



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 169

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 07 78
(21) PV 4496-78

(51) Int. Cl. C 08 J 9/28

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 15 06 82

(75)

Autor vynálezu MATĚJČEK ALOIS ing., CSc., PARDUBICE
VAŠÍČEK ZDENĚK ing., CHRUDIM
MANDÍK LUMÍR ing., PARDUBICE
MUSIL VÁCLAV, ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob odstraňování inertních porogenů z makroporézních kopolymerů

1

Předmět vynálezu je nový způsob odstraňování inertních porogenů ze skupiny esterů mastných kyselin a polyesterů nebo jejich směsí z makroporézních zesíťovaných kopolymerů.

Základní makroporézní zesíťované kopolymery se získávají suspenzní kopolymerací směsí monomerů s jednou dvojnou vazbou a monomerů s více dvojnými vazbami. Kopolymerace je vedena za přítomnosti inertní látky, tj. mastných kyselin, esterů a polyesterů, která je v základní monomerní směsi rozpustná a vlastní kopolymerační reakce se nezúčastní.

Vzhledem ke své nesnášenlivosti se vznikajícím kopolymerem se při probíhající gelaci inertní látka odděluje z reagující fáze, přičemž zůstává uzavřena jako inertní fáze ve vznikající makromolekulární síti. Tak se vytvoří při kopolymeraci prostorová síť, obsahující inertní porogen. Následným odstraněním tohoto porogenu se uvolní jím zaujímaný prostor a vytvoří se vlastní makroporézní struktura kopolymeru. Vytvořené póry značně zvětší povrch materiálu a usnadní výměnu mezi kapalným nebo plynným médiem a sorbentem. Se stupněm odstranění inertní látky vzrůstá porozita, objem pórů i měrný povrch, což přispívá k lepšímu využití kopolymeru jako sorbentu nebo při dalším stupni syntézy ionexů (Seidl J. a kol.: Adv. in Polymer Science I 113-213 1967).

Dosud používané způsoby odstraňování inertních porogenů byly založeny na jejich prosté destilaci (např. při použití těkavých uhlovodíků), nebo jejich přehánění vodní parou (pat. NDR č. 35794; Kuhn K. A.: J. Polymer Sci 6 (1968) 2689). Výšemolekulární látky se

extrahovaly alkoholy (brit. pat. č. 1, 126 168) nebo různými rozpouštědly (pat. NSR č. 1, 234 385, brit. pat. č. 1, 140 910), v případě použití nenasyčených karboxylových kyselin jako porogenů byl popsán (čs. autorské osvědčení 182564) způsob odstraňování těchto inertních porogenů pomocí extrahovadel specifického chemického složení.

Dále je popsáno odstraňování těchto porogenů pomocí alkálií (franc. pat. č. 1, 483 946 brit. pat. č. 1, 115 019).

Nevýhodou popsaných způsobů je hlavně to, že základní kopolymer v příslušném extrakčním činidle nebotná (alkálie) nebo botná málo a pomalu (estery, étery). Podmínkou úspěšně probíhající extrakce je totiž, aby základní skelet kopolymeru, vzniklý polymerací monomerů s jednou a více dvojnými vazbami, nejdříve nabotnal. Tím se značně urychlí difuze porogenu ze skeletu.

Uvedené nedostatky řeší tento vynález, který se týká způsobu odstraňování porogenů z makroporézních kopolymerů, připravených suspenzí radikálovou kopolymerací styrenu s divinylbenzenem v přítomnosti porogenů ze skupiny zahrnující mastné kyseliny, estery a polyester, extrakcí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že zesíťovaný kopolymer se při teplotě 20 °C až 140 °C uvede na dobu 10 až 180 minut do styku s extrakčním činidlem tvořeným aromatickými uhlovodíky, popřípadě substituovanými na jádře alkylovými skupinami, o celkovém počtu uhlíkových atomů 6 až 10 a/nebo alifatickými chlorovanými uhlovodíky s počtem uhlíkových atomů 1 až 6. Styk kopolymeru s extrakčním činidlem se provede s výhodou v míchaném systému částic nebo v pevném loži. Výhodné je rovněž odstraňovat během extrakce z kopolymeru vodu destilačním způsobem, a to při bodu varu směsi extrakčního činidla a vody, a použít k extrakci extrakční činidlo recyklované.

