % rikkihappoa sisältävää vesiliuosta samalla tavalla. Lopuksi hartsit huuhdottiin pH-arvoltaan neutraaleiksi deionisoidulla vedellä.

Kukin osittain sulfonoitu hartsinäyte analysoitiin hiukkaskokoanalysointorilla hiukkaskokojakautuman määrittämiseksi. Taulukossa III esitetään kunkin kopolymeerihelminäytteen tilavuuskeskiverto hiukkasläpimitta, tilavuuskeskimääräinen hiukkasläpimitta ja saadun hiukkaskokojakautuman standardipoikkeama.

Taulukko III

Hiukkaskokoanalyysi, sulfonointi lämpötilassa 60 °C

5

10

Sulfonointi- aika (min)	Tilavuus- keskiverto hiukkasläpi- mitta (μm)	Tilavuus- keskimääräi- nen hiukkas- läpimitta (μm)	Standardi- poikkeama (μm)
0	486	453	86,3
10	597	566	82,8
35	644	631	72,3
40	644	623	73,7
65	702	666	94,8

15

20

Saatuja kokojakautumia valaisee myös kuvio 3, joka esittää analysaattorin tuottamia jakautumakäyriä. Tulokset osoittavat, että 35 ja 40 min sulfonoiduista kopolymeri-helmistä saatujen osittain sulfonoitujen hartsien hiukkaskokojakautumat olivat merkittävästi kapeammat kuin hartsien, jotka saatiin sulfonoimalla samoja kopolymerihelmiä 10 tai 65 min. Vertailua varten seuraavassa taulukossa IV esitetään kuhunkin kanavaan pidähtynyt tilavuusprosentti-nen osuus ajanhetkellä 40 min otetusta osittain sulfonoi-dusta kopolymerihelminäytteestä:

Taulukko IV

Osittain sulfonoitujen kopolymeriheimien kokoja-
kautuma 40 minuutin kuluttua

5	Kanavan nro	Kokoalue (μm)	Tilavuus-%
	1	297-354	0,3
	2	354-420	0,3
	3	420-500	2,8
10	4	500-595	20,0
	5	595-707	57,6
	6	707-841	18,4
	7	841-1000	0,6
15	8	1000-1190	--
	9	1190-1410	--
	10	1410-1680	--
	11	1680-2000	--
20	12	2000-2500	--

Kaventuneen hiukkaskokojakautuman osoittaa myös kuvio 4, joka on käyrä, joka esittää näytteen standardipoikkeamaa sulfonointiajan funktiona. Kuvio 4 osoittaa, että sulfonoitumisen edetessä osittain sulfonoitujen hartsihiukkasten standardipoikkeama pieneni, kunnes se saavutti minimarvon 30 - 40 min:n kuluttua. Sen jälkeen standardipoikkeama alkoi kasvaa, kunnes se ylitti reagoimattomien kopolymeriheimien standardipoikkeaman ja jatkoi kasvuaan.

Esimerkki 2

Toistettiin olennaisilta osiltaan esimerkin 1 mukainen menettely jäljempänä esitettäviä poikkeuksia lukuun ottamatta. Sulfonointi tehtiin lämpötilassa 80 °C. Osittain sulfonoituja kopolymeriheiminäytteitä otettiin reaktiopullostasta 15, 30 ja vastaavasti 60 min:n kuluttua sulfonointilämpötilan 80 °C saavuttamisesta. Näytteiden hyd-

ratoinnin jälkeen kustakin hartsista analysoitiin tilavuuskeskivertohiukkasläpimitta, tilavuuskeskimääräinen hiukkasläpimitta ja näytteen kokojakautuman standardipoikkeama esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset esitetään taulukossa V ja analysaattorin tuottamia kokojakautumakäyriä valaistaan kuviossa 5.

Taulukko V

Hiukkaskokoanalyysi, sulfonointi lämpötilassa 80 °C

Sulfonointi-aika (min)	Tilavuuskeskivertohiukkasläpimitta (μm)	Tilavuuskeskimääräinen hiukkasläpimitta (μm)	Standardipoikkeama (μm)
0	486	453	86,3
15	650	631	90,7
30	727	676	96,8
60	734	689	130,0

Tämä esimerkki vahvistaa esimerkin 1 tulokset ja osoittaa, että korkeammat sulfonointilämpötilat johtavat hiukkaskokojakautuman kapenemisen heikompaan säätelyyn suuremman reaktionopeuden vuoksi, mikä näkyy suurempina standardipoikkeama-arvoina verrattuna esimerkin 1 arvoihin.

