

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261038

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 226/06,

C 08 F 212/36

(22) Přihlášeno 17 07 86

(21) PV 5427-86.L

(40) zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

JURAČKA FRANTIŠEK ing. CSc., MATĚJÍČEK ALOIS ing. CSc., PARDUBICE,
JUŠTOVÁ ZUZANA ing., OLOMOUC, SIVOKOVÁ MARTA ing., SMEJKALOVÁ MONIKA,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy měniče aniontů obsahujícího silně bázičké funkční skupiny pyridiniové

Způsob přípravy měniče aniontů spočívá v reakci suspenzního perlového kopolymeru 2-vinylpyridinu a/nebo 4-vinylpyridinu, případně jiných vinylických monomerů a di-vinylbenzenu s epichlorhydrinem ve vodném prostředí při teplotě 20 až 90 °C v molárním poměru dusíku kopolymeru k epichlorhydrinu 1:0,6 až 1:1,2 po dobu 1 až 24 hodin za vzniku silně bázičkých funkčních skupin 2,3-dihydroxypropylpyridiniumchloridových. Použitý epichlorhydrin vyhovuje pro syntézu jednak technicky z hlediska reaktivity i dostupnosti a jednak i z hlediska zdravotního při opatrné manipulaci.

Vynález se týká způsobu přípravy měniče aniontů obsahujícího silně bázecké funkční skupiny pyridiniové.

Silně bázecké polymerní měniče aniontů, obsahující funkční skupiny s kvarterním dusíkem, typu benzyltrimethylamoniumbenzyl(dimethyl(2-hydroxyethyl)amonium-, nebo benzylpyridinium- jsou syntetizovány na kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, případně jiného sířujícího činidla se dvěma nebo více vinylickými skupinami. Jejich syntéza spočívá v podstatě v reakci kopolymeru styrenu a divinylbenzenu s chlormethyletherem v přítomnosti Friedel-Craftsových katalyzátorů a následující reakci kopolymeru, obsahujícího skupiny chlormethylenové, tedy polyvinylbenzylchlorid, s terciárním aminem, např. trimethylaminem, dimethylaminoethanolem, pyridinem apod. Vzhledem k vysoké reaktivitě chloru skupiny polyvinylbenzylchloridu s terciárním dusíkem aminu, nebo heterocyklu pyridinu, konvertuje se snadno většina těchto skupin ve funkční skupiny kvarterní amoniové nebo pyridiniové.

Tato poměrně snadná a úspěšná reakce s vysokými výtěžky konverze má však také významnou zápornou stránku technologickou nebo z hlediska zdravotního rizikovou, totiž použití a manipulace s chlormethyletherem a reakční kapalinou po chlormethylaci. Chlormethylether a zvláště pak reakční kapalina po chlormethylaci obsahují určitá, a někdy dosti vysoká množství bischlormethyletheru, látky s prokázaným silným karcinogenním účinkem. Samotný monochlormethylether má účinky mutagenní a je rovněž podezřelý z karcinogenní účinnosti.

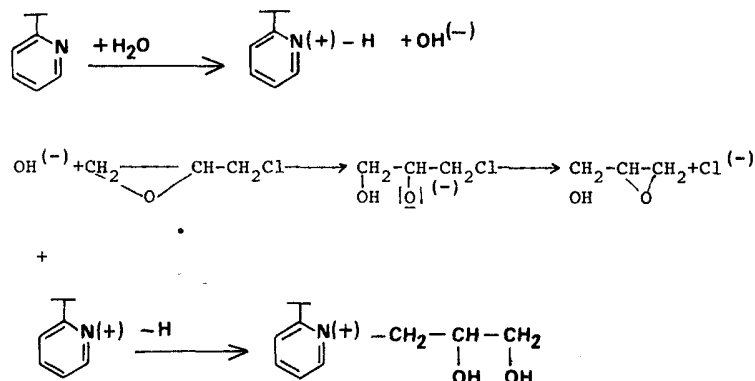
V syntéze silně bázeckých anexů byla proto vyvíjena snaha nahradit tuto cestu přípravy jinou, bez použití chlormethyletheru, např. aminoalkylace kopolymerů styrenu reakcí s methylolamidů kyselin, jako je např. methylolftalimid apod. Další cestou přípravy polymerních anexů bez použití chlormethyletheru je syntéza těchto pryskyřic na bázi kopolymerů vinylpyridinu a/nebo jejich derivátů a homologů a následující kvarterizací (alkylací) pyridinového dusíku. Z pyridinových vinylických sloučenin, použitých pro syntézu těchto typů anexů, je v literatuře uvedena celá řada, např. 2-, 3-, nebo 4-vinylpyridin, 2-methyl-4-vinylpyridin, 2-methyl-5-vinylpyridin, 2-methyl-6-vinylpyridin, 3-methyl-4-vinylpyridin, 5-methyl-2-vinylpyridin, 4-methyl-2-vinylpyridin, 2,4-divinylpyridin, 5-ethyl-2-vinylpyridin, 1,3-bis(dimethylamino)-2-(5-vinyl-2-pyridin)propan, apod.

