

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 244 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 2717/91

(22) A bejelentés napja: 1991. 08. 15.

(30) Elsőbbségi adatok:
568 297 1990. 08. 16. US

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 12/36

C 08 F 2/18

(40) A közzététel napja: 1995. 03. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 04. 29.

(72) Feltaláló:

Meteyer, Thomas Edward, Gwynedd Valley,
Pennsylvania (US)

(73) Szabadalmas:

Rohm and Haas Co., Philadelphia,
Pennsylvania (US)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás megnövelt felületű adszorbens előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás adszorbens kopolimer fajlagos felületének és porozitásának növelésére szolgál, ahol a kopolimer oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportokat tartalmaz, és legalább 50 tömeg%, vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomert tartalmazó monomerkeverék fázisválasz-

tó anyag jelenlétében végzett szuszpenziós polimerizációjának terméke. Az eljárás során az adszorbens kopolimert 1 molnyi mennyiségre számítva 0,05–1,5 mol, utólagos keresztköteket létesítő Lewis-sav katalizátorral reagáltatják víz és/vagy alkohol jelenlétében.

HU 212 244 B

A találmány tárgya adszorbens kopolimerek, közelebből meglévő, keresztkötéseket tartalmazó adszorbens kopolimerek fajlagos felületének és porozitásának növelése.

Az adszorbensek hatékonysága általában fajlagos felületükkel és porozitásukkal együtt nő. Még a viszonylag nagy kezdeti porozitással és fajlagos felülettel készített makroporozus kopolimerek is megnövekedett adszorpciós késziséget mutatnak, különösen kis molekulákra vonatkozóan, ha fajlagos felületüket növelik.

A 4 263 407 és 4 191 813 számú USA-beli szabadalmi leírások eljárásokat ismertetnek a fajlagos felület és a porozitás növelésére mind gél, mind makroporozus, csekély számú keresztkötést tartalmazó polimer adszorbensek esetén. Ezek az eljárások makrohálószerveket képeznek úgy, hogy a csekély számú keresztkötést tartalmazó polimert a kopolimert duzzasztó de nem oldó szerves oldószerezrel duzzasztják, majd a duzzasztott polimerben egy Lewis-sav katalizátort alkalmazva utólagos keresztkötéseket hoznak létre. A keresztkötések utólagos létrehozása „befagyasztja” a duzzasztott szerkezet helyzetét, így amikor az oldószert eltávolítják, a polimert a pótlólagos keresztkötések erősítik. Ezek meggátolják, hogy a polimer eredeti, duzzadásmentes térfogatára zsugorodjon, és lehetővé teszik, hogy a duzzasztott polimer teljes térfogatát megközelítő térfogatát megtartsa. Amint az oldószert eltávolítják, a duzzasztott szerkezetben üregek maradnak vissza, amelyek a porozitás és fajlagos felület növekedését okozzák. Ez a „makrohálósítás” névvel jelölt eljárás függ a polimer oldószerezben végbemenő duzzadásától, és ennek következtében nagy mértékben függ a kiinduló polimerben meglévő keresztkötések számától. Nagy számú keresztkötést tartalmazó polimerek csekély mértékben duzzadnak oldószerezben, így a fenti szabadalmi leírásoknak megfelelően az ilyen polimerekben a fajlagos felület elérhető növekedése erősen korlátozott.

A 4 543 365 számú USA-beli szabadalmi leírás Lewis-sav katalizátor alkalmazását tárja fel olyan duzzasztott kopolimerek porozitásának növelésére, amelyek nagyobb számú, egészen 80%-ig terjedő keresztkötést tartalmaznak. Az előzőekben említett szabadalmi leírásokhoz hasonlóan a 4 543 365 számú USA-beli szabadalmi leírás a kopolimert duzzasztó szerves anyag alkalmazására vonatkozó kitanítást és példákat tartalmaz.

Kívánatos az, hogy kopolimerek porozitásának növelésére irányuló eljárás mentes legyen szerves oldószereznek a kopolimerek duzzasztására történő alkalmazásától, minthogy ilyen oldószerezek a toxikusság és hulladékéelhelyezés nehézségeivel terhelik az eljárást.

Olyan eljárást dolgoztunk ki, amellyel jelentősen növelhető nagyszámú keresztkötést tartalmazó, helyettesített benzolmonomerekből előállított kopolimerek fajlagos felülete és porozitása. Az eljárásban a kopolimereket a polimer utólagos keresztkötéseinek kialakítására egy Lewis-sav katalizátorral kezeljük víz és/vagy 1–6 szénatomos alkohol jelenlétében.

