



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

263649

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 3/00

(22) přihlášeno 20 11 86

(21) PV 8417-86.X

(40) zveřejněno 16 09 88

(45) vydáno 14 08 89

(75)  
Autor vynálezu

ŠULC JIŘÍ ing., LINEK VÁCLAV ing. CSc., KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc.,  
PRAHA, KŘIVSKÝ ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem, SINKULE JIŘÍ ing.,  
PRAHA (CS), RASCHIG GERT, LUDWIGSHAFEN (DD)

(54) Způsob výroby povrchově hydrofilních kolonových výplní z organických polymerů

Řešení se týká způsobu výroby hydrofilních kolonových výplní z organických polymerů. Řešení se zakládá na skutečnosti, že k jinak hydrofobnímu polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je větší než 60°, stačí přimísit malé množství hydrofilního polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je menší než 40°, který má nižší teplotu tuhnutí a viskozitu taveniny než základní hydrofobní polymer. Taková směs se dá zpracovat všemi obvyklými způsoby, při nichž se polymer přechodně taví a tuhne ve formě. Přitom dochází ke koncentraci přidaného hydrofilního polymeru na povrchu výlisku a k trvalé hydrofilizaci povrchové vrstvy.

Vynález se týká způsobu výroby hydrofilních kolonových výplní z organických polymerů.

Výplně kolon různého druhu se vyrábějí často z organických polymerů jako jsou polyolefiny, fluorované polyolefiny a podobně. Tyto polymery jsou hydrofobní a pro zpracování vodných kapalin, např. při absorpci a desorpci, se ukázalo výhodným použití výplní, jejichž povrch byl záměrně hydrofilizován, např. sulfonací kyslíčným sírovým a následující neutralizací nebo oxidací chemickou, popřípadě za použití koronového výboje. Tyto způsoby povrchové hydrofilizace vyžadují zvláštní dodatečné zpracovní ve speciálním zařízení, čímž se výroba komplikuje a poněkud zdražuje. Zároveň je nutno řešit problémy znečišťování životního prostředí a bezpečnosti práce. Bylo by proto výhodné, kdyby bylo možné využít stávajících zařízení na výrobu kolonových výplní bez dodatečné úpravy výrobků, ať už jde o výplně sypané nebo pevné nejrůznějších druhů. Použití polymerů inherentně hydrofilních, např. sulfonovaného polystyrenu nebo kopolymerů olefinů s kyselinou etylensulfonovou se neosvědčilo, protože takto hydrofilizované polymerní materiály ve vodném prostředí silně botnají, zvětšují svůj objem a měknou, čímž dochází k deformaci výplně a jejímu stlačování vlastní vahou, takže se snižuje propustnost kolona pro kapalnou i plynnou fázi.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby hydrofilních výplní z organických polymerů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se k hydrofobnímu polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je větší než  $60^\circ$ , přidá 1 až 15 % hmotnostních hydrofilního polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je menší než  $40^\circ$ , který má nižší teplotu tuhnutí a nižší viskozitu taveniny než základní hydrofobní polymer, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je větší než  $60^\circ$ . Je výhodné jako hydrofilní polymer, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je menší než  $40^\circ$ , použít kopolymer etylenu s vinylacetátem, nízemolekulární sulfonovaný polystyren, sulfonované kopolymery styrenu s etylenem nebo s jinými vinylovými monomery, kopolymery etylensulfonové kyseliny, částečně hydrolyzované polymery akrylonitrilu, kopolymery alkylakrylátů resp. metakrylátů s kyselinou akrylovou resp. metakrylovou. Jestliže se jako hydrofilního polymeru použije kopolymeru vinylacetátu, získaný produkt se ještě podrobí působení alkalického louhu nebo roztoku minerální kyseliny.

Vynález se zakládá na objevení skutečnosti, že k jinak hydrofobnímu polymeru, např. polypropylenu stačí přimísit malé množství hydrofilního polymeru, který má nižší teplotu tuhnutí a viskozitu taveniny než základní hydrofobní polymer. Taková směs se dá zpracovat všemi obvyklými způsoby např. lisostřikem, při nichž se polymer přechodně taví a tuhne ve formě. Přitom dochází ke koncentraci přidaného hydrofilního polymeru na povrchu výlisku a k trvalé hydrofilizaci povrchové vrstvy, aniž se nežádoucím způsobem změní fyzikální a mechanické vlastnosti výlisku za podmínek existujících při práci kolony. Dosáhne se přitom účinku trvalého, neovlivněného otěrem a jinými vlivy, což nelze očekávat u výplní opatřených jen tenkou hydrofilní povrchovou vrstvičkou. Hydrofilní vrstva je u způsobu podle vynálezu hluboko zakotvena v základním polymeru, je tlustší než při povrchové hydrofilizaci dosud používanými postupy a i ve zbotnalém stavu odolná proti mechanickým vlivům. Tloušťka silně zbotnalé povrchové vrstvy s výhodou nepřesahuje 0,5 mm.

Čím je větší rozdíl mezi body tání a viskozitami tavenin obou polymerů, tím menší může být obsah hydrofilního polymeru ve směsi, protože vyloučení resp. zkoncentrování na jeho povrchu a v jeho blízkosti je větší.

Základním hydrofilním polymerem může být kromě nejběžnějšího isotaktického polypropylenu například nízkotlaký polyetylen, polyvinylfluorid a jiné halogenované polymery a kopolymery, popřípadě jejich směsi.

