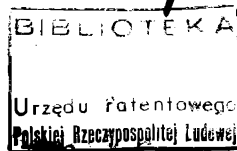


Opublikowano dnia 31 lipca 1963 r.

08f 15/32



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

64,15/32

Nr 47225

Kl. 39 ~~e, 25/01~~
Kl. internat. C 08 f

Tadeusz Ignacy Rabek
Wrocław, Polska

Janusz Lindeman
Wrocław, Polska

Sposób wytwarzania kopolimeru nienasyconych kwasów karboksylowych z dwuwinyłowymi węglowodorami aromatycznymi nadającego się do wymiany kationów

Patent trwa od dnia 15 stycznia 1962 r.

Kopolimeryzacja nienasyconych kwasów karboksylowych, w szczególności kwasów akrylowego i metakrylowego, z odpowiednią ilością co najmniej czterofunkcyjnego monomeru usieciowującego daje nierozpuszczalne w wodzie produkty nadające się do wymiany kationów. Do kopolimeryzacji zazwyczaj stosuje się dwuwinylobenzen jako monomer usieciowujący.

Kopolimeryzacja wolnych kwasów karboksylowych z dwuwinylobenzenem, jeśli ją prowadzić w wodnej zawieszynie dla wytworzenia kopolimeru w kształcie kulistych ziaren, napotyka na szereg trudności technicznych wywołanych tym, że wolne kwasy są łatwo rozpuszczalne w wodzie, podczas gdy dwuwinylobenzen w wodzie się nie rozpuszcza. W rezultacie kopolimeryzacja przebiega nieprawidłowo o tyle, że skład

produktu powstającego na początku i pod koniec reakcji może być bardzo różny. Kationowa żywica o takim niejednorodnym składzie nieprawidłowo wymienia jony, nierównomiernie pęcznieje i ulega zniszczeniu przez szybkie rozkruszanie ziarna pod działaniem powstających naprężeń.

Wymienione trudności próbowano usunąć stosując do kopolimeryzacji z dwuwinylobenzenem odpowiednie nitryle kwasów karboksylowych. Powstający kopolimer, zawierający grupy nitrylowe, poddany następnie hydrolizie zamienia się w odpowiedni kopolimer z grupami karboksylowymi spełniający zadanie wymiany jonowej.

Nitryle kwasów karboksylowych nienasyconych są jednak również (aczkolwiek z mniej-

szym stopniu niż kwasy) rozpuszczalne w wodzie, w wyniku czego wymienionych wyżej trudności procesu kopolimeryzacji i związanych z tym wad występujących w gotowym produkcie do tychczas całkowicie usunąć nie było można.

Stwierdzono, że proces kopolimeryzacji nitryli nienasyconych kwasów karboksylowych z dwuwinylobenzenem można prowadzić w takich warunkach, aby wymienione usterki zostały całkowicie usunięte. Istota wynalazku polega na zastosowaniu wodnego roztworu soli najlepiej wielowartościowego kationu i anionu (np. siarczan glinu) zawierającego ponadto stabilizator emulsji (żelatyna, polialkohol winylowy i in.) obok wielowartościowego alkoholu (np. glikol etylenowy, propylenowy itp.). Wodny roztwór spełnia rolę fazy rozpraszającej, w której rozpuszczalność nitrylu została dodatkem soli praktycznie wyeliminowana. Ponadto mieszaninę monomerów, to jest nitrylu i dwuwinylobenzenu, rozcieńcza się dobrym rozpuszczalnikiem dla obydwóch składników (np. benzenem, toluenem itp.). Obecność w czasie kopolimeryzacji obojętnego rozpuszczalnika powoduje wytworzenie produktu o mniej zwartej strukturze, spęczniecie ziaren kopolimeru, co w znacznej mierze ułatwia i przyspiesza następny proces hydrolizy grup nitrylowych. Hydrolizę prowadzi się roztworami wodnymi wodorotlenku sodowego lub potasowego w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, który w czasie hydrolizy oddestylowuje wraz z wodą. W tych warunkach otrzymuje się kationit o dostatecznie dużej szybkości wymiany jonowej (jak wiadomo jest ona dla kationitów z czynnymi grupami karboksylowymi stosunkowo niezbyt duża).

Niżej podany przykład uwidacznia istotę wynalazku i w niczym nie ogranicza możliwości jego stosowania do innych niż podano nitryli, innych monomerów usieciowujących i innych soli, wielowodorotlenowych alkoholi i rozpuszczalników.

Przykład. Mieszaninę 35 części wagowych akrylonitrylu i 4 części wagowych dwuwinylobenzenu rozcieńcza się 12 częściami wagowymi rozpuszczalnika — benzenem. Roztwór monomerów wprowadza się do mieszanego z odpowiednio dobraną szybkością roztworu złożonego z 64 części wagowych wody, 1,4 części wagowych żelatyny, 4 części wagowych siarczanu glinu, 13 części wagowych glikolu etylenowego. Po

ogrzaniu mieszaniny do temperatury 80°C dodaje się 0,5 części wagowych nadtlenu benzolu w 6 częściach wagowych benzenu i ogrzewa 10 godzin stale mieszając. Po skończonej polimeryzacji oddziela się ziarnisty kopolimer od roztworu wodnego i bez odparowywania zawartego w nim benzenu poddaje hydrolizie w 160 częściach wagowych 37%-owego roztworu wodnego wodorotlenku sodowego w temperaturze, w której benzen powoli odparowuje. Wydajność polimeryzacji przekracza 80%, a wydajność hydrolizy 95%. Otrzymany kationit wykazuje zdolność wymienną rzędu 10 mval/g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimeru nienasyconych kwasów karboksylowych z dwuwinyłowymi węglowodarami aromatycznymi przez wstępną kopolimeryzację dyspersyjną nitrylu kwasu nienasyconego z dwuwinylowym węglowodorem aromatycznym i następującą hydrolizę grup nitrylowych do grup karboksylowych za pomocą roztworu wodorotlenku sodowego, znamienny tym, że przed kopolimeryzacją mieszaninę monomerów rozcieńcza się nierozpuszczalnym w wodzie rozpuszczalnikiem organicznym zawierającym inicjator polimeryzacji, zaś jako ośrodek rozpraszający stosuje wodny roztwór soli nieorganicznej o jedno lub wielowartościowym kationie zawierający wielowodorotlenowy alkohol, a rozpuszczalnik organiczny usuwa się ze środowiska reakcji podczas hydrolizy przez odparowanie.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się węglowódor aromatyczny, zwłaszcza benzen, w ilości 5—35% mieszaniny monomerów.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako sole nieorganiczne stosuje się w mieszaninie lub pojedynczo sole kwasów: solnego, siarkowego o kationach jednowartościowych alkalicznych lub glinowe.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się glikole zwłaszcza glikol etylenowy lub poliglikol etylenowy.

Tadeusz Ignacy Rabek
Janusz Lindeman