A találmány eljárás adszorbens kopolimer fajlagos felületének és porozitásának növelésére, ahol a kopolimer oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportokat tartalmaz, és legalább 50 tömeg%, vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomert tartalmazó monomerkeverék fázisválasztó anyag jelenlétében végzett szuszpenziós polimerizációjának terméke. Az eljárás során az adszorbens kopolimert 1 molnyi mennyiségre számítva 0,05–1,5 mol, utólagos keresztkötéseket létesítő Lewis-sav katalizátorral reagáltatjuk víz és/vagy 1–6 szénatomos alkohol jelenlétében.

A nagyszámú keresztkötést tartalmazó kopolimerek, amelyek fajlagos felületük növelésére kezelhetők a találmány szerinti eljárással, magukban foglalják a túlnyomó részben, még előnyösebben legalább 80%-ban, vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomerekből előállított kopolimereket. A leírásban a „túlnyomórészben” 50 tömeg%-nál nagyobb arányt jelent. A vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomerek közül előnyösek azok, amelyekben valamennyi telítetlen csoport reakciókészsége megközelíthetőleg egyenlő, így többek között polivinil-benzolok, így divinil-benzol, trivinil-benzol, és helyettesített divinil-benzolok és trivinil-benzolok. A vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomereken kívül csekély mennyiségben jelen lehetnek olyan, egy olefinkötés révén telítetlen monomerek, amelyek a vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomerekkel kopolimerizálhatók, ezek mennyisége a kopolimer tömegére vonatkoztatva előnyösen kevesebb, mint 50%, előnyösebben kevesebb, mint 40%, még előnyösebben kevesebb, mint 20%, és legelőnyösebben kevesebb, mint 10%. Az egy olefinkötés révén telítetlen monomerek gyakran a vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomer előállítási eljárásának szennyezői, így etilvinil-benzol, amely egészen 45 tömeg%-ig jelen lehet kereskedelmi divinil-benzolban. Míg az egy olefinkötés révén telítetlen monomerek előnyösen benzolszárma-
mazékok, a kopolimer tömegére vonatkoztatva 20%-nál kisebb mennyiségben alifás monomerek is alkalmazhatók.

Előnyösek a szuszpenziós polimerizációval előállított gyöngypolimerek, és különösen előnyösek a szuszpenziós polimerizációval fázisválasztó anyag jelenlétében (lásd például a 4 224 415 számú USA-beli szabadalmi leírást) előállított makroporozus gyöngypolimerek.

A Lewis-sav katalizátorral végzett kezelés előtt a kopolimert előnyösen előkezeljük. Az előkezelés a kopolimer duzzasztását tartalmazza olyan duzzasztó oldószerezben, mint amelyeket a fent idézett 4 263 407 és 4 191 813 számú USA-beli szabadalmi leírások ismertetnek, így etilén-dikloridban vagy propilén-dikloridban, amelyek a kopolimert duzzasztják, de nem oldják. Ezt követi a kopolimer kezelése a duzzasztó oldószerezrel elegyedő nem-duzzasztó folyadékkal, így metanolal a duzzasztó oldószerez helyettesítése és eltávolítása céljából, és végül a kopolimer szárítása a nem-elegyedő folyadék eltávolítására. Az így kezelt száraz polimer

nincs duzzadt állapotban, azonban elméleti megfontolások nélkül úgy véljük, hogy ez az előkezelés

- a) növeli a reakcióképes csoportok hozzáférhetőségét a Lewis-sav katalizátorhoz,
- b) növeli a reakcióképes csoportok reakcióképességét, vagy
- c) mindkét tényezőt növeli.

A nagyszámú keresztkötést tartalmazó kopolimerek utólagos keresztkötéseinek katalizálására alkalmazható Lewis-sav katalizátorok a következők: vas(III)-halogénid, előnyösen vas(III)-klorid; cink-halogenid, előnyösen cink-klorid; ón-halogenid, előnyösen ón-klorid; és alumínium-klorid. A Lewis-sav katalizátor előnyös koncentrációja 0,2–1 mol/mol kopolimer.

Az utólagos keresztkötéseket eredményező reakciót előnyösen olyan közegben végezzük, amely nem duzzasztja a nagyszámú keresztkötést tartalmazó kopolimert, ezek víz és/vagy 1–6 szénatomos alkohol, előnyösen víz és/vagy 1–2 szénatomos alkohol, különösen előnyösen víz és/vagy metanol.

