

Opublikowano dnia 10 maja 1956 r



C07c 143/50

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37010

Kl. 12 q, 20/04

Instytut Tworzyw Sztucznych *)

(Warszawa, Polska)

Sposób otrzymywania kationitu zawierającego grupy sulfonowe

Udzielono patentu z mocą od dnia 16 września 1953 r.

Jak wiadomo przez wprowadzenie grup sulfonowych do żywicy typu fenoplastów można otrzymać wymiennicze jonowe. Według dotychczasowych danych z literatury fachowej wymiennicze tego typu produkowane są w ten sposób, że kwasy o- i p-fenolosulfonowe kondensuje się z fenolem i formaldehydem aż do otrzymania mas nierozpuszczalnych. Obecność fenolu jako składnika mieszaniny kondensującej jest konieczna ponieważ jest on składnikiem polifunkcyjnym pozwalającym na utworzenie wielkiej cząstki rozbudowanej przestrzennie we wszystkich kierunkach. Tylko cząsteczki rozbudowane przestrzennie w dostatecznym stopniu we wszystkich kierunkach posiadają dostateczną nierozpuszczalność, aby związek mimo posiadania hydrofilnych grup sulfonowych mógł spełniać rolę wymiennicza. Dodatek fenolu jako składnika mieszaniny kondensującej jest konieczny, mimo

że jego obecność obniża zdolność wymienną produktu obniżając ogólną procentową zawartość grup sulfonowych. Kondensacja samych kwasów o- i p-fenolosulfonowych jako układów dwufunkcyjnych prowadzi do powstania wielkich cząstek o strukturze liniowej, które posiadając dużo grup hydrofilnych (sulfonowych) są łatwo rozpuszczalne w wodzie i nie mogą być zastosowane jako wymiennicze jonowe.

Oprócz tego zagęszczenie grup metylenowych w układzie pierścienia fenolowego w wielkiej cząsteczce wymiennicza daje układ o małym stopniu mikroporowatości w rezultacie czego szybkość wymiany jonowej nie jest zbyt wielka, co jest niewątpliwie wadą z punktu widzenia zastosowania technicznego. Kondensacja mieszaniny kwasów fenolosulfonowych i fenolu z nadmiarem formaldehydu może wytworzyć układy wielko-cząsteczkowe posiadające hydrofilne grupy metylowe, które z tych czy innych powodów nie mogły wejść w reakcję z aktywnymi wodorami składników procesu. Powstająca substancja wielko-cząsteczkowa będzie wskutek tego łatwiej

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są Tadeusz Ignacy Rabek, Janusz Lindeman i Edward Buntner.

pęczniejąca w roztworach wodnych i wskutek tego słabsza mechanicznie. Wymieniacze tego typu istotnie posiadają niezbyt dobrą wytrzymałość mechaniczną, dość znaczną ścieralność ziarna, duży stopień pęcznienia pod działaniem roztworów wodnych, który jest zmienny zależnie od pH roztworu.

Obecnie stwierdzono doświadczalnie fakt, nie opisany w literaturze chemicznej i nie dający się z góry przewidzieć, że grupy sulfonowe kwasów fenolosulfonowych lub ich metylenowych pochodnych w określonych warunkach reagują z wolnymi grupami metylołowymi w ten sposób że wydziela się cząsteczka kwasu siarkowego a pozostałe elementy łączą się ze sobą z wytworzeniem mostku metylenowego. Reakcję powyższą można schematycznie przedstawić w sposób następujący:



gdzie przez R i R₁ oznaczają układy pierścieniowe aromatyczne posiadające grupy hydroksylowe i inne w rodzaju metylenowych i sulfonowych.

Omówiona kondensacja „siarkowa” może być wykorzystana do utworzenia wielkiej cząsteczki nierozpuszczalnej w wodzie ze związków wyjściowych, które dzięki posiadaniu dużej liczby grup sulfonowych są łatwo rozpuszczalne. Utworzenie rozbudowanego przestrzennie związku wielkocząsteczkowego przez wykorzystanie opisanej reakcji kondensacji z wydzieleniem kwasu siarkowego prowadzi do wytworzenia innego układu niż opisana wyżej kondensacja stosowana do otrzymania kationitów. W przypadku kondensacji siarkowej powstają układy rozgałęzione w przeciwieństwie do układów siatkowych będących wynikiem kondensacji fenolu, kwasów fenolosulfonowych i formaldehydu. W rezultacie otrzymuje się układ o równie skomplikowanej budowie przestrzennej, całkowicie nierozpuszczalny w wodzie ale posiadający większe „oczka” sieci przestrzennej. Dzięki temu do układu takiego łatwiej dyfundują jony podlegające wymianie na grupach sulfonowych, przez co szybkość wymiany jonowej jest znacznie większa i układ pęcznieje w znacznie mniejszym stopniu niż układy otrzymywane dotychczasowymi sposobami. Okazało się poza tym, że właściwości mechaniczne tak otrzymanej substancji są znacznie lepsze niż kationitów produkowanych według dotychczas znanych sposobów.

