

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52 687

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.X.1963 (P 102 811)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.II.1967

Kl. 39 ~~45/11~~

MKP C 08 f

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Reinhard Bachmann, Ulrich Krauss,
dr Hans Reuter, Gerhard Schwachula,
dr Dieter Warnecke, dr Wilhelm,
prof. dr Friedrich Wolf

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania żywic jonowymiennych drogą polimeryzacji
perełkowej

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania żywic jonowymiennych o szczególnie dużej wytrzymałości i trwałości ziarna. Takie żywice jonowymiennne otrzymuje się wtedy, jeśli się jeden lub więcej związków monowinyloaromatycznych i jeden lub więcej sieciujących wielofunkcyjnych związków winylowych, na przykład z dodatkiem małych ilości jednego lub więcej polarnych polimeryzujących związków zawierających grupy winylowe i/lub grupy epoksydowe oraz/lub rozpuszczalniki organiczne, poddaje procesowi kopolimeryzacji perełkowej w obecności trudno rozpuszczalnych względnie nierozpuszczalnych w wodzie sproszkowanych substancji nieorganicznych lub osadów strącanych albo koloidalnych, rozpuszczalnych w wodzie substancji wielkocząsteczkowych, a następnie wprowadza się do otrzymanego kopolimeru grupy zdolne do wymiany jonowej. Właściwości żywic jonowymiennych, a szczególnie twardość, trwałość ziarna i wytrzymałość mechaniczna zostają przy tym odpowiednio określone przez polimery wyjściowe.

Celem przeprowadzenia polimeryzacji perełkowej miesza się aż do wytworzenia się drobnych kropeł oleistych ciekłą mieszaninę monomerów zawierającą rozpuszczone rodnikowe inicjatory polimeryzacji jak na przykład nadtlenek dwubenzoilu, dwunitryl kwasu azoizomasłowego, nadtlenek dwulauroilu i inne z drugą nie mieszającą się cieczą jak na przykład woda, glikol, wodny roz-

2

twór chlorku sodu, wodny roztwór siarczanu sodu — i w takiej postaci przy stałym mieszaniu poddaje się całość polimeryzacji przez ogrzanie.

W czasie procesu polimeryzacji oleiste kropelki monomerów przechodzą przed stwardnieniem na kuleczki polimerów w przejściowy stan podwyższonej lepkości, wskutek której wykazują skłonność do sklejan się. Przez dodatek środków emulgujących lub tak zwanych stabilizatorów zawieszinowych (w postaci zawiesziny) do fazy wodnej, można zapobiec sklejan się kropelek oleistych i tym samym zbryleniu się całego wsadu polimeryzacyjnego.

Jako stabilizatory suspensyjne znajdują zastosowanie z jednej strony koloidalne, rozpuszczalne w wodzie substancje wielkocząsteczkowe, z drugiej strony nierozpuszczalne względnie trudno rozpuszczalne w wodzie sproszkowane substancje nieorganiczne lub osady strącane jak na przykład talk, ziemia krzemkowa, bentonit, siarczan baru, węglan magnezu, szczawian wapnia, krzemian magnezu, hydroksyapatyt, wodorotlenek glinu, siarczki cynku, wodorotlenek magnezu i inne.

Przy procesie polimeryzacji perełkowej otrzymuje się z natury rzeczy kuleczki o różnej wielkości zależnej głównie od warunków mieszania, składu ośrodka dyspergującego i stosunku rozproszonej fazy oleistej do ośrodka dyspergującego. Pożądana jest polimeryzacja perełkowa dostarczająca perełek o możliwie równomiernej wielkości

ziarna i o granulacji wynoszącej około 0,3 do 0,5 mm.