A kopolimer Lewis-sav katalizátor jelenlétében végbemenő reakciójának előnyös körülményei

- a) megnövelt, 25 °C-tól, előnyösen 35 °C-tól a víz és/vagy alkohol – reakcióhoz megválasztott nyomáson érvényes – forráspontjáig terjedő hőmérséklet, és
- b) légköri nyomás.

Víz és légköri nyomás alkalmazása esetén a felső hőmérséklet határ 100 °C, bár 100 °C-ot meghaladó hőmérsékletet is elérhetünk, ha a reakciót a légköri nyomásnál nagyobb nyomáson végezzük. Alacsonyabb forráspontú folyadék alkalmazása esetén alacsonyabb, így 65 °C hőmérsékletet alkalmazunk, ha metanolt használunk légköri nyomáson. Alkalmazhatunk magasabb hőmérsékletet is, ha a nyomás meghaladja a légköri nyomást. A felső hőmérséklet határ gyakorlati értéke 200 °C, amely felett a kopolimer jelentős bomlása megy végbe. Így 25 és 200 °C közötti, előnyösen 35 és 100 °C közötti, és még előnyösebben 35 és 65 °C közötti hőmérsékletet alkalmazhatunk. A kopolimer reakcióideje Lewis-sav katalizátor jelenlétében függ a megválasztott hőmérséklettől, és elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy a rendelkezésre álló reakcióképes csoportok jelentős hányadának reakcióját lehetővé tegye. A reakcióidő előnyösen legalább 0,25 óra, előnyösebben 0,25–16 óra, még előnyösebben 1–8 óra, és legelőnyösebben 2–5 óra. A megadott rövidebb időket előnyösen magasabb hőmérsékletek esetén, azaz 35 °C-ot meghaladó hőmérsékleten alkalmazzuk.

Anélkül, hogy elméleti megfontolásokhoz ragaszkodnánk, úgy véljük, hogy a találmány szerinti eljárás során megfigyelt fajlagos felületnövekedés annak eredménye, hogy a kopolimerben oldalláncként jelen lévő vinilcsoportok reakcióját idézi elő a Lewis-sav katalizátor, miáltal a kopolimerben új, ciklusos szerkezet keletkezik. Ezek a szerkezetek képezik azokat az üregeket, amelyek szükségesek a kopolimer porozitásának és fajlagos felületének növeléséhez. Ezt támasztja alá, hogy a Lewis-sav katalizátorral végbemenő reakció során a vinilcsoport infravörös abszorpciós maximuma intenzitásának csökkenése figyelhető meg.

Mint ahogy a pórusos szerkezet képződéséhez oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportok, azaz olyan vinilcsoportok szükségesek, amelyek nem a polimer láncában vannak, hanem ahhoz kapcsolódnak, a találmány szerinti eljárás szempontjából hasznos, nagy számú keresztkötést tartalmazó benzolkopolimerek azok, amelyek reagálatlan, oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportokat tartalmaznak. Az olefinkötések révén telítetlen benzolmonomerekből származó ilyen reagálatlan, oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportok lesznek jelen a fent leírt kopolimerekben, mint ahogy ezek a csoportok soha nem reagálnak teljesen, hacsak nem kifejezetten különleges körülményeket választunk a reakció teljes végbemenetele érdekében.

A következőkben példákkal szemléltetjük a találmány előnyös kiviteli alakjait. Egyéb adat hiányában valamennyi arány és százalék tömegre van vonatkoztatva, és egyéb adat hiányában valamennyi reagáló anyag kereskedelmi minőségű.

1. példa

Ez a példa szemlélteti nagy számú keresztkötést tartalmazó divinil-benzol kopolimer fajlagos felületének növelését vas(III)-klorid jelenlétében végzett reakció útján. Szuszpenzióban polimerizált gyöngykopolimert alkalmazunk, amely 80% divinil-benzolt és más, egy olefinkötés révén telítetlen, sztirol-típusú monomereket tartalmaz, amelyek a 80% divinil-benzol szennyezőjeként fordulnak elő, amelyek jelentős részét etil-vinil-benzol teszi ki. A kopolimer előállításánál fázisválasztó anyagként toluolt alkalmazunk, a gyöngykopolimer fajlagos felülete a felületnövelés előtt, de az alábbiakban ismertetendő előkezelés után 886 m²/g az alább ismertetendő, Micromeritics típusú berendezéssel végzett meghatározás alapján.