Esimerkki 3

Toistettiin olennaisilta osiltaan esimerkin 1 mukainen menettely, paitsi että kopolymeerihelmet olivat makrohuokoisia.

Makrohuukoiset kopolymeerihelmet valmistettiin polymeroimalla styreeniä ja kaupallisesti saatavissa olevaa divinyylibentseeniseosta käyttämällä nestemäisenä laimennusaineena iso-oktaania, jonka toimitti The Dow Chemical Company ja jonka pääkomponentti oli 2,2,4-trimetyylipentaani, yksivaiheisella suspensiopolymerointimenetelmällä,

jolloin saatiin makrohuukoisia kopolymeerihielmiä, jotka sisälsivät 6 paino-% divinyylibentseeniä käytettyjen monomeerien kokonaismäärästä. Divinyylibentseeniseoksen toimitti The Dow Chemical Company, ja se sisälsi 55 paino-% divinyylibentseeniä loppuosan ollessa pääasiassa etyyli-
 5 divinyylibentseeniä. Laimennusainetta käytetään sellainen määrä, että saadaan orgaaninen faasi, joka sisältää 42 paino-% laimennusainetta monomeerien ja laimennusaineen yhteismäärästä. Hiukkaskokoanalyysointorin kanavien koot oli-
 10 vat erilaiset kuin esimerkissä 1 käytetyt, kuten käy ilmi taulukosta VI.

Taulukko VI

Esimerkissä 3 käytettyjen makrohuukoisten kopoly-
 meerihielmien kokojakautuma

15

Kanavan nro	Kokoalue (μm)	Tilavuus-%
1	149-297	1,4
2	297-354	4,8
3	354-420	11,9
4	420-500	24,1
5	500-595	41,1
6	595-707	14,8
7	707-841	1,9
8	841-1000	0,0
9	1000-1190	0,0
10	1190-1410	0,0
11	1410-1680	0,0
12	1680-2500	0,0

20

25

30

Makrohuukoisten kopolymeerihielmien tilavuuskeskimääräinen hiukkasläpimitta oli turvottamattomassa tilassa 460 μm ja hiukkaskokojakautuman standardipoikkeama 93,8 μm .

35

Makrohuukoiset kopolymeerihielmet sulfonoitiin noudattamalla yleisesti esimerkin 1 mukaista menettelyä. Lai-

tettiin 75 g kopolymerihelmiä ja 750 g 99-%:ista rikkihappoliuosta reaktiopulloon ja sekoitettiin pullon sisältöä 30 min. Sen jälkeen pullo kuumennettiin suunnilleen tasaisella nopeudella noin 40 min:n aikana lämpötilaan 80 °C. Pullon sisältö pidettiin sitten tässä lämpötilassa. Osittain sulfonoituja kopolymerihelminäytteitä otettiin taulukossa VII esitettyjen aikojen kuluttua lämpötilan 80 °C saavuttamisesta. Näytteet hydratoitiin upottamalla ne ylimäärään 43-%:ista rikkihappoliuosta ja pestiin lopuksi pH-arvoltaan neutraaleiksi vedellä. Kaikki muut menettelyt olivat esimerkin 1 mukaisia. Taulukossa VII esitetään kunkin näytteen tilavuuskeskivertohiukkaskäpimitta, tilavuuskeskimääräinen hiukkaskäpimitta ja kokojakautuman standardipoikkeama.

15

Taulukko VII

Hiukkaskokoanalyysi, makrohuokoisten kopolymerihelmien sulfonointi

20

25

30

Sulfonointi-aika (min)	Tilavuuskeskiverto-hiukkaskoko (µm)	Tilavuuskeskimääräinen hiukkaskoko (µm)	Standardipoikkeama
0	625	490	102,7
20	760	654	137,9
30	812	699	134,5
40	862	763	126,6
50	894	774	123,5
60	924	798	126,5
80	928	793	139,8
100	950	846	158,3
120	935	645	177,0
150	942	840	166,1
200	949	845	157,6

Vertailun tekemiseksi taulukkoon VI taulukossa VIII esitetään ajanhetkellä 50 min otetun näytteen kokojakautuma.

