



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 141

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/30
C 08 F 20/36
B 01 J 20/26

(22) Přihlášeno 17 06 87

(21) PV 4479-87.G

(40) Zveřejněno 12 01 89

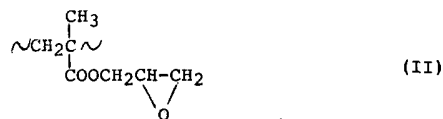
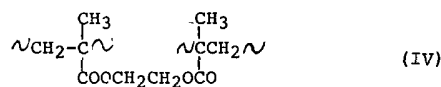
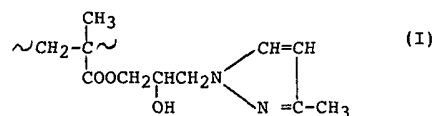
(45) Vydáno 15 12 89

(75)
Autor vynálezu

ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ, KAHOVEC JAROSLAV ing. CSc.,
PRAHA (CS), MJASCJEDOVA GALINA VLADIMIROVNA, ANTOKOLSKAJA IDA IGNATĚVNA,
SAVVIN SERGEJ BORISOVIČ, MOSKVA (US)

(54) Polymery na bázi methakrylátů s 3-methylpyrazolovými skupinami

(57) Polymery na bázi methakrylátů s 3-methylpyrazolovými skupinami obsahující strukturní jednotky vzorce I a vzorce IV, jsou vhodné jako sorbenty. Způsob přípravy polymerů spočívá v tom, že kopolymer obsahující strukturní jednotky obecného vzorce II a vzorce IV nechá reagovat s 3-methylpyrazolem vzorce III čistým nebo rozpuštěným ve vodě případně v inertním organickém rozpouštědle.



Vynález se týká polymerů na bázi methakrylátů s 3-methylpyrazolovými skupinami, vhodných jako sorbenty.

3-methylpyrazol vyráběný průmyslově není jen účinný biocid, nýbrž je též chelatujícím činidlem pro řadu iontů těžkých i ušlechtilých kovů. Pro koncentrování, respektive sorpci kovů z roztoků je výhodné, je-li chelatující činidlo nerozpustné, tedy například zakotvené na polymerní matrici. Polymery se zakotvenými 3-methylpyrazolovými skupinami jsou již známy (G.V.Mjasojedova, S.B.Savvin: Chelatoobrazujuščije sorbenty, Nauka, Moskva 1984). Byly popsány polymery se styren-divinylbenzenovým skeletem získávané buď reakcí chlormethylovaného zesítěného polystyrenu s 3-methylpyrazolem (SSSR AO 854 883, SSSR AO 988 830, Talanta 23, 866 (1976)) nebo reakcí chlorsulfanovaného zesítěného polystyrenu s 3-methylpyrazolem (SSSR AO 1 002 302). Jsou též známy 3-methylpyrazolové sorbenty na bázi polyvinylalkoholových vláken (Chim. volokna 1985(1), 44).

Oba uvedené typy sorbentů mají závažné nedostatky. Příprava sorbentů na bázi polyvinylalkoholu je pracná. Pokud jde o sorbenty polystyrenového typu, je třeba konstatovat, že polystyrenová matrice obecně není vhodná pro sorbenty, které mají zachycovat ionty kovů z vodných roztoků. Důvodem je hydrofobnost tohoto skeletu a s ní spojené nežádoucí efekty, jako je nízká rychlost sorpce nebo neuspokojivá přístupnost aktivních skupin. Kromě toho, příprava polystyrenového sorbentu zahrnuje dva reakční stupně - chlormethylaci kopolymeru a reakci s 3-methylpyrazolem. Z nich první je zdravotně závadný vzhledem ke karcinogenitě používaného chlormethyl-methyletheru, druhý pak poskytuje jen nevysoké konverze.