A kopolimert a következő módon előkezeljük: propilén-dikloridban duzzasztjuk környezeti hőmérsékleten 15 perc időtartamig, majd környezeti hőmérsékleten 15 perc időtartamig metanolba mártjuk, és végül a mintát egy éjszakán át 60 °C hőmérsékleten vákuumban szárítjuk.

Az előkezelt mintát a találmány szerinti eljárással kezeljük, amelynek során 4,8 óra időtartamon keresztül tartjuk 35 °C hőmérsékleten vas(III)-klorid olyan vizes oldatában, amely 1 mol kopolimerre számítva 0,22 mol vas(III)-kloridot tartalmaz. Ezután a mintát megszáritjuk, és meghatározzuk fajlagos felületét, amelyhez a Micromeritics Instrument Corp, Norcross GA által gyártott Micromeritics ASAP 2400 típusú berendezést alkalmazzuk, amely nitrogén-deszorpció révén méri a fajlagos felületet 2 nm legkisebb pórusméretig. A kezelt kopolimer fajlagos felületére 1052 m²/g érték adódik, ami lényeges növekedést jelent a kezdeti (kezeletlen) állapothoz tartozó 886 m²/g értékhez képest.

2–3. példa

Ezek a példák az előkezelés kedvező hatását szemléltetik a találmány szerinti eljárás elvégzéséből adódó fajlagos felületnövekedésre. Az ezekben a példákban használt kopolimer mintát az 1. példában leírthoz hasonló módon készítjük, azonban fajlagos felülete az

előkezelés előtt $821 \text{ m}^2/\text{g}$. A kopolimer két részletét kezeljük a találmány szerinti eljárással az 1. példában leírt módszert alkalmazva; a 2. példában nem alkalmazzuk az 1. példában leírt előkezelést, és a 3. példában az 1. példában leírt előkezelést alkalmazzuk a találmány szerinti eljárás alkalmazása előtt. A fajlagos felület mért értékei a következők:

kezeletlen, nem előkezelt polimer	$821 \text{ m}^2/\text{g}$
2. példa (nem előkezelt)	$858 \text{ m}^2/\text{g}$
3. példa (előkezelt)	$914 \text{ m}^2/\text{g}$

Amint látható, az előkezelés a kopolimer fajlagos felületének nagyobb növekedését okozza a találmány szerinti eljárással történő kezelés során.

4-5. példa

Ezek a példák azt szemléltetik, hogy egy másik, duzzadásmentes hatású folyadék alkalmazható a találmány szerinti eljárásban; az ezekben a példákban alkalmazott folyadék metanol. A kopolimer és az előkezelés megegyezik az 1. példában leírtakkal. A 4. és 5. példa kopolimereit ($0,22 \text{ mol/mol}$ kopolimer) vas(III)-kloriddal kezeljük metanolban $4,0$ óra időtartamon keresztül $35 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten; az 5. példa kopolimerét először Triton X-100 nem-ions felületaktív anyag 1 t\% -os vizes oldatával kezeljük a kopolimer metanolal történő nedvesítése elősegítésére („Triton” a Rohm and Haas Company védjegye). A fajlagos felület mérési eredmények a következők:

kezeletlen kopolimer	$886 \text{ m}^2/\text{g}$
4. példa (FeCl_3 , metanol)	$1036 \text{ m}^2/\text{g}$
5. példa (FeCl_3 , metanol, detergens)	$1029 \text{ m}^2/\text{g}$

Amint látható, a találmány szerinti eljárásban víznek metanollal történő helyettesítése csekély hatást gyakorol a fajlagos felület növekedésére, és nem figyelhetünk meg szignifikáns hatást akkor sem, ha a kopolimer metanollal történő nedvesítésének elősegítésére detergenst adagolunk.

6-11. példa

Ezek a példák a reakció hőmérsékletének hatását szemléltetik a találmány szerinti eljárással kapott fajlagos felületnövekedésre. A kopolimer hasonló, mint az 1. példában alkalmazott, azzal a különbséggel, hogy kezdeti fajlagos felülete $865 \text{ m}^2/\text{g}$; előkezelését az 1. példában leírtak szerint végezzük. A 6-8. példák esetén a kopolimer előkezelt mintáit vas(III)-klorid vizes oldatában tartjuk 4 óra időtartamon keresztül az I. táblázatban feltüntetett hőmérsékleten; a 9-11. példák esetén az előkezelt mintákat vas(III)-klorid metanolos oldatában tartjuk $4,0$ óra időtartamon keresztül a feltüntetett hőmérsékleten. A reakció körülményei és a fajlagos felület mérési eredményei az I. táblázatban láthatók.