Taulukko VIII

5 Osittain sulfonoitujen makrohuokoisten kopolymerihelmien kokojakautuma 50 minuutin kuluttua

10	Kanavan nro	Kokoalue (μm)	Tilavuus-%
	1	149-297	0,4
	2	297-354	0,1
	3	354-420	0,2
	4	420-500	0,8
	5	500-595	1,7
15	6	595-707	7,1
	7	707-841	21,3
	8	841-1000	51,9
	9	1000-1190	16,4
20	10	1190-1410	--
	11	1410-1680	--
	12	1680-2500	--

25 Esimerkin 3 tulokset vahvistavat samanlaisen hiukkaskokojakautuman kapenemisen ajan funktiona osittain sulfonoitujen makrohuokoisten kopolymerihelmien ollessa kyseessä.

Esimerkki 4

30 Toistettiin olennaisilta osiltaan esimerkin 1 mukainen menettely jäljempänä esitettäviä poikkeuksia lukuun ottamatta. Sulfonointilämpötilan 60 °C saavuttamisen jälkeen reaktiopullosta otettiin osittain sulfonoituja kopolymerihelminäytteitä 20 min:n väliajoin. Kunkin näytteen hartsihelmistä otettiin mikroskooppivalokuvat hydratoinnin
35 jälkeen. Kuvio 6 on tyypilleien mikroskooppivalokuva, joka

esittää 90 min:n kuluttua otetusta näytteestä saatuja hartsihelmiä. Sävyltään vaaleana näkyvä helmen osa on sulfonoitunut vaippa, kun taas tummempi osa on funktionalisoitumaton kopolymeeriydin.

5 Kukin mikroskooppivalokuva analysoitiin erikseen vaipan keskimääräinen normalisoidun paksuuden, ts. diffuusiomatkan pituuden määrittämiseksi kyseisen sulfonointivaiheen kohdalla. Mitataan vähintään 30 näytteessä olevaa hartsihelmeä funktionalisoitumattoma kopolymeeriytimen läpimitan (jäljempänä "ID") ja saadun osittain sulfonoituneen hartsihelmen läpimitan (jäljempänä "OD") määrittämiseksi. Kuvio 6 valaisee kutakin mittausta.

Kunkin hartsinäytteen normalisoitu keskimääräinen diffuusiomatka laskettiin kaavasta

15

$$D_{avg}/OD_{avg}$$

jossa D_{avg} on näytteen keskimääräinen diffuusiomatka, joka lasketaan määrittämällä (OD - ID) näytteen sisältämistä 30 hartsihelmestä ja laskemalla sitten mainittujen erotusten keskiarvo, ja OD_{avg} on mitattujen hartsihelmien keskimääräinen OD.

20

Diffuusiomatkan normalisoitu standardipoikkeama laskettiin käyttämällä seuraavaa kaavaa:

25

$$D_{sd}/OD_{avg}$$

jossa D_{sd} on näytteessä olevien 30 helmen diffuusiomatkan standardipoikkeama, joka lasketaan määrittämällä kunkin hartsihelmen (OD - ID) ja laskemalla erotusten standardipoikkeama, ja OD_{avg} on mitattujen hartsihelmien keskimääräinen OD.

30

Tämän analyysin tulokset esitetään taulukossa IX.

Taulukko IX

5	Sulfonointi- aika (min)	Normalisoitu keskimääräi- nen diffuusi- siomatka (μm)	Diffuusio- matkan nor- malisoitu standardi- poikkeama (μm)
	70	0,499	0,100
	90	0,594	0,077
10	110	0,766	0,085
	130	0,781	0,115
	150	0,883	0,154
	170	0,930	0,120
15	190	0,958	0,152
	210	0,985	0,176
	230	0,994	0,172