Dla podwyższenia opłacalności sposobu otrzymywania trzeba pracować z możliwie jak najmniejszą ilością cieczy dyspergującej. Powstaje jednak przy tym niebezpieczeństwo, że wtedy oleiste kuleczki zbryla się i nie zostanie uzyskana żądana równomierna wielkość ziarna. W ogólności stosunek fazy oleistej do wody (ciecz dyspergująca) wynosi przy wsadach na skalę techniczną nie powyżej 2:3. Jak wiadomo można znacznie polepszyć działanie stabilizujące nierozpuszczalnych stabilizatorów suspensyjnych jak na przykład hydroksypatytu, siarczanu baru, wodorotlenku magnezu i innych, przez co można pomyślnie przeprowadzić polimeryzację w skali technicznej przy stosunku faz także powyżej 2:3, jeśli się do fazy wodnej doda małych ilości anionowych środków powierzchniowo-czynnych, jak na przykład: sulfoniany pochodne węglowodorów parafinowych, alkiloarylosulfoniany, siarczany alkoholi tłuszczowych, oleiniany i inne.

Środki te odmierzają się w tak małych ilościach, że wskutek całkowitej adsorpcji na cząsteczkach nierozpuszczalnego stabilizatora nie wywierają wpływu na napięcie powierzchniowe fazy wodnej i w ten sposób nie przyczyniają się do zemulgowania kropelek monomerów. Przy dodatku anionowych środków zwilżających w ilościach od 0,1—10% w odniesieniu do ciężaru nierozpuszczalnego stabilizatora suspensyjnego, otrzymuje się, nawet przy stosunku faz — olej do wody jak 2:1, jeszcze polimery perełkowe bez zarzutu i o dobrej jednolitości pod względem wielkości ziarna.

Okazało się jednak przy tym, że polimery perełkowe otrzymane drogą polimeryzacji przeprowadzonej w obecności nierozpuszczalnych stabilizatorów suspensyjnych jak na przykład siarczanu baru, hydroksypatytu, wodorotlenku magnezu i innych, i małych ilości anionowych środków powierzchniowo-czynnych — przy dalszym przerobieniu na żywice jonowymienne dają w rezultacie produkty o dostatecznej wprawdzie równomierności ziarna, lecz o znacznie zmniejszonej wytrzymałości i trwałości ziarna.

Według wynalazku stwierdzono, że otrzymuje się kuliste perełki żywicy jonowymiennej o bardzo dobrze ujednoliconej wielkości ziarna jak i o szczególnie dużej wytrzymałości, twardości i trwałości ziarna, jeśli przeprowadza się kopolimeryzację perełkową jednego lub wielu związków monowinyloaromatycznych i jednego lub wielu sieciujących węglowodorów wielowinylowych i ewentualnie małych ilości jednego lub wielu polarnych polimeryzujących związków zawierających grupy winylowe i/lub grupy epoksydowe i/lub rozpuszczalniki organiczne, przy czym proces ten przeprowadza się w obecności nierozpuszczalnych względnie trudno rozpuszczalnych w wodzie substancji nieorganicznych sproszkowanych lub osadów strąconych i małych ilości niejonowych środków powierzchniowo-czynnych, a w otrzymany kopolimer w postaci perełek wprowadza grupy jonowymienne.

Jako związki monowinyloaromatyczne mogą być

użyte styren, winylotoluen, winyloetylobenzen, winyloanizol, acenaftylen i inne. Jako sieciujące wielofunkcyjne związki winylowe mogą znaleźć zastosowanie dwuwinylobenzen, dwuwinyloetylobenzen, trójwinylobenzen, dwuwinyloacetylen, butadien, dwuwinyloketon, ester dwuwinyłowy kwasu szczawiowego, dwumetakrylan glikolu etylenowego i inne.

Jako polarne związki zawierające grupy winylowe mogą być użyte: kwas akrylowy i jego pochodne, kwas metakrylowy i jego pochodne, metylowinyloketon i jego homologi, chlorowcowe pochodne winylu, chlorowcowe pochodne winylobenzylowe, estry alkoholu winylowego i inne. Jako związki zawierające grupy epoksydowe mogą znaleźć zastosowanie: tlenek styrenu, eter fenyloglicydowy, tlenek winylotolenu, epichlorohydryna i inne.

Jako rozpuszczalniki organiczne mogą znaleźć zastosowanie: benzen, etylobenzen, benzyna (temperatura wrzenia 100—140°C), benzyna lakowa (temperatura wrzenia 160—190°C), alkohol laurylowy, eter heksylowy i inne.

Jako stabilizatory suspensyjne nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie można użyć: siarczan baru, bentonit, hydroksypatyt, szczawian wapnia, krzemian magnezu, siarczek cynku, węglan magnezu, talk, wodorotlenek glinu, wodorotlenek magnezu i inne.