Způsob podle vynálezu se provádí buď šaržovitě v míchaném reaktoru nebo kontinuálně v průtokové koloně. Jeho technickou předností je ta okolnost, že se jako extrakčního činidla používá kapalín, jež jsou svou charakteristickou strukturou blízké struktuře kopolymeru a tedy velmi dobře a rychle botnají základní skelet (tab. 1). Dále, že jsou vesměs dobrými rozpouštědly mastných kyselin, přičemž se např. rozpustnost kyseliny stearové v toluenu s teplotou zvyšuje, při teplotě blízké bodu varu se tato rozpouští neomezeně (viz tab. 2).

Tabulka 1

Doba botnění (min)	Přírůstek objemu (%)
1	15
2	19
4	24
8	30
15	34
20	35

Tabulka 2

Teplota °C	Rozpustnost kyseliny stearové(% hmot.)
20	13,25
30	27,48
40	45,08
50	65,62
60	87,96
70	neomezeně

Dále je třeba jako přednost tohoto způsobu extrakce uvést to, že aromatické uhlovodíky tvoří při destilaci s vodou azeotropické směsi, což umožňuje v jedné operaci zbavit kopolymer vlhkosti a současně vyextrahovat perogen. Po kondenzaci par azeotropu se kapalina rozdělí na organickou fázi, která se vrací zpět do extrakce, a vodnou fázi, která se odvádí do odpadních vod.

Podle tohoto vynálezu se k odstraňování porogenu používají: benzen, toluen, etylbenzen, xylen, tetrachlormetan, etylbenzen, xylen, tetrachlormetan, etylenchlorid, dichlor-
etan, trichlorethan, trichloretylen, dichlorpropan, dichlorbutan, chlorbenzen nebo jejich směsi, popřípadě směsná aromatická rozpouštědla s koncem destilace až do 200 °C.

K přípravě makroporézních kopolymerů se jako porogeny používají sloučeniny ze skupiny mastných kyselin (kyselina kaprylová, kapronová, kaprinová, pelargová, laurová, myristová, palmitová, stearová, arachová, olejová apod.), nebo dále ze skupiny esterů či polyesterů. Ty jsou pak reakčními produkty odvozenými z alkoholů (glycerinu, trimetylolpropanu, trimetylolmanitu, etylenglykolu, propylenglykolu, 1,3-butandiolu, nižšího polyetylenglykolu apod.), dikarboxylových kyselin (ftalové, izoftalové, tereftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové), popřípadě aduktů těchto kyselin s maleinanhydridem, dále kyseliny malonové, jantarové, glutarové, adipové, pimelové, korkové, azelainové, sebakové a monokarboxylových kyselin (kapronové, kaprinové, kaprylové, laurové, myristové, palmitové, stearové, arachové a behenové), dále mastných kyselin z nevysychavých rostlinných či živočišných olejů nebo hydrogenovaných mastných kyselin z olejů rostlinného či živočišného původu, pryskyřičných kyselin z kalafuny či jiných přírodních pryskyřic a syntetických mastných kyselin lineárních či rozvětvených.

Při přípravě makroporézních kopolymerů se vychází z monovinylických monomerů, jako je styren, vinyltoluen, vinylnaftalen, estery kyseliny akrylové nebo metakrylové, vinylpyridin aj., a z polyvinylických síťujících složek, např. z divinylbenzenu, trivinylbenzenu, glykol-dimetakralátu, polyvinyletanu a divinyloxyetanu.

Podle vynálezu se obvykle postupuje tak, že se provádí suspenzní kopolymerace směsi monomerů s inertní látkou (porogenem) ve vodném prostředí za použití dispergačních činidel (např. polyvinylalkoholů) a běžných iniciátorů (organických peroxidů). Polymeruje se běžným způsobem při teplotě závislé na povaze výchozích monomerů a použitého iniciátoru. Po skončení reakce se z reaktoru nejdříve odstraní vodná fáze filtrací ponornou nučí, nebo

se vypustí vodná fáze od již částečně nabotnalého kopolymeru v extrakčním činidlo. Perličkový vzniklý kopolymeru se dále promyje vodou za míchání a přistoupí se k odstraňování inertní látky (porogenu) z kopolymeru. Do kotle se připustí extrakční činidlo a směs se míchá 10 až 180 min. (podle charakteru kopolymeru a extrakčního činidla) při teplotě 20 až 140 °C (podle typu extrakčního činidla). V případě, že se extrakce provádí při bodu varu směsi, páry odcházející z reaktoru se kondenzují, z kondenzátu se odděluje vodná vrstva a vrstva extrahovačla se vrací do reaktoru. Po skončení extrakce se extrakční činidlo odtlačí přes filtrační nuč a extrakce se opakuje podle typu extrahovačla ještě vícekrát, až se porogen kvantitativně odstraní. Po usušení extrahovaného kopolymeru se získá makroporézní perličkový produkt mléčně zakaleného až křídového vzhledu.