Tulokset osoittavat, että osittainen sulfonointi
 johti hartseihin, joilla on yhtenäisempi diffuusiomatka
 kuin hartseilla, jotka funktionalisoidaan suurin piirtein
 täydellisesti funktionaalisilla ioninvaihtoryhmillä, ts.
 näytteellä, joka saatiin sulfonointiajan ollessa 230 min.
 Tätä diffuusiomatkan lyhenemistä valaisevat yleisesti pie-
 nemmät standardipoikkama-arvot näytteissä, jotka otettiin
 90 ja 110 min kestäneen sulfonoinnin jälkeen, verrattuna
 30 min kestäneen sulfonoinnin jälkeen otetun näytteen
 standardipoikkeamaan. Suhteellisen yhtenäinen diffuusio-
 matka hiukkasten kesken on edullista vaihtokinetiikan kan-
 nalta, kuten edellä kuvattiin.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä parannettujen ioninvaihtohartsien valmistamiseksi lukuisista silloitetuista kopolymeerihelmistä, joilla on epäyhtenäinen hiukkaskoko, t u n n e t t u siitä, että

saatetaan kopolymeerihelmet kosketukseen funktionaalisointiaineen kanssa, niin että kopolymeerihelmille siirtyy korvausreaktiossa ioninvaihtoryhmiä;

jatketaan kontaktia, kunnes saadaan osittain funktionalisoitu ioninvaihtohartsi, jonka hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä pienentynyt standardipoikkeama verrattuna hiukkaskokojakautuman standardipoikkeamaan, joka saadaan aikaan funktionalisoimalla kopolymeerihelmet suurin piirtein täydellisesti ioninvaihtoryhmillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korvaavia ioninvaihtoryhmiä liitetään käytettävissä oleviin kohtiin, jotka diffundoituva funktionalisointiaine saavuttaa helpoimmin.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korvaavia ioninvaihtoryhmiä liitetään suurimmaksi osaksi jatkuvaan vaippaan, joka sijaitsee keskellä olevan, suurin piirtein funktionalisoitumattoman kopolymeeriytimen ympärillä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerihelmet valmistetaan vähintään yhdestä monovinylideenimonomeerista ja silloittavasta monomeerista.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monovinylideenimonomeeri on styreeni, vinyylibentsyylikloridi tai vinyylitolueeni.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että silloittava monomeeri on divinyylibentseeni.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että silloitetut kopolymeerihelmet sisältävät käytettyjen monomeerien kokonaismäärästä laskettuna 88 - 99,5 paino-% vähintään yhtä monovinylideeni-
 5 monomeeria ja 0,5 - 12 paino-% silloittavaa monomeeria.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että silloitettujen kopolymeerihelmien β on noin 1,5 - 10, jolloin β määritellään kaavalla
 10

$$\beta = V_r/V_p$$

jossa

15 V_r on ioninvaihtoryhmillä suurin piirtein täydellisesti funktionalisoidun ja liuottimella, tyypillisesti vedellä, turvotetun kopolymeerihelmen tilavuus;

V_p on reagoimattoman kopolymeerihelmen tilavuus.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että osittain funktionalisoidun ioninvaihtohartsin kapasiteetti on 10 - 90 % muuten samanlaisen hartsin kapasiteetista, joka on funktionalisoitu suurin piirtein täydellisesti ioninvaihtoryhmillä.
 20

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että osittain funktionalisoidun hartsin hiukkaskokojakautumalle on tunnusmerkillistä standardipoikkeama, joka poikkeaa korkeintaan ± 20 % kyseiselle hartsille saatavasta minimiarvosta, joka on standardipoikkeamaa kontaktiajan funktiona esittävän kaksikulotteisen käyrän minimipistettä vastaava standardipoikkeama.
 25

