

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

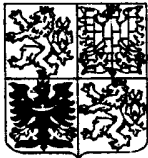
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1068-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08. 04. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.04.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19714582**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 11. 98**
(Věstník č. 11/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 J 41/14

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Lütjens Holger Dr., Köln, DE;
Ingendoh Axel Dr., Odenthal, DE;
Gassen Karl-Rudolf Dr., Ratingen, DE;
Wenzl Peter Dr., Köln, DE;
Rall Klaus Dr., Köln, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby silně bazických anionto-
měničů s ethylenoxidem**

(57) Anotace:

Způsob spočívá v reakci slabě bazických ani-
ontoměničů, které nesou terciální aminosku-
pinu, s ethylenoxidem za hodnoty pH 7 až 11,
která se upravuje dávkováním kyseliny, při-
čemž reakce probíhá při teplotě 70 až 75°C.

CZ 1068-98 A3

JUDr. Miroslav VŠETEČKA
advokát
USO SO PRAHA 2, Mláčkovská 2

Způsob výroby silně bazických aniontoměničů s ethylenoxidem

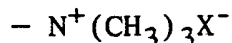
Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby silně bazických aniontoměničů na bázi zesíťovaných vinylaromátových polymerů reakcí slabě bazických aniontoměničů, které nesou terciární aminoskupinu, s ethylenoxidem za definovaných podmínek.

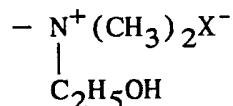
Dosavadní stav techniky

Slabě bazické aniontoměniče jsou ve vodě nerozpustné polymery, které obsahují primární a/nebo sekundární a/nebo terciární aminoskupiny, přičemž aniontoměniče s primárními aminoskupinami mohou sloužit jako výchozí produkty pro výrobu aniontoměničů se sekundárními případně terciárními aminoskupinami případně s kvarterními amoniiovými skupinami.

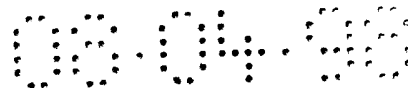
Silně bazické aniontoměniče obsahují kvarterní amoniiové skupiny, s výhodou kvarterní amoniiové skupiny typu I :



nebo typu II :



kde X^- znamená anion z řady hydroxyl, chlorid, síran, bromid, jodid, fluorid, sulfid, hydrosíran, hydrosulfid, fosforečnan, difosforečnan, monofosforečnan, uhličitán, hydrouhličitán, citrát, tartrát, ftalát.



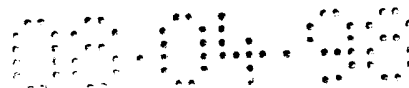
Oba typy mají rozdílnou bazicitu, a jak je i jinak obvyklé v iontoměničových technologiích, volí se také u aniontoměničů - podle druhu požadovaného užití - pryskyřice podle její bazicity. Zatímco aniontoměniče typu I jsou dostupné reakcí pryskyřic, které nesou primární aminoskupinu s obvyklými alkylačními prostředky jako je methylchlorid, získají se aniontoměniče typu II reakcí pryskyřic, které nesou terciární aminoskupinu s chlkoethanolem. Taková reakce vedoucí k typu II se popisuje příkladně v příkladu 6 DE-AS 1 054 715. Tam se ethylenoxid při teplotě 30 °C vede směsí zředěné kyseliny sírové a slabě bazického aniontoměniče, který nese dimethylaminoskupinu.

Ukázalo se ovšem, že tyto silně bazické aniontoměniče sice splňují zamýšlené úkoly, ale zatěžují okolí nečistotami, které vznikají při jejich výrobě nebo během použití. Úkol vynálezu spočívá v tom, dát k dispozici silně bazické aniontoměniče typu II, které by v tomto ohledu překonaly iontoměniče podle stavu techniky.

V minulosti byly činěny pokusy odstranit sloučeniny, které vznikají při výrobě iontoměničů - nezreagované výchozí materiály nebo nízkomolekulární nezesíťované polymery - opakovaným praním vodou, což je nákladné a přináší jen částečný úspěch.

Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní objeveno, že kvalitní silně bazické aniontoměniče typu II vzniknou tehdy, jestliže se při kvaternaci pracuje za určitých teplotních podmínek

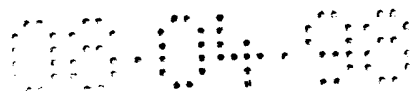


a určitých hodnot pH.

Předmět vynálezu je tedy způsob výroby silně bazických aniontoměničů na bázi zesíťovaných vinylaromátových polymerů reakcí slabě bazických aniontoměničů, které nesou terciární aminoskupinu, s ethylenoxidem, vyznačující se tím, že se slabě bazický aniontoměnič nechá reagovat s ethylenoxidem při teplotě 70 až 75 °C a hodnotě pH 7 až 11, s výhodou 8 až 10.