Jako niejonowe środki powierzchniowo-czynne można stosować według wynalazku na przykład: monoestry kwasów tłuszczowych wielowodorotlenowych alkoholi rozpuszczalnych w wodzie, jak monostearynian gliceryny, monolaurynian glikolu lub sacharozy i inne; amidy kwasów sulfonowych parafin jak amid kwasu sulfolaurylowego, amid kwasu sulfostearylowego; amidy kwasów alkiloarylosulfonowych; imidy kwasów dwusulfonowych parafin jak imid kwasu dwulaurylsulfonowego i inne; tlenek polietylenu i jego pochodne, na przykład etoksypochodne alkilofenoli jak etoksynonylofenol, etoksy-izooktylofenol i inne albo etoksypochodne kwasów tłuszczowych jak kwas etoksy-laurynowy, kwas etoksy-stearynowy lub etoksylowe pochodne alkoholi tłuszczowych, jak alkohol etoksy-cetylowy, alkohol etoksy-stearylowy i inne, lub amidy kwasów etoksy-tłuszczowych, etoksy-celuloza i inne.

Według wynalazku stosuje się niejonowe środki powierzchniowo-czynne przy sporządzaniu kopolimerów perełkowych, na ogół w takich ilościach, że nie są one w stanie zemulgować mieszaniny monomerów, a więc od 0,1—10% w odniesieniu do ciężaru stabilizatora suspensyjnego.

Trudno- lub nierozpuszczalne w wodzie nieorganiczne stabilizatory suspensyjne stosuje się na ogół w ilościach od 0,001—5%, zwłaszcza 0,05 do 2% w odniesieniu do ciężaru fazy wodnej. Stosunek faz oleju do wody może wynosić od 1:10 aż do 3:1, nawet przy wsadach w skali technicznej, przy czym mieszanina polimeryzująca nie wykazuje skłonności do sklejania się i zbrylania.

Sieciujące węglowodory wielowinyłowe stosuje się ogólnie w ilościach od 0,5 do 20%, najlepiej 4—12% w odniesieniu do ciężaru mieszaniny mo-

nomerów. Rozpuszczalniki organiczne stosuje się przy otrzymywaniu kopolimerów w ilościach na przykład od 0,25—5%, najlepiej 0,5—3% (w odniesieniu do ciężaru monomerów).

Polarne, polimeryzujące związki zawierające grupy winylowe lub grupy epoksydowe stosuje się przykładowo w ilościach od 0,001—0,2 mola na mol związku monowinyloaromatycznego. Dla zainicjowania reakcji polimeryzacji stosuje się znane sposoby, powodujące powstawanie wolnych rodników, jak na przykład: działanie promieniami o dużej energii, ogrzewanie, dodanie związków rodnikotwórczych, takich jak nadtlenek dwubenzoylu, dwunitryl kwasu azoizomaskowego, nadtlenek dwulauroilu, nadtlenek dwuacetylu, nadbenzoesan III rzędowego butylu i inne.

Sporządzone sposobem według wynalazku żywice cechuje obok wybitnie ujednoliconej wielkości ziarna niezwykle duża wytrzymałość, twardość i trwałość mechaniczna.

Aby otrzymać żywice kationowe trzeba opisać kopolimery perelkowe sulfonować. Spomiędzy różnych stosowanych dotąd sposobów uznano za najlepszy, prowadzący do szczególnie silnych i twardych ziarenek jonitu sposób następujący: sporządzony w opisany sposób kopolimer poddaje się pęcznieniu działaniem chlorowcowęglowodoru w nadmiarze, sulfonuje jednym ze znanych środków sulfonujących i po oddzieleniu tego ostatniego poddaje działaniu pary wodnej. Następnie można na otrzymany według wynalazku sulfonowany kopolimer działać na przykład w znany sposób stężonymi roztworami elektrolitów na przykład roztworem siarczanu sodu, ługu sodowego i inne.