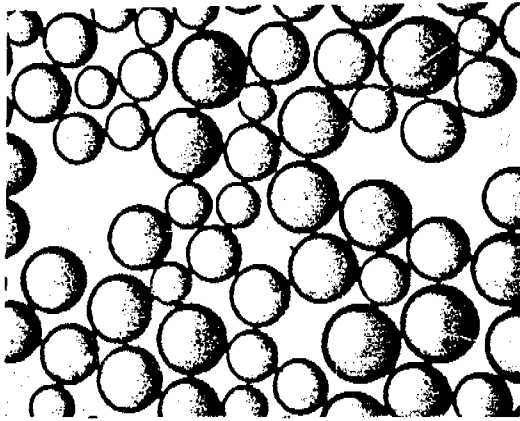


Fig. 1

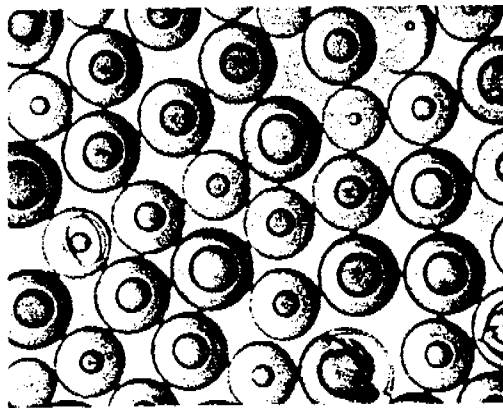
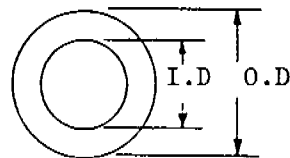
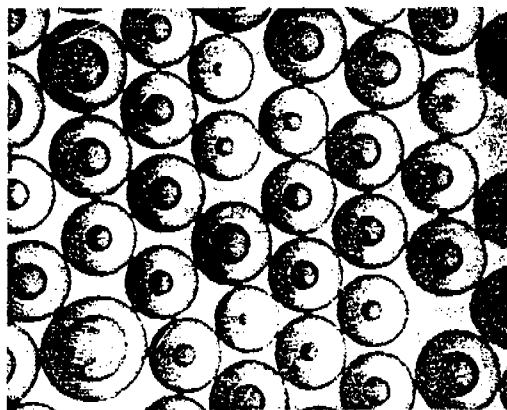