Vinylaromátové polymery, tvořící základ iontoměničů, jsou polymery na bázi vinylaromátů jako styren, vinyltoluen, ethylstyren, α -methylstyren, chlorstyren, o-chlormethylstyren, m-chlormethylstyren, p-chlormethylstyren, vinylpyridin, vinylnaftalen. Mohou se použít také polymery, při jejichž výrobě se zároveň použijí nearomatické monomery s kopolymerovatelnou dvojnou vazbou na molekulu. Mezi takové monomery patří příkladně kyselina akrylová, metakrylová, estery kyseliny akrylové, estry kyseliny metakrylové, akrylnitril, metakrylnitril, akrylamid, metakrylamid, vinylchlorid, vinylidenchlorid, vinylacetát. Monoethylenicky nenasycené monomery k výrobě vinylaromátových polymerů neobsahují s výhodou více než 10 % hmotnostních těchto nearomatických monomerů, vztaženo na celkovou hmotnost monomeru.

Vinylaromátové polymery jsou zesíťovány - s výhodou kopolymerací se zesíťujícími monomery s více než jednou, s výhodou se dvěma nebo třemi kopolymerovatelnými dvojnými vazbami C=C- na molekulu. Takové zesíťující monomery zahrnují příkladně polyfunkční aromáty jako di- a tri-vinylbenzeny, divinylethylbenzen, divinyltoluen, divinylxylen, divinylnaftalen, polyfunkční allylaromáty jako di-



a triallylbenzeny, kyanuráty nebo isokyanuráty jako tri-
vinylkyanurát, triallylkyanurát, trivinylisokyanurát,
triallylisokyanurát, N,N -C₁-C₆-alkylendiakrylamidy
a -dimetakrylamidy jako N,N -methylendiakrylamid a -dimeta-
krylamid, N,N -ethylendiakrylamid a -dimetakrylamid, poly-
vinyl- a polyallylethery nasycených C₂-C₂₀-polyolů s 2 až
4 OH-skupinami na molekulu, jako příkladně ethylenglykol-
divinyl- a -diallylether a diethylenglykoldivinyl- a di-
allylether, estery kyseliny akrylové a metakrylové s ne-
nasycenými alkoholy C₃-C₁₂ nebo nasycenými polyoly C₂-C₂₀
s 2 až 4 OH-skupinami na molekulu jako allylmethakrylát,
ethylenglykoldi(meta)akrylát, glycerintri(meta)akrylát,
pentaerythrittetra(meta)akrylát a divinylethylenmočovina
a divinylpropylenmočovina a divinyladipát, alifatické
a cykloalifatické olefiny s 2 nebo 3 izolovanými dvojnými
vazbami C=C- jako hexadien-1,5, 2,5-dimethylhexadien-1,5,
oktadien-1,7, 1,2,4-trivinylcyklohexan. Jako zesítující
monomery se obzvláště osvědčily divinylbenzen (jako směs
isomerů) a směsi divinylbenzenu a alifatických uhlovodíků
C₆-C₁₂ s 2 nebo 3 dvojnými vazbami C=C-. Zesítující mono-
mery se používají obecně v množství 2 až 20 % hmotnostních,
s výhodou 2 až 12 % hmotnostních, vztaženo na celkové
množství použitých polymerovatelných monomerů.

Zesítující monomery se nemusí používat v čisté formě,
nýbrž také ve formě jejich technicky dostupných směsí nižší
čistoty (jako příkladně divinylbenzen ve směsi s ethylsty-
renem).

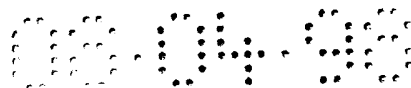
K výrobě slabě bazických aniontoměníčů ze zesítovaných
vinylaromátových polymerů se může použít proces chlormethy-
lace nebo aminomethylace - vždy s následující aminací.

Po procesu chlormethylace se vyrobí zesíťovaný vinylaromátový polymer obsahující chlormethylové skupiny, který pak reaguje s aminy jinými než terciárními a polyaminy, jako příkladně reakce zesíťovaného polystyrenu s monochlor-dimethyletherem a následující aminace s dimethylaminem.

Po procesu aminomethylace reaguje potom zesíťovaný vinylaromátový polymer s reaktivními deriváty ftalimidu, jako je příkladně N-chlor-methylftalimid a výsledné imidy se hydrolyzují na odpovídající primární aminy. Tyto primární aminoskupiny pak mohou reagovat s obvyklými alkylačními prostředky, jako příkladně methylchlorid, nebo reduktivní alkyací podle Leuckart-Wallach s karbonylovými sloučeninami a kyselinou mravenčí jako redukčním prostředkem.

Zesíťované vinylaromátové polymery nesoucí terciární aminoskupiny představují výchozí produkty pro způsob podle vynálezu. S výhodou obsahují 0,3 až 2 aminoskupiny na aromatické jádro. Výchozí produkty mohou být gelovité nebo makroporézní.