Jako chlorowcowęglowodórów, stosowanych w niedomiarze do wstępnego spęcznienia kopolimeru można użyć: alifatycznych chlorowcowęglowodórów jak dwuchloroetan, dwuchlorometan, trójchloroetylen, czterochloroetylen i inne, dalej aromatycznych chlorowcowęglowodórów, jak chlorobenzen, bromobenzen, chlorotoluen i inne, a także mieszaniny tychże. Używa ich się według wynalazku na ogół w ilościach od 15—40%, najlepiej 20—30% w odniesieniu do ciężaru kopolimeru.

Otrzymane według wynalazku żywice kationowe wykazują obok wybitnie jednolitej wielkości ziarna niezwykle wielką wytrzymałość, twardość i trwałość mechaniczną, która między innymi objawia się tym, że bezpośrednio po sulfonowaniu można kopolimery umieścić w wodzie bez szkodliwego wpływu na mechaniczną trwałość poszczególnych kulistych cząsteczek żywicy kationowej.

Poszczególne cząsteczki żywicy jonowej tworzą przezroczyste jak szkło perełki, bez żadnej rysy lub pęknięcia. Posiadają one około 10-krotnie wyższą wytrzymałość niż kopolimery zawierające grupy kwasu sulfonowego, zdolne do wymiany kationowej, które poddano polimeryzacji perełkowej w obecności anionowych środków powierzchniowo-czynnych. Dalej wykazują żywice kationowe otrzymane według założeń wynalazku, około 5-krotnie wyższą wytrzymałość niż silnie kwaśne wymieniające jonowe, które poddano polimeryzacji perełkowej bez zastosowania jakiegokolwiek środka powierzchniowo-czynnego.

Jeśli poddaje się kopolimer otrzymany według wynalazku chlorowcoalkilowaniu i następnie aminowaniu, to otrzymuje się żywicę anionową wykazującą szczególnie dużą wytrzymałość, trwałość ziarna i bardzo jednolitą wielkość ziarn. Poszczególne cząstki wymieniaacza tworzą przezroczyste jak szkło perełki bez żadnej rysy lub pęknięcia.

Posiadają one około 5-krotnie wyższą wytrzymałość niż odpowiednie kopolimery, które otrzymano na drodze polimeryzacji perełkowej w obecności anionowych środków powierzchniowo-czynnych. Żywice anionowe otrzymane według wynalazku wykazują około 3-krotnie wyższą wytrzymałość niż żywice otrzymane na drodze polimeryzacji perełkowej bez udziału środków powierzchniowo-czynnych.

Z niżej podanych przykładów pierwszy pokazuje, że przy zastosowaniu stosunku faz oleju do wody jak 3:2 nie można uzyskać polimeru perełkowego. Natomiast w przykładzie drugim jest to możliwe, ponieważ stosuje się tam dodatek anionowego środka zwilżającego. Równomierność uziarnienia jest zadowalająca, natomiast twardość jest niedostateczna.

W przykładzie trzecim zastosowano według wynalazku niejonowy środek zwilżający. Daje to produkt o dobrej równomierności uziarnienia i zadowalającej twardości. W przykładzie czwartym poddano uzyskany jak w przykładzie trzecim kopolimer przed sulfonowaniem działaniu środka spęczniającego w niedomiarze. Uzyskano w ten sposób znacznie lepszą twardość produktu.

W przykładach V—VIII opisano kopolimery, które zawierają jeszcze małą część związków wpływających korzystnie na twardość. W przykładzie piątym nie dodano ani anionowego ani niejonowego środka, po czym w następstwie tego równomierność uziarnienia była niezadowalająca. W przykładzie 6-tym dodano środka anionoczynnego; skutkiem tego twardość wypadła źle. W przykładzie VII natomiast dodano zgodnie z założeniami wynalazku niejonowych środków; w ten sposób osiągnięto zarówno dobrą twardość jak i równomierność uziarnienia. W przykładzie VIII uzyskano jeszcze dalsze podwyższenie powyższych cech; zastosowano tam: spęcznienie kopolimeru z pomocą środka spęczniającego użytego w niedomiarze, oraz działanie parą wodną na sulfonowany kopolimer.

Opisane w przykładach V—VII kopolimery przerobiono w przykładach IX—XI na żywice anionowe, z czego również wynika korzystne działanie niejonowych środków powierzchniowo-czynnych zastosowanych według wynalazku.

