



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219001
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 17 03 81
(21) (PV 1940-81)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 220/34
C 08 F 220/38
B 01 J 41/12

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

[75]

Autor vynálezu

MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc., KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob výroby slabě bazických anexů

1

2

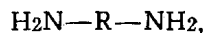
Vynález se týká způsobu výroby slabě bazických anexů, jehož podstata spočívá v tom, že se na zesíťovaný kopolymer obsahující volné epithioskupiny působí aminy nebo diaminy nebo jejich roztoky. Používá se amin obecného vzorce



kde

R₁ je vodík, alifatický alkyl C₁ až C₈, cykloparafin C₃ až C₆ a

R₂ je alifatický alkyl C₁ až C₈, cykloparafin C₃ až C₆ nebo fenyl a diamin obecného vzorce



kde

R je alifatický řetězec C₂ až C₁₂ nebo benzenové jádro.

Tyto anexy lze použít pro sorpci stříbra, zlata, platinových kovů ze zředěných roztoků, louženců rud, odpadních vod a podobně.

Vynález se týká způsobu výroby slabě bazických anexů polymeranalogickými reakcemi.

Slabě bazické anexy jsou iontoměniče obsahující primární, sekundární či terciární aminoskupiny. Výměnná kapacita těchto měničů je silně závislá na pH sorpčního prostředí.

Pro přípravu slabě bazických anexů existuje celá řada postupů, přičemž nejčastěji mají polymerní skelet tvořen kopolymerem styren-divinylbenzen, kopolymerem derivátů akrylové kyseliny s vhodnými síťovadly nebo fenol-formaldehydovými polykondenzáty.

Specifická ionexu závisí kromě jiných faktorů i na mikrookolí výměnné skupiny, kde se mohou uplatnit specifické interakce různých funkčních skupin.

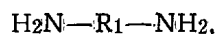
Předmětem vynálezu je způsob výroby slabě bazických anexů, který spočívá v tom, že se na zesíťované kopolymery obsahující volné epithioskupiny působí aminy nebo diaminy, a to buď samotnými, nebo jejich roztoky ve vhodném rozpouštědle. Jako modifikační činidlo jsou s výhodou použity primární nebo sekundární aminy obecného vzorce



kde

R_1 je H, alifatický alkyl C_1-C_8 , cykloparafin C_3-C_6 a

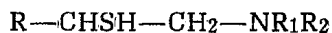
R_2 je alifatický alkyl C_1-C_8 , cykloparafin C_3-C_6 nebo fenyl. Dále jsou s výhodou použity diaminy obecného vzorce



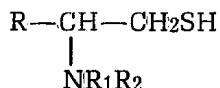
kde

R_1 je alifatický řetězec obsahující 2–12 atomů uhlíku nebo cyklohexyl či benzenové jádro. Aminy či diaminy mohou být použity buď samostatně, což je výhodné z hlediska izolace produktu zvláště u nízkomolekulárních těkavých derivátů, nebo v roztoku — s výhodou ve vodě, alkoholech, diethyletheru, dioxanu nebo aromatických uhlovodících.

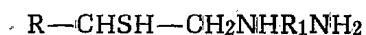
Při reakci, která probíhá za normální i zvýšené teploty dochází k roštěpení thiiranového cyklu za vzniku derivátů typu



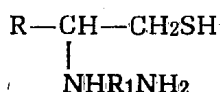
respektive



u diaminů pak



respektive



Se vzrůstem reakční teploty vzrůstá rychlost zabudování aminu či diaminu do polymerního skeletu, současně však vzrůstá i podíl vedlejších reakcí doprovázený poklesem obsahu volných merkaptoskupin. Na podíl zreagovaných thiiranových skupin má vliv i délka modifikačního činidla, případně specifický povrch gelu.

Jako polymerní materiály obsahující volné epithioskupiny lze výhodně použít zesíťované, případně makroporesní kopolymery 2,3-epithiopropylmethakrylátu nebo 2,3-epithiopropylakrylátu s divinylbenzenem, ethylendi(meth)akrylátem, 2-hydroxyptopylendi(meth)akrylátem či N,N'-methylenbisakrylamidem. Dále lze výhodně použít gely připravené modifikací gelů obsahujících epoxyskupiny thiomocovinou nebo thiokyanátem.