Doporučuje se suspendovat slabě bazické aniontoměniče (= výchozí produkt) ve formě terciárního aminu za míchání ve vodě. Zpravidla se voda již před přidavkem výchozího produktu nebo alternativně suspenze výchozího produktu ve vodě zahřeje na předpokládanou reakční teplotu. Potom se postupně nebo s výhodou pokud možno kontinuálně uvádí ethylenoxid rychlostí, která umožňuje spolehlivé řízení teploty. Přitom se trvale kontroluje pH-hodnota a přidavkem vhodné anorganické silné kyseliny, příkladně kyseliny sírové, fosforečné, chlorovodíkové a jiných kyselin udržuje s $pK_a < 2$, v požadované oblasti, a s výhodou v průběhu celé reakce. Celkové



množství přidané kyseliny činí zpravidla 0,4 až 0,6, s výhodou 0,48 až 0,52 mol, vztaženo na aminoskupiny výchozího produktu.

Pokud je žádoucí zreagovat terciární aminoskupiny pokud možno kvantitativně na kvarterní amoniové skupiny, doporučuje se použít na mol terciární aminoskupiny až 3, s výhodou 1,05 až 1,5 mol ethylenoxidu. Po ukončení přidávání ethylenoxidu se nechá ještě přiměřenou dobu doreagovat. Přitom je možné přesvědčit se o postupu reakce analýzou odebraných vzorků. Po ukončení reakce se zbývající ethylenoxid odstraní, reakční produkt se promyje vodou a případně převede vodným roztokem soli do formy chloridu hydroxidu nebo síranu. Způsobem podle vynálezu je možné dosáhnout stupně přeměny terciárních aminoskupin na kvarterní amoniové skupiny více jak 95 %, s výhodou přes 98 % a obzvláště přes 99 %.

Příklady provedení vynálezu

Procentní údaje v následujících příkladech se vztahují vždy na hmotnost.

P ř í k l a d 1

3 000 l N,N-dimethylamino-methyl-polystyrenu se za míchání suspenduje v 4 000 l zcela odsolené vody. Zahřeje se na 70 °C a v průběhu 2 hodin se nadávkuje celkem 477 kg ethylenoxidu. Teplota se přitom udržuje v rozmezí 70 až 75 °C. Během dávkování ethylenoxidu se kontinuálně sleduje pH-hodnota násady. Současným kontinuálním přidáváním 250 až 350 l 96 %-ní kyseliny sírové se udržuje pH-hodnota v rozme-

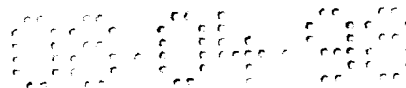
zí 8 až 10. Po ukončení přidávání ethylenoxidu se míchá ještě 2 hodiny při teplotě 70 °C. Stripováním dusíkem a následným snížením tlaku na asi 20 kPa se z násady odstraní nezreagovaný ethylenoxid. Potom se produkt převede do promývací kolony se síťovými patry a promyje se zcela odsolenou vodou. Přidá se 4 000 l 20 % vodného roztoku roztoku chloridu sodného a ponechá se 2 hodiny. Potom se produkt promyje do neutrální reakce zcela odsolenou vodou. Totální kapacita se měří v val/l a odpovídá množství bazických skupin na mol/l iontoměniče.

Výtěžek : 4 500 l
Totální kapacita : 1,15 val/l
Stupeň kvaternity : 99,5 %
Obsah nízkomolekulárních polymerů : pod hranicí prokazatelnosti.

P ř í k l a d 2 (srovnání bez kontroly pH)

3 000 l N,N-dimethylamino-methyl-polystyrenu se za míchání suspenduje v 4 000 l zcela odsolené vody. Zahřeje se na teplotu 70 °C a v průběhu 4 hodin se nadávkuje celkem 550 kg ethylenoxidu. Teplota se přitom udržuje v rozmezí 70 až 75 °C. Stripováním dusíkem a následným snížením tlaku na asi 20 kPa se z násady odstraní nezreagovaný ethylenoxid. Přebytek ethylenoxidu se používá, protože část ethylenoxidu má sklon k samovolné polymeraci na polyethylenglykol. Reakce se řídí tak, aby iontoměnič byl úplně ethoxylován.

Potom se produkt převede do promývací kolony se síťovými patry. Přidá se 4 000 l 20 % roztoku chloridu sodného a ponechá se 2 hodiny. Potom se produkt promyje do neutrální



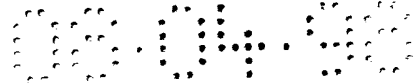
reakce zcela odsolenou vodou.

Výtěžek : 4 000 l

Totální kapacita : 1,00 val/l

Stupeň kvaternity : 88,1 %

Obsah nízkomolekulárních polymerů : = 2,5 g/ml.



UDr. Milos VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Háčova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby silně bazických aniontoměničů na bázi zesíťovaných vinylaromátových polymerů reakcí slabě bazických aniontoměničů, které nesou terciární aminoskupinu, s ethylenoxidem, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se slabě bazický aniontoměnič nechá reagovat s ethylenoxidem při teplotě 70 až 75 °C a hodnotě pH 7 až 11.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hodnota pH v průběhu celé reakce udržuje v rozmezí 7 až 11.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se slabě bazický aniontoměnič nechá reagovat s ethylenoxidem při hodnotě pH 8 až 10.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se hodnota pH upravuje kontinuálním přidáváním kyseliny sírové.