Analogickým způsobem lze použít libovolné směsi teplotně stálých hydrofobních polymerů, např. polyvinylfluoridu, s libovolným hydrofilním polymerem nebo kopolymerem, jak jsou uvedeny v dalším, za předpokladu, že hydrofilní materiál, přidávaný v relativně malém množství, má nižší teplotu tavení a nižší viskozitu taveniny než základní hydrofobní polymer.

Hydrofilní výplně dle vynálezu jsou s výhodou použitelné ve všech zařízeních na výměnu hmoty, případně tepla, kde se zpracovává vodná fáze, tedy v kolonách pro absorpci a desorpci, destilaci, chemisorpci, chlazení, krátce všude tam, kde po výplni stéká vodná fáze. Lze použít všech tvářecích postupů, při nichž se polymerní materiál přechodně taví. Lze použít např. vstřikování i lisování směsí s netavitelnými plnivy za horka, nebo lisování směsí termosetů s malým množstvím hydrofilního lineárního polymeru. Ve směsích tvořících po přechodném roztavení tvrdé pryskyřice (např. fenolformaldehydových) může být jako kyselý kondenzační katalyzátor použit kopolymer s obsahem volných styrensulfonových nebo etylen-sulfonových skupin, nebo skupin  $-SO_3H$ . Při lisování se část kyselého polymeru vytlačí k povrchu, který se po neutralizaci stane trvale hydrofilním.

Celkově lze konstatovat, že jsou použitelné všechny tepelně dostatečně stálé hydrofilní nebo dodatečně hydrofilizovatelné polymery a kopolymery v tavenině aspoň částečně mísitelné a kompatibilní se základními hydrofobními polymery a mající ve srovnání s nimi nižší viskozitu a teplotu tuhnutí. Vhodné množství přidaného hydrofilního polymeru nepřesahuje 15 % hmotnostních, obvykle stačí 5 % nebo i méně. Podmínky jako teplota, tlak, doba při lisování resp. vstřikování jsou přibližně stejné jako u základních hydrofobních polymerů a běžná zařízení není obvykle třeba zvlášť upravovat, pokud je zajištěno rovnoměrné dávkování všech složek. V některých případech může být výhodné připravit granuláty obsahující všechny složky, jindy stačí přidávat hydrofilní komponentu před roztavením nebo během tavení do příslušného zařízení, např. vytlačovacího lisu. Granuláty mohou být více nebo méně homogenní, popřípadě mohou obsahovat hydrofilní složku v oddělené, zpravidla povrchové vrstvě. Taková povrchová vrstva se může vytvořit samovolně při výrobě granulátů např. vytlačněním pásku směsi obou roztavených složek s následujícím rozsekáním pásku obvyklým způsobem nebo nanesením roztavené nebo rozpuštěné hydrofilní složky na povrch granulí, nebo kopolymerací hydrofilního monomeru na povrchu zmíněného pásku nebo granule apod.

Bod tání a viskozitu hydrofilního polymeru lze snížit přidávkou změkčovadla (glycerin, polyetylglykol apod.) a tím dosáhnout vyšší koncentrace hydrofilního kopolymeru v povrchové vrstvě.

Způsob podle vynálezu je dále ilustrován příklady jeho provedení.

#### P ř í k l a d 1

Směs granulátů 95 dílů polypropylenu a 5 dílů kopolymeru vinylacetátu s etylenem s obsahem 60 % vinylacetátové složky byla použita ke vstřikování tělísek pro výplň absorpčních věží. Lisostřik byl proveden při teplotě 220 °C do studené formy. Vyjmutá tělíska byla namočena na 2 hodiny do 5% sodného louhu při teplotě 60 °C a vyprána vodou. Tělíska vykazovala trval hydrofilní, vodou dokonale smáčivý povrch.

#### P ř í k l a d 2

K 95 dílům polypropylenového granulátu bylo přidáno 5 dílů částečně hydrolyzovaného polyakrylonitrilu, tj. kopolymeru akrylonitrilu s akrylamidem, zbotnalého 60 % glycerolu. Z této směsi byla při 220 °C vystříknuta výplňová tělíska, která jsou bez dalšího zpracování po namočení do vody vysoce hydrofilní. Vnitřek tělísek obsahoval podstatně méně hydrofilního polymeru než povrchová vrstva, takže pevnost tělísek nebyla ani při trvalém kontaktu s vodnou fází podstatně snížena.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby povrchově hydrofilních kolonových výplní z organických polymerů tvářecími postupy, při nichž se roztavený polymerní materiál nechá tuhnout ve formě, vyznačující se tím, že se k hydrofobnímu polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je větší než  $60^{\circ}$ , přidá 1 až 15 % hmotnostních hydrofilního polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je menší než  $40^{\circ}$ , se stejnou či nižší teplotou tuhnutí a nižší viskozitou taveniny, než má hydrofobní polymer, vztaženo na hmotnost základního hydrofobního polymeru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se k základnímu polymeru, jehož ustupující kontaktní úhel s vodou je větší než  $60^{\circ}$ , přidává kopolymer etylenu s vinylacetátem obsahující alespoň 40 % vinylacetátové složky a/nebo nížemolekulární sulfonovaný polystyren, sulfonované kopolymery styrenu s etylenem nebo jinými vinylovými monomery, kopolymery etylensulfonové kyseliny, částečně hydrolyzované polymery a kopolymery akrylonitrilu, kopolymery alkylakrylátů, případně metakrylátů s kyselinou akrylovou nebo metakrylovou.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačující se tím, že se při použití kopolymeru vinylacetátu získaný produkt podrobí působení alkalickým lohem nebo roztokem minerální kyseliny.