Podle vynálezu připravené slabě bazické anexy obsahují v sousedství aminoskupiny volnou merkaptoskupinu, která se může podílet na tvorbě vznikajících komplexů a ovlivňuje tak specifickou sorpci. Tyto anexy lze použít pro sorpci stříbra, zlata, platiny, kovů, například ze zředěných roztoků, louženců rud, odpadních vod apod.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Příklad 1

Makroporézní sférický kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu $320 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahu 2,3-epithiopropylmethakrylátu 10 % hmot. byl ve skleněné ampuli opatřené septovým uzávěrem převrstven roztokem ethylaminu (4 ml/g gelu) ve vodě o koncentraci $6,3 \text{ mol/l}$. Po 8 hodinách zahřívání na 80°C byl produkt odfiltrován, promyt vodou a vysušen. Získaný anex obsahoval 0,78 % hmot. N, přičemž jeho výměnná kapacita byla $1,3 \text{ mekv/g}$.

Příklad 2

Makroporézní sférický kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-styren-divinylbenzen obsahující 30 % hmot. 2,3-epithiopropylmethakrylátu byl smíchán ve skleněné ampuli s desetinásobným přebytkem (vztaženo na obsah thiiranových skupin) bezvodého ethylaminu a ponechán při laboratorní teplotě po dobu 72 hodin. Po odstranění nezreagovaného ethylaminu obsahoval připravený anex 1,64 % hmot. N.

Příklad 3

Makroporézní kopolymer 2,3-epithiopropylakrylát-ethylendiakrylát obsahující 60 % ETPA byl za stejných podmínek jako v příkladu 2 modifikován methyloaminem. Připravený suchý anex obsahoval 2,68 % hmot. N a sorboval z roztoku dusičnanu stříbrného $1,7 \text{ mmol Ag/g}$ gelu.

Příklad 4

Makroporézní sférický kopolymer ETPMA-EDMA o velikosti částic 90–250 μm , specifickém povrchu 28 m^2/g a obsahu ETMPA 60 % hmot. byl suspendován ve vodném roztoku, 1,2-diaminoethanu (koncentrace 3,3 mol/l, 4 ml roztoku/g gelu) a zahříván na teplotu 80 °C po dobu 8 hodin. Po izolaci, promytí a vysušení obsahoval produkt 4,15 % hmot. N. Po modifikaci za obdobných podmínek (jako rozpouštědlo použit ethanol) 1,6-diaminohexanem, případně 1,12-diaminododekanem obsahoval produkt 2,3 (resp. 0,35) % hmot. N.

Příklad 5

Makroporézní sférický kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 105 m^2/g modifikovaný thiomočovinou byl suspendován v desetinasobném přebytku bezvodého 1,2-diaminoethanu a ponechán při laboratorní teplotě 8 hod. Výměnná kapacita připraveného anexu byla 1,78 mekv/g.

Příklad 6

Makroporézní kopolymer ETMPA-EDMPA obsahující 60 % hmot. ETPMA o specifickém povrchu 77 m^2/g a velikosti částic 180–250 μm byl zahříván po dobu 8 hodin na teplotu 80 °C s nasyceným roztokem p-(resp. m-)

fenylendiaminu v dioxanu. Získaný produkt obsahoval 1,8 (resp. 1,5) % N.

Příklad 7

Kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 170 m^2/g byl zahříván s roztokem anilinu ve směsi benzen-ethylalkohol (10 : 1) na teplotu 75 °C po dobu 8 hod. Výměnná kapacita takto připraveného anexu byla 0,56 mekv/g.

Příklad 8

Makroporézní kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylát-ethylendimethakrylát modifikovaný thiokyanatanem draselným o specifickém povrchu 105 m^2/g byl suspendován v desetinasobném přebytku bezvodého diethylaminu a ponechán při laboratorní teplotě 24 hod. Výměnná kapacita takto připraveného anexu byla 1,42 mekv/g.

Příklad 9

Zesíťovaný kopolymer 2,3-epoxypropylmethakrylát-2-hydroxypropylendimethakrylát o specifickém povrchu 116 m^2/g byl po modifikaci thiomočovinou zahříván s roztokem cyklohexylaminu (respektive dicyklohexylaminu) v ethylalkoholu na teplotu 60 °C po dobu 8 hod. Získaný anex obsahoval 1,25 (respektive 0,48) % hmot. dusíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

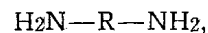
Způsob výroby slabě bazických anexů vyznačený tím, že se na zesíťovaný kopolymer obsahující volné epithioskupiny působí aminy obecného vzorce



kde

R_1 je vodík, alifatický alkyl s počtem uhlíků 1 až 8, cykloparafin s počtem uhlíků 3 až 6 a

R_2 je alifatický alkyl s počtem uhlíků 1 až 8, cykloparafin s počtem uhlíků 3 až 6 nebo fenyl, nebo diaminy obecného vzorce



kde

R je alifatický řetězec obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, nebo benzenové jádro, přičemž aminy a diaminy je možno použít ve formě roztoků.