Przykład I. Mieszaninę 1200 kg styrenu i 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylo-styrenu) z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoylu, jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z fazą wodną, składającą się z 1000 l wody i 6,5 l 3%-owej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu (stosunek faz oleju do wody = 3:2) po czym ogrzewa się stale mieszając przez 4 godziny w 70°C, a następnie przez 8 godzin w 90°C.

Po około 2-godzinnyim czasie polimeryzacji olejiste kropelki skleja się ze sobą i cały wsad poli-

meryzacyjny ulega zbryleniu. Otrzymuje się w rezultacie usieciowany polimer w kawałkach, gruboziarnisty, nie nadający się do otrzymywania perełkowych żywic jonowymiennych.

Przykład II. Mieszaninę 1200 kg styrenu i 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoiłu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z fazą wodną, składającą się z 1000 l wody, 6,5 l 3%-owej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu i 15 kg soli sodowej kwasu laurylosulfonowego (stosunek faz 3:2), a następnie ogrzewa się przez 4 godziny, stale mieszając w temperaturze 70°C, a w końcu przez 8 godzin w temperaturze 90°C.

Powstały perełkowy polimer wykazuje po odwirowaniu od fazy wodnej, po wymyciu wodą i po 2-godzinym wysuszeniu w temperaturze 105°C następującą równomierność uziarnienia:

Wielkość ziarna					
w mm	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,75	0,75—1	1—1,5
%-owy udział	12,7	18,5	36,2	31,7	0,9

700 kg kopolimeru poddaje się spęcznieniu w 350 kg dwuchloroetanu, a następnie działa się nań przez 5 godzin w 100°C 2800 litrami kwasu siarkowego 100%-owego. Po odwirowaniu nadmiaru środka sulfonującego umieszcza się żywicę w nasyconym roztworze siarczanu sodu, a następnie wymywa wodą. Żywica kationowa wykazuje pojemność jonowymienną wynoszącą 5,06 mval/g suchej masy i ścieralność = 82%. Równolegle przeprowadzona próba, w której na sulfonowany kopolimer podziałano bezpośrednio wodą, wykazuje ścieralność = 100%. Oznaczenie ścieralności jako metody badawczej oznaczania wytrzymałości i mechanicznej trwałości żywicy przeprowadzono jak następuje:

100 ml frakcji żywicy o średnicy od 0,5—1 mm miele się przez 1 godzinę w młynku kulowym (o średnicy 15 cm, wysokość 15 cm) z 150 porcelanowymi kulami (11 mm średnicy) przy 100 obrotach/min). Oznacza się ilość żywicy o średnicy ziarna mniejszej niż 0,5 mm i podaje jako ścieralność.

Przykład III. Mieszaninę 1200 kg styrenu i 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoiłu jako inicjatora procesu polimeryzacji miesza się z fazą wodną, składającą się z 1000 l wody, 6,5 l 3%-owej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu i 15 g etoksyizooktylofenolu (stosunek faz oleju do wody = 3:2), a następnie ogrzewa, stale mieszając przez 4 godziny w 70°C i w końcu przez 8 godzin w 90°C. Powstały perełkowy polimer wykazuje po odwirowaniu od fazy wodnej, po odmyciu wodą i po 2-godzinym suszeniu w temperaturze 105°C następującą równomierność uziarnienia:

Wielkość ziarna					
w mm	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,75	0,75—1	1—1,5
%-owy udział	—	35,8	47,9	16,3	—

Po zulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie II otrzymuje się żywicę kationową o pojemności jonowymienną równą 5,08 mval/g suchej masy i ścieralności = 42,6%, względnie w wypadku wymycia wprost wodą — 49,2%.

Przykład IV. Otrzymany jak w przykładzie III kopolimer sulfonuje się jak następuje: 700 kg kopolimeru poddaje się spęcznieniu w 210 kg dwuchloroetanu, po czym działa nań 2800 litrami kwasu siarkowego 100% przez 5 godzin w temperaturze 100°C. Po odwirowaniu nadmiaru środka sulfonującego umieszcza się żywicę w nasyconym roztworze siarczanu sodu, a następnie wymywa wodą. Otrzymana żywica kationowa wykazuje pojemność jonowymienną = 5,04 mval/g suchej masy i ścieralność = 15,6%. Równolegle przeprowadzona próba, w której na zulfonowany kopolimer podziałano wprost wodą, wykazuje ścieralność = 21,3%.