Jako sířovací činidlo pro kopolymer byl nejčastěji použit divinylbenzen, ale také divinylpyridin, ethylenglykoldiakrylát, nebo také dimethakrylát, butadien, divinylacetylen. V řadě případů bylo použito při kopolymeraci některých komonomerů, zejména styren, vinyltoluen, ale také akrylonitril, isopren, chloropren, estery kyseliny akrylové nebo methakrylové apod.

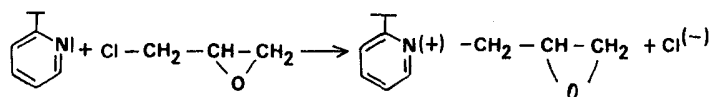
Jako alkylačního činidla pro převedení pyridinového dusíku terciárního na dusík kvarterní, pyridiniový byla použita nejrůznější činidla, jako např. methylchlorid, methylbromid, benzylchlorid, methyljodid, butylbromid, dimethylsulfát, methyl-p-toluensulfonát, dodecylbromid, mono- a dichlorhydrin glycerinu, dimethylamin a dimethylaminhydrochlorid v roztoku formaldehydu. Všechna tato alkylační činidla mají nevýhodu, že jsou buď příliš drahá, jako např. methyljodid, methylbromid, nebo při práci jsou obtížná svým zápachem a působením na sliznici, např. benzylchlorid, nebo jejich výpary jsou zdraví příliš nebezpečné, např. dimethylsulfát, nebo konverze terciárního dusíku na dusík kvarterní je příliš nízká - mono- a dichlorhydrin glycerinu, allylchlorid.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy měniče aniontů obsahujícího silně bázecké funkční skupiny pyridiniové na bázi kopolymeru vinylpyridinu, případně jiných vinylických monomerů a divinylbenzenu, vyznačující se tím, že suspenzní perlový kopolymer 2-vinylpyridinu a/nebo 4-vinylpyridinu, případně jiných vinylických monomerů ze skupiny zahrnující styren, estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové a vinylacetát, s divinylbenzenem se podrobí reakci s epichlorhydrinem ve vodném prostředí při teplotě 20 až 90 °C v molárním poměru dusíku kopolymeru k epichlorhydrinu 1:0,6 až 1:1,2 po dobu 1 až 24 hodin.

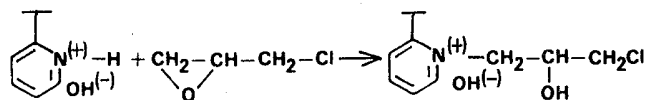
Výhoda předloženého vynálezu spočívá především v tom, že pro kvarterizaci dusíku pyridinového na dusík pyridiniový lze s výhodou použít epichlorhydrin, který vyhovuje technicky jak z hlediska reaktivity, tak i z hlediska dostupnosti, ale také z hlediska zdravotního při opatrné manipulaci jako v technologii epoxidových pryskyřic. Ve vodném prostředí probíhá reakce epichlorhydrinu s dusíkem polyvinylpyridinu těmito reakčními mechanismy:



Produktem této reakce je poly(2,3-dihydroxypropylvinylpyridinium)chlorid, který je dostatečně stálý ve formě svých solí. Reakce ovšem může být provázena dalšími vedlejšími reakcemi v malém rozsahu, jako např. přímou reakcí chloru epichlorhydrinu s dusíkem



nebo reakcí přímo skupiny epoxy s hydratovaným dusíkem polyvinylpyridinu



Bylo by možno ještě dále uvažovat možnosti reakcí epichlorhydrinu s hydroxylem funkční skupiny, avšak tyto reakce, pokud vůbec probíhají, pak jen velmi omezeně, poněvadž souhlas mezi stanovenými hodnotami kvarterního dusíku v pryskyřici a hmotnostním přírůstkem pryskyřice po kvarterizaci svědčí o reakci pouze jedné molekuly epichlorhydrinu s jedním dusíkem polymeru.

V následujících příkladech provedení jsou uvedeny postupy přípravy anexu reakcí kopolymerů 2- a/nebo 4-vinylpyridinu s epichlorhydrinem, které ilustrují přípravu anexů podle předloženého vynálezu.