Reakcje kondensacji z wydzieleniem kwasu siarkowego można kierować w szerokich granicach w tym znaczeniu, że liczba przereagowanych

grup sulfonowych dających rozgałęzienia może być mniejsza lub większa zależnie od warunków procesu. Dzięki temu istnieje możliwość uzyskania kationitów o różnej zdolności wymiennej i odpowiednio do tego innych właściwościach mechanicznych i chemicznych.

Istotą wynalazku jest zastosowanie reakcji kondensacji z wydzieleniem kwasu siarkowego między grupami sulfonowymi i grupami metylołowymi do otrzymania wymieniacza jonowego.

Niżej podane przykłady w niczym nie ograniczają istoty zakresu i możliwości stosowania wynalazku zarówno do produkcji wymieniaczy sulfonowych jak i innego rodzaju.

Przykład I. 1 mol kwasu o- lub p-fenolosulfonowego lub ich mieszaniny kondensuje się z 0,5 mola formaldehydu w środowisku kwaśnym aż do otrzymania odpowiedniego kwasu dwuoksydwufenylometanodwusulfonowego. W następnej fazie reakcji otrzymuje się z niego pochodną jednometylową przez dalszą reakcję z 0,5 molem formaldehydu. Otrzymany związek ogrzany w obecności kwasu siarkowego do temperatury powyżej 50 °C kondensuje się z wydzieleniem cząsteczki kwasu siarkowego i utworzeniem żelu posiadającego zdolność do wymiany kationów, odpowiadającą 2,8 gval/kg suchej substancji.

Przykład II. 1 mol kwasu o- lub p-fenolosulfonowego lub ich mieszaniny kondensuje się z 1 molem formaldehydu w środowisku alkalicznym lub słabo kwaśnym aż do powstania rozpuszczalnego w wodzie kwasu polimetylenofenolosulfonowego o niezbyt wielkim ciężarze cząsteczkowym i posiadającego wolne grupy metylołowe. Związek ten ogrzewany następnie w obecności wolnego kwasu siarkowego ulega kondensacji z wydzieleniem dalszym ilości kwasu siarkowego i wytworzeniem nierozpuszczalnego żelu wykazującego zdolność do wymiany jonowej rzędu 2,2 gval/kg.

Przykład III. 1 mol kwasu o-lub p-fenolosulfonowego lub ich mieszaniny kondensuje się w obecności kwasu siarkowego z 1 molem formaldehydu w podwyższonej temperaturze, np. 70 °C, aż do otrzymania żelu wykazującego zdolność do wymiany jonowej rzędu 3,6 gval/kg.

Przykład IV. 1 mol fenolu sulfonuje się za pomocą 1,2 mola kwasu siarkowego otrzymując mieszaninę kwasów o- i p-fenolosulfonowych, następnie dodaje się 1,3 mola formaldehydu i przez ogrzewanie do 100 °C przeprowadza się w żel, wykazujący zdolność wymiany kationów wielkości 2,5 gval/kg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kationitu zawierającego grupy sulfonowe, znamienny tym, że prowadzi się reakcję między kwasami sulfonowymi aromatycznymi i aromatycznymi karbinolami w środowisku kwaśnym w ten sposób, aby część grup sulfonowych weszła w reakcję z grupą oksymetylenową z wydzieleniem na ich miejsce grupy metylenowej powodującej połączenie poszczególnych cząsteczek związków wyjściowych w jeden układ wielocząsteczkowy nierozpuszczalny w wodzie i innych rozpuszczalnikach, przy czym pozostałe nieprzereagowane grupy sulfonowe z materiałów wyjściowych funkcjonują jako grupy wymieniające jony w tak utworzonej substancji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się aromatyczny karbinol otrzymany działaniem aldehydów, a w szczególności formaldehydu, na aktywne związki aromatyczne zdolne do reakcji metylolowania.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że reakcje prowadzi się w obecności kwasu siarkowego, solnego lub fosforowego wziętych w ilości większej niż 1,1 mola na 1 mol związku zawierającego grupy sulfonowe.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze leżącej powyżej 50 °C i poniżej 150 °C, a w szczególności w temperaturze 70 °C.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że reakcji poddaje się związek aromatyczny zawierający w cząsteczce jednocześnie grupy sulfonowe zdolne do reakcji oraz grupy karbinolowe zdolne do reakcji, przy czym wielkość cząsteczki materiału wyjściowego może być różna.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że reakcji poddaje się mieszaninę zawierającą pochodne sulfonowe i karbinolowe otrzymane jednocześnie.
7. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że wytworzenie pochodnej sulfonowej, pochodnej karbinolowej i reakcję kondensacji z wydzieleniem kwasu siarkowego prowadzi się w jednej operacji.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako związek wyjściowy stosuje się fenol, jego homologi i związki zawierające grupy hydroksylowe o funkcjach fenolowych.

Instytut Tworzyw Sztucznych