Przykład V. Mieszaninę 1150 kg styrenu, 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) i 50 kg estru metylowego kwasu metakrylowego z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoiłu miesza się z fazą wodną, składającą się z 4500 l wody i 30 l 3%-owej zawiesiny siarczanu baru (stosunek fazy olejowej do wody = 1:3) i następnie ogrzewa się, stale mieszając przez 10 godzin w temperaturze 95°C. Powstały perełkowy polimer wykazuje po odwirowaniu od fazy wodnej, po wymyciu wodą i po wysuszeniu następującą równomierność uziarnienia:

Wielkość ziarna					
w mm	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,75	0,75—1	1—1,5
%-owy udział	20,2	18,7	23,3	23,1	12,7

700 kg kopolimeru poddano spęcznieniu w 400 kg dwuchlorometanu, a następnie podziałano nań 4200 litrami mieszaniny złożonej z dwóch części wagowych 20%-owego oleum i jednej części wagowej kwasu chlorosulfonowego przez 3 godziny w temperaturze 95°C. Po odwirowaniu nadmiaru środka sulfonującego umieszczono w 80%-owym kwasie siarkowym, po 1/4 godziny odsączono, umieszczono w 50%-owym kwasie siarkowym, po 15 minutach odsączono ponownie i w końcu wymyło wodą. Uzyskana żywica kationowa wykazuje pojemność jonowymienną równą 5,14 mval/g suchej masy i ścieralność = 26,2%. Równolegle przeprowadzona próba, w której na produkt działano wprost wodą, wykazywała ścieralność = 27,5%.

Przykład VI. Mieszaninę 1150 kg styrenu, 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) i 50 kg estru metylowego kwasu metakrylowego z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoiłu miesza się z fazą wodną składającą się z 4500 l wody, 30 l 3%-owej zawiesiny siarczanu baru i 10 g oleinianu sodu (stosunek fazy olejowej do wody = 1:3), a następnie ogrzewa się, stale mieszając przez 10 godzin w temperaturze 95°C. Powstały perełkowy polimer wykazuje po odwirowa-

niu od fazy wodnej, po wymyciu i po wysuszeniu następującą równomierność uziarnienia:

Wielkość

ziarna

w mm	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,75	0,75—1	1—1,5
------	---------	---------	----------	--------	-------

%-owy	10,4	17,8	34,2	31,0	6,6
-------	------	------	------	------	-----

udział

Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie V otrzymuje się w rezultacie żywicę kationową o pojemności jonowymiennej równej 5,12 mval/g suchej masy i ścieralności = 74% względnie przy bezpośrednim wymyciu wodą 93%.

Przykład VII. Mieszaninę 1150 kg styrenu, 300 kg dwuwinylobenzenu (50%-owego, reszta etylostyrenu) i 50 kg estru metylowego kwasu meta-krylowego z dodatkiem 5 kg nadtlenu dwubenzoiłu miesza się z fazą wodną, składającą się z 4500 l wody, 30 l 3%-owej zawiesiny siarczanu baru i 10 g kwasu etoksylaurynowego (stosunek fazy olejowej do wody = 1 : 3), a następnie ogrzewa się, stale mieszając przez 10 godzin w temperaturze 95°C. Powstały perełkowy polimer wykazuje po odwirowaniu od fazy wodnej, po wymyciu i po wysuszeniu następującą równomierność uziarnienia:

Wielkość

ziarna

w mm	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—0,75	0,75—1	1—1,5
------	---------	---------	----------	--------	-------

%-owy	—	32,4	50,3	17,3	—
-------	---	------	------	------	---

udział

Po zsulfonowaniu i dalszej obróbce jak w przykładzie V otrzymuje się w rezultacie żywicę kationową o pojemności jonowymiennej równej 5,15 mval/g suchej masy i ścieralności = 12,1% względnie przy bezpośrednim wymyciu wodą 12,8%.

