



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 F / 220 049 3	31. 03. 80	22. 07. 81	16. 11. 95

(30) Unionspriorität:

-

(72) Erfinder: Feistel, Lothar, Dipl.-Chem., 04509 Delitzsch, DE; Popov, Georgi, Dipl.-Chem. Dr. sc. nat., 06217 Merseburg, DE; Schwachula, Gerhard, Doz. Dipl.-Chem. Dr. sc. nat., 06849 Dessau, DE; Krauß, Dieter, Dipl.-Ing., 06766 Wolfen, DE

(73) Patentinhaber: Chemie GmbH Bitterfeld-Wolfen, Zörbiger Str., 06749 Bitterfeld, DE

(54) Verfahren zur Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 1 248 300 DD 41 586

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren mit Monochlordimethyläther als Chlormethylierungsmittel und unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schwefelsäure wasserhaltig in einer Konzentration zwischen 75 und 90 % und in einer Menge von 10:1 bis 0,5:1, bezogen auf das zu chlormethylierende vinylaromatische Polymere, eingesetzt wird oder als katalytisch wirksame Kombination mit einem Gehalt an Eisenverbindungen entsprechend 1,4 % Eisen, bezogen auf die Schwefelsäure, und Durchführung der Reaktion bei Temperaturen zwischen 40 und 70 °C.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wasserhaltige Schwefelsäure 78 bis 86%ig ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schwefelsäure in einem Verhältnis von 4:1 bis 1:1 zum Polymeren eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der als Katalysator verwendete Stoff FeCl_3 oder Eisensulfat oder Eisenoxid oder eine Kombination dieser Stoffe ist, vorteilhafterweise in einer Menge von 0,05 bis 1,0 %, berechnet als Eisen, bezogen auf die Schwefelsäure, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 60 °C liegt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die vinylaromatischen Polymeren bis zu 20 Gewichtsprozent nichtaromatische Bestandteile enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Anionenaustauschern, bei der Gewinnung von Spezialharzen sowie anderen Produkten eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Chlormethylierte vinylaromatische Verbindungen stellen in der Technik die wichtigsten Zwischenprodukte für die Herstellung von Anionenaustauschern dar. Als Ausgangsprodukte benutzt man überwiegend Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate, gegebenenfalls enthaltend geringe Mengen weiterer Monomere. In einer Chlormethylierungsreaktion mittels Monochlordimethyläther und im Beisein von geeigneten Katalysatoren werden die gewünschten chlormethylierten Vinylaromaten erhalten. Dabei ist der Substitutionsgrad (Molanteil chlormethylierter aromatischer Harze) eine entscheidende Kenngröße, weil sie die Anzahl der nachträglich einzuführenden funktionellen Gruppen bestimmt. Chlormethylierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere mit einem Substitutionsgrad über 0,6 stellen gute Zwischenprodukte für die Gewinnung von Anionenaustauscherharzen dar. Sie sind nach dem jetzigen Wissensstand unter Benutzung von Monochlordimethyläther und wirksamer Katalysatoren des Friedel-Crafts-Typs herstellbar. Dabei ist ein Zusammenwirken mehrerer Faktoren für die Güte des Produktes verantwortlich. Einer dieser Faktoren ist die Menge des aufgewendeten Monochlordimethyläthers. Zum normalen Ablauf der Reaktion setzt man, je nach Vernetzungsgrad und Porosität des Polymerisates, etwa die vier- bis achtfache Menge Monochlordimethyläther ein, bezogen auf das Polymere. Dies ist jedoch bei dem hohen Preis des Monochlordimethyläthers unwirtschaftlich beziehungsweise erfordert bei der notwendigen Regenerierung und Aufstockung des Äthers zusätzlichen Kostenaufwand. Weitere Faktoren sind die Katalysatorwirksamkeit und Katalysatormenge. Vorgeschlagen wurden Katalysatoren wie zum Beispiel SnCl_2 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , BF_3 und ähnliche. Diese Katalysatoren müssen in wasserfreier Form zum Einsatz gelangen und darüber hinaus in großer Menge eingesetzt werden. Je nach Polymerisattyp sind in einigen Fällen Mengen von 40 Gewichtsprozent Katalysator gegenüber dem Polymerisat notwendig. Der Katalysatorpreis macht einen beträchtlichen Teil des Kostenaufwandes für das Endprodukt aus. Billigere Katalysatoren, als die bereits aufgezählten, sind die in der DD-PS 41 586 (DE-OS 1 248 300) als besonders wirksam empfohlenen chemischen Stoffe FeCl_3 oder Schwefelsäuremonohydrat. Das FeCl_3 wird ebenso wie die obengenannten Katalysatoren auch in großen Mengen eingesetzt, namentlich etwa 20 Gewichtsprozent gegenüber dem Polymerisat. Dies ruft bei der weiteren Aufarbeitung der Produkte und des Monochlordimethyläthers erhebliche technologische Probleme hervor, da das FeCl_3 bei einer Regenerierung in der organischen Phase verbleibt und durch chemische Umsetzungen abzutrennen ist. Die 100prozentige Schwefelsäure (Schwefelsäuremonohydrat), wie sie in der DD-PS 41 586 empfohlen wird, bewirkt andererseits Nachvernetzungsreaktionen, die oft unerwünscht sind, wenn man Produkte mit mittelgroßer Quellung darstellen will. Aus diesem Grunde darf man bei Anwendung von Schwefelsäuremonohydrat stets nur niedrig vernetzte Ausgangscopolymeren zur Chlormethylierungsreaktion einsetzen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren zu entwickeln, welches einerseits gestattet, Copolymere verschiedener Vernetzungsgrade bis zu hohen Substitutionsgraden von etwa 0,6 bis 0,9 Chlormethylgruppen pro aromatischen Kern zu chlormethylieren und andererseits unter Beseitigung weiter oben genannter Nachteile ermöglicht, den Chlormethylierungsprozeß kostengünstig zu gestalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, einen besseren Katalysator für die Chlormethylierungsreaktion zu finden, der es gestattet, ein kostengünstigeres Verfahren zur Chlormethylierung von vinylaromatischen Polymeren zu entwickeln, nach welchem man chlormethylierte Polyvinylaromaten mit Substitutionsgraden von etwa 0,6 bis etwa 0,9 herstellen kann. Das Wesen der Erfindung besteht in der Verwendung von wasserhaltiger Schwefelsäure mit einer Konzentration von etwa 75 bis etwa 90 %, selbständig als Katalysator oder als Katalysator in Kombination mit relativ geringen Mengen Eisenverbindungen bis zu maximal 14 g Eisen pro 1 Liter eingesetzte E-Schwefelsäure, das heißt bis zu etwa 1,4 %. Die Reaktionstemperatur kann zwischen 40 und 70 °C, vorzugsweise zwischen etwa 50 und 60 °C, eingestellt werden beziehungsweise während der Reaktion verändert werden. Mit den sich durch Variation von Schwefelsäurekonzentration, Eisenmenge und Temperatur ergebenden katalytischen Effektivitäten lassen sich Produkte mit abgestuften und steuerbaren Kennziffern herstellen. Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren können alle auf bekannte Weise herstellbaren und für die Chlormethylierung geeigneten Polymerisate mit Gel- oder makroporöser Struktur eingesetzt werden. Dabei wird die Struktur der vorgegebenen Polymerisatmatrix während der erfindungsgemäßen Umsetzung nicht oder nur unbedeutend verändert.