Fig. 2



O.D = ulkoläpimitta
I.D = sisäläpimitta

Fig. 6

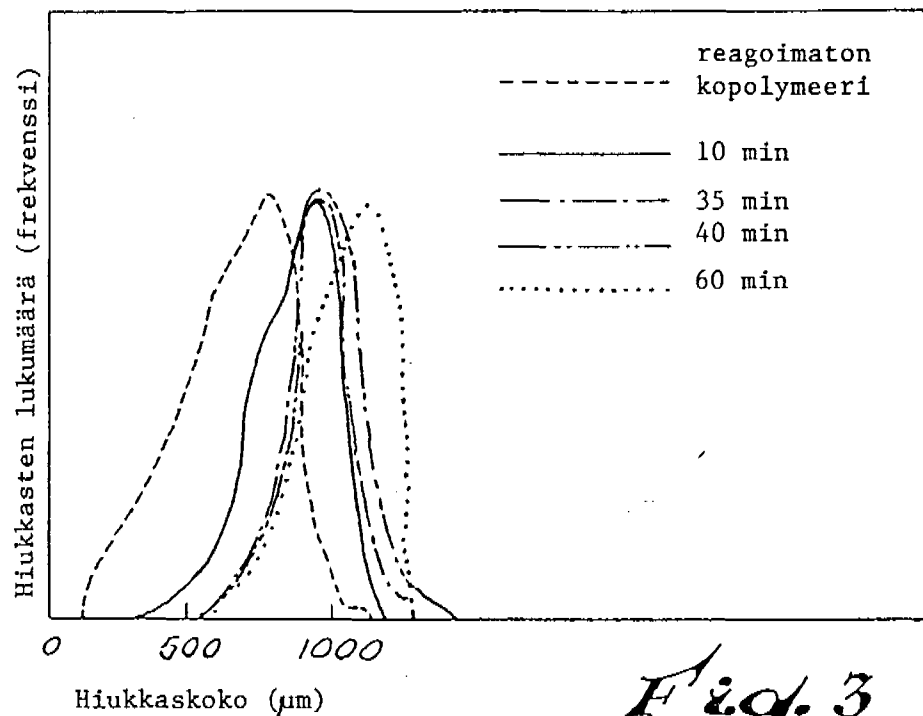


Fig. 3

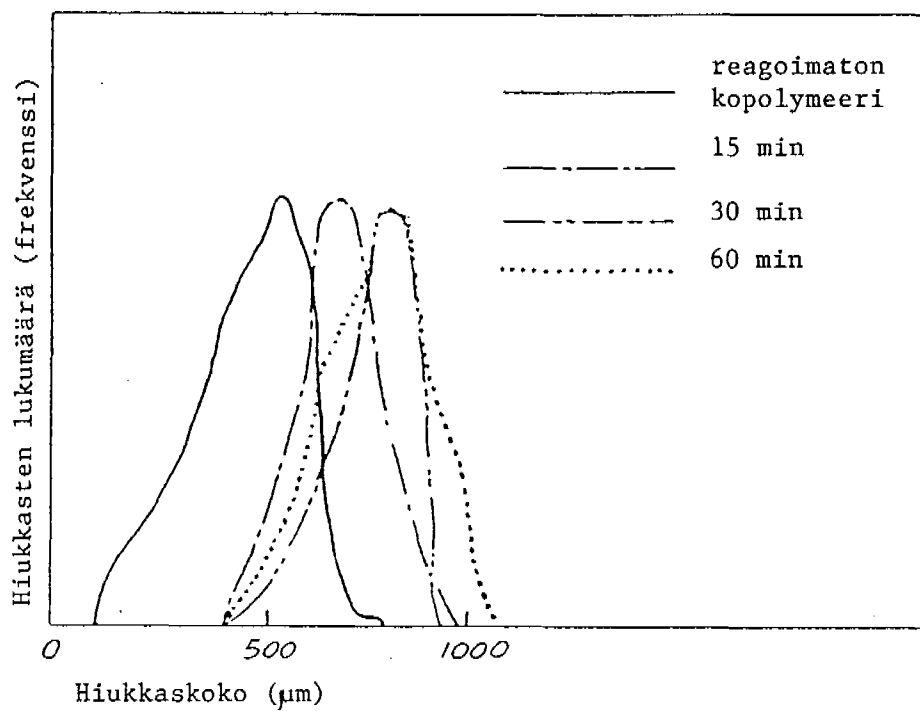


Fig. 5

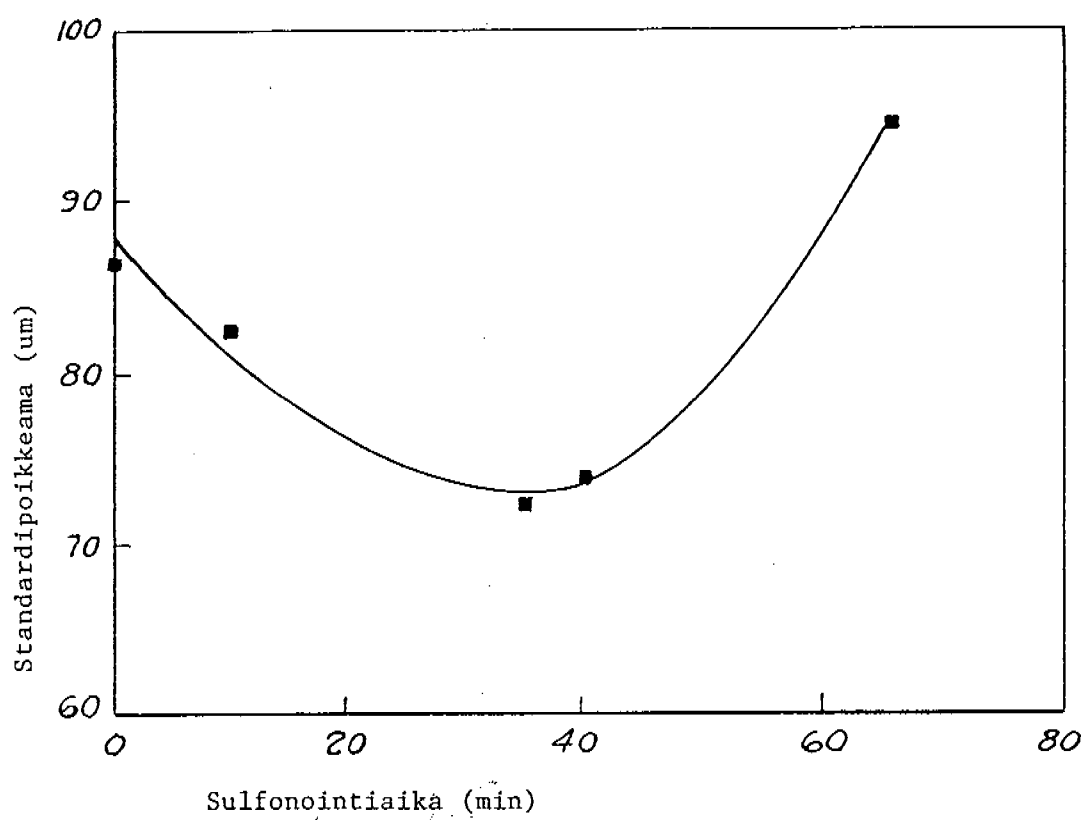


Fig. 4