P ř í k l a d 1

Perlový, suspenzní kopolymer byl připraven ze směsi 255 hmot. dílů 2-vinylpyridinu, 36,4 hmot. dílu divinylbenzenu (jehož složení bylo: 64 % hmot. divinylbenzenu, 32 % hmot. ethylvinylbenzenu, 3 % hmot. diethylbenzenu a 1 % hmot. naftalenu), 1,5 hmot. dílu benzoylperoxidu a 2,9 hmot. dílu azobisisobutyronitrilu v 1% škrobovém mazu při teplotě 68 °C a po proběhnutí polymerační reakce vytvrzován dalším zahříváním 2 h na 80 °C, promytý důkladně vodou, o velikosti částic 0,3 až 1,0 mm v průměru (s výtěžkem 94 % teorie na monomery). Kopolymer byl rozmíchán v 800 hmot. dílech destilované vody a suspenze vyhřáta na 80 °C. Potom byl k míchané směsi zvolna během 2 h přidáván epichlorhydrin, 165 hmot. dílů. Kopolymer během příkapu epichlorhydrinu silně zbotnal a přešel z barvy světle žluté v tmavě karmínovou. Po ukončení příkapu byla směs míchána ještě 1 h a pak ochlazena, okyselena 7% kyselinou chloro-

vodíkovou do zřetelně kyselé reakce a míchána dalších 30 minut. Během okyselení a po něm se zvětšil objem anexu už jen nepatrně. Anex byl důkladně promyt vodou a stanoveny jeho vlastnosti. Získáno bylo 770 hmot. dílů vlhkého odsátého anexu o velikosti částic 0,4 až 1,25 m v průměru, s obsahem vlhkosti 52 až 56 % hmot. s výměnnou kapacitou slabě bázičnou 1,35 mekv/ml a silně bázičnou 1,10 mekv/ml.

P ř í k l a d 2

Kopolymer připravený postupem stejným jako v příkladu 1, ze 127 hmot. dílů 4-vinylpyridinu (97%), 10 hmot. dílů styrenu, 4 hmot. díly vinylacetátu, 20 hmot. dílů divinylbenzenu (o složení jako v příkladu 1), 1,5 hmot. dílu benzoylperoxidu a 1,0 hmot. dílu azobisisobutyronitrilu, bylo kvarterizováno ve vodné suspenzi 72,5 hmot. díly epichlorhydrinu při teplotě 20 °C po dobu 24 h. Pak byl anex důkladně promyt vodou, okyselen 7% kyselinou chlorovodíkovou do zřetelně kyselé reakce a po 1 h mícháni znovu důkladně promyt vodou. Anex tmavě červeno-hnědé barvy, měl obsah vlhkosti 58 % hmot., slabě bázičnou kapacitu 1,2 mekv/ml a silně bázičnou výměnnou kapacitu 1,35 mekv/ml.

P ř í k l a d 3

Kopolymer připravený suspenzní kopolymerací podle příkladu 1, ze 115 hmot. dílů 2-vinylpyridinu a 115 hmot. dílů 4-vinylpyridinu, 15 hmot. dílů styrenu a 5 hmot. dílů methylnmethakrylátu a 28 hmot. dílů divinylbenzenu, bylo kvarterizováno ve vodné suspenzi v 700 hmot. dílech vody za mícháni při teplotě 70 °C příkappem 162 hmot. dílů epichlorhydrinu během 90 minut, po ukončení příkappu míchána suspenze anexu ještě 1 h při 80 °C, načež byla okyselena po ochlazení na 40 °C do zřetelně kyselé reakce 7% kyselinou chlorovodíkovou a míchána dalších 30 minut. Po ochlazení promývána důkladně vodou do ztráty kyselé reakce eluátu.

Získaný anex, temně oranžové barvy, s obsahem 55 až 57 % hmot. vlhkosti, měl slabě bázičnou výměnnou kapacitu 1,12 mekv/ml a silně bázičnou výměnnou kapacitu 1,25 mekv/ml.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy měničů aniontů obsahujícího silně bázičnou funkční skupinu pyridiniovou na bázi kopolymeru vinylpyridinu a divinylbenzenu, vyznačující se tím, že suspenzní perlový kopolymer 2-vinylpyridinu a/nebo 4-vinylpyridinu, případně jiných vinylických monomerů ze skupiny zahrnující styren, estery kyseliny akrylové a/nebo methakrylové, vinylacetát, s divinylbenzenem se podrobí reakci s epichlorhydrinem ve vodném prostředí při teplotě 20 až 90 °C v molárním poměru dusíku kopolymeru k epichlorhydrinu 1:0,6 až 1:1,2 po dobu 1 až 24 hodin.