Die bei der Chlormethylierung aufgewendete Menge Monochlordimethyläther kann gegenüber bekannten Verfahren bis zu hohem Grade durch etwa 75 bis 90%ige Schwefelsäure ersetzt werden. Dabei nutzt man einerseits den Vorteil aus, daß man kein Schwefelsäuremonohydrat, sondern minderwertige, bei einigen Verfahren als Abfallstoff anfallende wasserhaltige Schwefelsäure einsetzen kann, die generell mehrmals verwendet oder durch geeignete Regenerierung kreislaufartig gefahren werden kann, und andererseits den Vorteil der Verwendung geringerer Mengen des teureren Monochlordimethyläthers. Das Volumenverhältnis zwischen Monochlordimethyläther und Schwefelsäure kann in weiten Grenzen zwischen etwa 10:1 und etwa 0,5:1, jedoch vorzugsweise zwischen 4:1 und 1:1 variieren. Die eingesetzte Monochlordimethyläthermenge, bezogen auf das Polymerisat, beträgt bis zu maximal etwa 4:1. Wenn man das Verfahren vorteilhaft gestalten will, wird man jedoch eine Menge von etwa 1:1 bis 2:1 aufwenden. Die untere Grenze ist naturbedingt durch den gewünschten Substitutionsgrad vorgegeben.