I. táblázat

Példa	Folyékony közeg	Hőmérséklet ($^\circ\text{C}$)	Fajlagos felület (m^2/g)
kezeletlen			865
6.	víz	35	893
7.	víz	50	895

Példa	Folyékony közeg	Hőmérséklet ($^\circ\text{C}$)	Fajlagos felület (m^2/g)
8.	víz	100	910
9.	metanol	35	931
10.	metanol	50	921
11.	metanol	65	921

12-17. példa

Ezek a példák a Lewis-sav katalizátor koncentrációjának megváltoztatása által a kopolimer fajlagos felületére gyakorolt hatást szemléltetik. Az ezekben a példákban alkalmazott kopolimer megegyezik a 6-11. példákban alkalmazottal, az előkezelést az 1. példában leírtak szerint végezzük. A Lewis-sav katalizátor koncentrációja 1 mól kopolimerre vonatkoztatva $0,22$ vagy $0,44 \text{ mól}$ a II. táblázat szerint. A kopolimert a feltüntetett hőmérsékleten $4,0$ óra időtartamig kezeljük. A kapott kopolimer gyöngyök fajlagos felülete a II. táblázatban látható.

II. táblázat

Példa	Lewis-sav koncentráció	Hőmérséklet ($^\circ\text{C}$)	Fajlagos felület (m^2/g)
kontroll	-		865
12.	0,22	35	893
13.	0,44	35	920
14.	0,22	50	895
15.	0,44	50	911
16.	0,22	100	910
17.	0,44	100	926

18-19. példa

Ezek a példák a találmány szerinti eljárásban különböző Lewis-sav katalizátorok alkalmazását szemléltetik. Az 1. példa szerinti, előkezelt kopolimer kezelésére ($0,22 \text{ mol/mol}$ kopolimer) cink-klorid oldatot alkalmazunk $4,0$ óra időtartamig $55 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten vízben (18. példa), illetve metanolban (19. példa). Az ellenőrző mintát nem kezeljük Lewis-sav katalizátorral. A fajlagos felület mérési eredményei a következők:

kontroll	$886 \text{ m}^2/\text{g}$
18. példa	$923 \text{ m}^2/\text{g}$
19. példa	$950 \text{ m}^2/\text{g}$

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás adszorbens kopolimer fajlagos felületének és porozitásának növelésére, ahol a kopolimer oldalláncként kapcsolódó vinilcsoportokat tartalmaz, és legalább 50 tömeg%, vinilcsoporttal legalább kétszeresen helyettesített benzolmonomert tartalmazó monomerkeverék fázisválasztó anyag jelenlétében végzett szuszpenziós polimerizációjának terméke, *azal jellemezve*, hogy az adszorbens kopolimert 1 mól nyi mennyiségre számítva $0,05$ - $1,5 \text{ mol}$, utólagos ke-

resztkötéseket létesítő Lewis-sav katalizátorral reagáltatjuk víz és/vagy 1–6 szénatomos alkohol jelenlétében.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy víz és/vagy 1–2 szénatomos alkohol jelenlétében folytatjuk le.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy víz és 1–2 szénatomos alkohol jelenlétében folytatjuk le.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy Lewis-sav katalizátorként

i) egy vas(III)-halogenidet, előnyösen vas(III)-kloridot, vagy

ii) egy cink-halogenidet, előnyösen cink-kloridot alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót legalább 25 °C, előnyösen 25 és 200 °C közötti hőmérsékleten folytatjuk le.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a Lewis-sav katalizátorral végzett kezelés előtt a kopolimert duzzasztó oldószerrel

duzzasztva előkezeljük, a duzzasztó oldószerrel azzal elegyedő, duzzadásmentes hatású folyadékkal helyettesítjük, és a duzzadásmentes hatású folyadékot eltávolítjuk.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a duzzadásmentes hatású folyadékot szárítással távolítjuk el.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kopolimert legalább 0,25 óra, előnyösen 0,25–16 óra időtartamon keresztül reagáltatjuk a Lewis-sav katalizátorral.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy adszorbens kopolimerként legalább 80 tömeg% benzolmonomert tartalmazó monomerkeverékből előállított kopolimert alkalmazunk.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy adszorbens kopolimerként a kopolimer tömegére számítva kevesebb, mint 20 tömeg%, egy olefinkötés révén telítetlen, 2–10 szénatomos alifás monomert tartalmazó monomerkeverékből előállított kopolimert alkalmazunk.