Przykład VIII. Opisany w przykładzie VII kopolimer sulfonuje się jak następuje: do 1000 kg kopolimeru dodaje się 350 kg dwuchlorometanu, następnie przez 4 godziny miesza się dokładnie w temperaturze pokojowej w zamkniętym naczyniu, a następnie działa nań 4200 litrami mieszaniny złożonej z dwóch części wagowych 20%-owego oleum i jednej części wagowej kwasu chlorosulfonowego przez 3 godziny w temperaturze 95°C. 58% użytego środka spęczniającego odzyskuje się.

Na zsulfonowany kopolimer oddzielony od nadmiaru środka sulfonującego działa się przez 4 godziny parą wodną o temperaturze 110°C, a następnie wymywa wodą. Powstaje żywica kationowa o pojemności jonowymiennej równej 5,12 mval/g suchej masy i ścieralności = 1,6%.

Przykład IX. 1000 kg kopolimeru otrzymanego jak w przykładzie V poddaje się spęcznieniu w 2000 kg eteru monochlorodwumetylowego w temperaturze pokojowej przez 15 minut, po czym rozcieńcza się 2000 litrami eteru naftowego (temperatura wrzenia 40—60°C). Następnie dodaje się 300 kg bezwodnego chlorku glinu porcjami przez 1 godzinę w ten sposób, aby temperatura mieszaniny reagującej nie przekroczyła 35°C. Mieszaninę miesza się przez 2 godziny w temperaturze 30°C, po czym żywicę odsącza się na pompie i przemyma wodą z lodem, wodnym roztworem kwasu solnego i znowu wodą. Do chlorometylowanego produktu dodaje się 4000 l 15%-owego wodnego roztworu

trójmetyloaminy i ogrzewa przez 6 godzin w temperaturze 40°C, a następnie wymywa nadmiarem dwunormalnego kwasu solnego, po czym wodą.

Otrzymana żywica anionowa wykazuje pojemność jonowymienną równą 3,92 mval/g suchej masy i ścieralność = 14%.

Przykład X. Otrzymany jak w przykładzie VI kopolimer poddaje się chlorometylowaniu i aminowaniu podobnie jak w przykładzie IX. Otrzymuje się żywicę anionową o pojemności jonowymiennej równej 3,96 mval/g suchej masy i ścieralności = 48%.

Przykład XI. Kopolimer otrzymany jak w przykładzie VII poddaje się chlorometylowaniu i aminowaniu jak w przykładzie IX. Powstała żywica anionowa wykazuje pojemność jonowymienną równą 4,02 mval/g suchej masy i ścieralności = 2,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywic jonowymiennych drogą polimeryzacji perełkowej mieszaniny złożonej z jednego lub wielu związków monowinyloaromatycznych i jednego lub wielu wielofunkcyjnych związków winylowych z dodatkiem lub bez dodatku małych ilości polarnych związków zawierających grupy winylowe lub grupy epoksydowe, albo z dodatkiem lub bez dodatku rozpuszczalników organicznych, przy czym polimerizację prowadzi się w fazie wodnej w obecności trudno- lub nierozpuszczalnych w wodzie nieorganicznych stabilizatorów suspensyjnych, po czym wprowadza się aktywne grupy wymienne, **znamienny tym**, że do fazy wodnej dodaje się małe ilości niejonowego środka powierzchniowo-czynnego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stosunek faz mieszaniny monomerów do wody od 1 : 10 do 3 : 1.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się trudnorozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie stabilizatory suspensyjne w ilościach od 0,001 do 5% w odniesieniu do ciężaru fazy wodnej.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się niejonowe środki powierzchniowo-czynne w takich ilościach, które nie wystarczają do zemulgowania monomerycznych związków winylowych, najlepiej w ilościach od 0,1 do 10% ciężaru stabilizatora suspensyjnego.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimer perełkowy poddaje się spęcznieniu działaniem chlorowcowęgłowodoru w ilościach od 15—40% wagowych w odniesieniu do ciężaru polimeru perełkowego, a następnie sulfonuje się go.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że na polimer perełkowy po zsulfonowaniu działa się parą wodną, a następnie wymywa się w znany sposób wodnymi roztworami elektrolitów i/lub wodą.
7. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimer perełkowy poddaje się chlorowcoalkilowaniu i aminowaniu.