Die Konzentration der Schwefelsäure kann zwischen etwa 75 und etwa 90 % variieren; beste Ergebnisse erreicht man jedoch mit Konzentrationen von etwa 78 bis 86 %, insbesondere, wenn man die Struktur des Ausgangspolymerisates nicht verändern will.

Als Katalysator werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Eisenverbindungen in einer Menge bis zu maximal etwa 1,4 % Eisen, bezogen auf die Schwefelsäuremenge, eingesetzt. Für die Erreichung von hohen Substitutionsgraden der aromatischen Kerne durch Chlormethylgruppen im Bereich von etwa 0,8 bis 0,95 ist es von Vorteil, Mengen an Eisenverbindungen in der Größenordnung von 0,05 bis 1,0 %, berechnet als Eisen, bezogen auf die Schwefelsäure, anzuwenden. Diese geringen Quantitäten gewährleisten trotzdem einen einwandfreien Ablauf der Substitutionsreaktion, ohne besondere Schwierigkeiten bei der nachfolgenden Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zu bewirken. Dies ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatorkombination Schwefelsäure-Eisenverbindung gegenüber den bekannten technischen Lösungen, die FeCl_3 als wirksamen Katalysator empfehlen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 150 ml Monochlordimethyläther vorgelegt und 50 g Polymerisat eingetragen. Das Polymerisat ist ein 3 % Divinylbenzol enthaltendes Styrol-Divinylbenzol-Copolymeres des Gel-Typs. Nachdem das Polymere gequollen ist, gibt man langsam 70 ml 85,2%ige Schwefelsäure unter Rühren zu, erhöht die Temperatur auf 50 °C und hält sie 6 Stunden aufrecht. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, das Polymerisat abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Chloranalyse ergab einen Substitutionsgrad von 0,7.

Beispiel 2

Versuch 1 wird nochmals ausgeführt mit dem Unterschied, daß statt 70 nun 80 ml Schwefelsäure der gleichen Konzentration aufgewendet werden. Die Chloranalyse des Endproduktes ergab einen Substitutionsgrad von 0,88.

Beispiel 3

In einer Vorrichtung wie in Beispiel 1 werden 200 g Polymerisat in 500 ml Monochlordimethyläther gequollen, 240 ml 83,06prozentige Schwefelsäure zugegeben und 6 Stunden bei 50 °C gerührt. Der bestimmte Substitutionsgrad betrug 0,62.

Beispiel 4

In einer Vorrichtung wie in Beispiel 1 werden 125 ml Monochlordimethyläther vorgelegt und 50 g Polymerisat eingetragen. Das Polymerisat ist ein makroporöses Styrol-Divinylbenzol-Copolymeres, enthaltend 5,0 % Divinylbenzol. Nachdem das Polymere gequollen ist, gibt man langsam 100 ml 83,1%ige Schwefelsäure und anschließend 2,5 g FeCl_3 unter Rühren zu, erhöht die Temperatur auf 57 °C und hält sie 6 Stunden aufrecht. Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, das Polymerisat abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Die Chloranalyse ergab einen Substitutionsgrad von 0,94.

Beispiel 5

Ein Versuch analog dem in Beispiel 4 beschriebenen wird durchgeführt, wobei nur 1,0 g FeCl_3 zugesetzt werden. Der ermittelte Substitutionsgrad betrug 0,92.

Beispiel 6

Ein Versuch analog dem in Beispiel 4 beschriebenen wird durchgeführt, wobei 2,5 g Eisensulfat zugesetzt werden. Der ermittelte Substitutionsgrad beträgt 0,91.

Beispiel 7

Ein Versuch analog dem in Beispiel 4 beschriebenen wird durchgeführt, wobei 2,5 g Eisenoxid zugesetzt werden. Der ermittelte Substitutionsgrad beträgt 0,90.

Beispiel 8

Ein Versuch analog dem in Beispiel 4 beschriebenen wird durchgeführt, wobei 2,5 ml einer wäßrigen FeCl_3 -Lösung mit einer Konzentration von 1174 g/l zugesetzt werden. Der ermittelte Substitutionsgrad beträgt 0,88.