Podstatou předloženého vynálezu jsou polymery na bázi methakrylátů s 3-methylpyrazolovými skupinami obsahující strukturní jednotky vzorce (I)



a vzorce IV



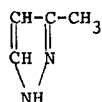
Způsob přípravy polymerů podle vynálezu spočívá v tom, že se kopolymer obsahující strukturní jednotky obecného vzorce II



a vzorce IV



nechá reagovat s 3-methylpyrazolem vzorce III



(III)

čistým nebo rozpuštěným ve vodě případně v inertním organickém rozpouštědle.

Tato reakce je svou podstatou i provedením velmi jednoduchá, nevznikají při ní žádné vedlejší produkty. Otevřením oxiranového kruhu účinkem 3-methylpyrazolu se tvoří v těsné blízkosti hydroxyskupina, která může fungovat jako ligand při chelataci kovového iontu. Tím se sorbenty dle vynálezu liší od dosud známých nesoucích též 3-methylpyrazolové skupiny. Methakrylátový skelet sorbentů obsahujících hydroxyskupiny je poměrně hydrofilní.

Z uvedeného je zřejmé, že nedostatky známých 3-methylpyrazolových sorbentů jsou v sorbentu dle vynálezu eliminovány a že naopak 3-methylpyrazolové sorbenty podle vynálezu vykazují lepší vlastnosti a vyšší účinek.

Polymery na bázi methakrylátů s 3-methylpyrazolovými skupinami dle vynálezu lze použít jako sorbenty k selektivní sorpci a získávání platinových kovů například Pt, Pd, Rh, Ir a zlata z jejich směsí s těžkými kovy.

Vynález je dále objasněn na příkladech, aniž se na ně omezuje.

P ř í k l a d 1

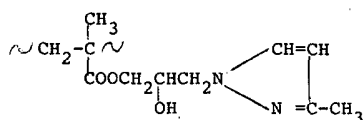
Směs 21 g makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát - ethylendimethakrylát obsahujícího 60 hmot. % glycidylmethakrylátu a 40 hmot. % ethylendimethakrylátu (velikost částic 10 až 16 μm) a 60 ml 3-methylpyrazolu byla za míchání zahřívána na teplotu 60 až 70 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 7 hodin. Potom byl produkt odsát a promýván vodou do neutrální reakce filtrátu. Obsah dusíku v produktu činil 6,14 %, tj. sorbent obsahuje 2,2 mmol vázaného 3-methylpyrazolu/g. Sorbent má tyto kapacity pro platinové kovy v 0,1 M HCl (v mg/g): Pt 85, Pd 87,5, Rh 132,5, Ir 155.

P ř í k l a d 2

5 g terpolymeru glycidylmethakrylát (48 %) - 2-hydroxyethyl-methakrylát (50 %) - ethylendimethakrylát (2 %) bylo nejprve nabotnáno v 10 ml 3-methylpyrazolu a potom byla tato směs zahřívána za míchání na teplotu 50 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 3 hodin. Odsátý polymer byl dále promýván v koloně vodou do neutrální reakce eluátu. Obsah dusíku v produktu činil 7,2 %. Sorbent tedy obsahuje 2,6 mmol vázaného 3-methylpyrazolu/g.

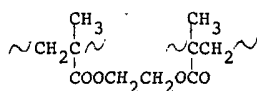
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Polymery na bázi methakrylátu s 3-methylpyrazolovými skupinami obsahující strukturní jednotky vzorce I



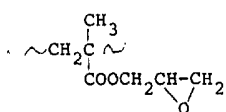
(I)

a vzorce IV



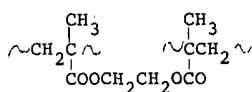
(IV)

2. Způsob přípravy polymerů podle bodu 1 vyznačený tím, že se kopolymer obsahující strukturní jednotky obecného vzorce II



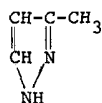
(II)

a vzorce IV



(IV)

nechá reagovat s 3-methylpyrazolem vzorce III



(III)

čistým nebo rozpuštěným ve vodě případně v inertním organickém rozpouštědle.