V případě, že se extrakce provádí kontinuálně, spustí se kopolymer po provedené kopolymeraci do promývací a současně extrakční kolony opatřené dvěma filtračními dny. Extrakční činidlo se do kolony dává při měrném zatížení 2 až 3 ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$) a extrakce je ukončena po projití 2 až čtyř objemů extrakčního činidla, vztaženo na objem nabotnalého kopolymeru.

Získaný makroporézní kopolymer se použije přímo jako sorbent nepolárního charakteru pro sorpci různých organických látek. Ještě významnější je jeho aplikace jako nosného skeletu pro syntézu různých typů ionexů, a to jak katexů, tak anexů silně¹ slabě disociovaných.

Účinnost odstraňování porogenů lze testovat stanovením extrahovatelných zbytků mnohastupňovou extrakcí destilovaným extrahovačlem v Soxhletově přístroji a nepřímo pak hodnocením makroporézního kopolymeru rtuťovou porosimetrií a stanovením povrchu metodou BET.

Předmět vynálezu je dále deložen příklady provedení, kde uvedené díly a procenta značí jednotky hmotnostní.

Příklad 1

Kopolymer připravený ze směsi 250 dílů styrenu, 50 dílů technického divinylnbenzenu (obsah účinné složky 61,5 %), 7 dílů dibenzoylperoxidu a 100 dílů kyseliny stearové ve stabilizační soustavě roztoku 0,8 dílů polyvinylalkoholu v 1600 dílech vody, se přímo v kotli promyje vodou.

K promytému kopolymeru se přidá 800 dílů benzenu a směs se 60 minut míchá při 40 °C v reaktoru. Ponornou filtrační nučí se odtlačí kapalná fáze do zásobníku extrakčního činidla a do kopolymeračního kotle se přivede dalších 800 dílů benzenu a celá operace se opakuje ještě třikrát. Po čtvrté extrakci se kopolymer v kotli převrství vodou a azeotropickou destilací se odstraní zbytky extrahovačla z kopolymeru. Extrahovatelné zbytky stanovené extrakcí v Soxhletově přístroji pak u konečného produktu nepřesahují 5 % původní navážky porogenu. Kopolymer má měrný povrch 27,4 m^2/g , celkový objem pórů 0,78 cm^3/g , střední poloměr pórů 54 nm.

Příklad 2

Postup kopolymerace podle příkladu 1, přičemž se kopolymer vypustí do promývací a extrakční kolony, kde se nejprve promývá vodou při měrném zatížení $s = 5$ a pak při měrném zatížení $s = 2,5$ se extrahuje směsí xylenu. Po projití 2000 dílů xylenu se vypustí do varného kotle, převrství vodou a azeotropicky oddestiluje. Extrahovatelné zbytky porogenu v kopolymeru nepřesahují 5 % původní navážky.

Příklad 3

Kopolymer se připraví ze směsi 250 dílů styrenu, 50 dílů technického divinylnbenzenu (obsah účinné složky 61,5 %), 7 dílů dibenzoylperoxidu a 130 dílů směsi kyseliny stearové, palmitové, myristové a olejové (70 : 25 : 3 : 2) ve stabilizační soustavě 0,8 dílů polyvinylalkoholu a 114 dílů polyakrylamidu (14 %ní) v 1600 dílech vody. Pak se uvede do styku s 700 díly toluenu, vodná fáze se oddělí a kopolymer se promyje v reaktoru za míchání dvakrát vodou. Směs se ohřeje na 85 °C, přičemž destiluje azeotrop toluen-voda (o složení 19 až 20 % vody). Toluén po zkondenzování se vrací do reaktoru. Po oddestilování vody se toluén odtlačí přes filtrační nuč. Do reaktoru se přidá opět 700 dílů toluenu, systém se ohřeje na 110 °C a po 20 minutách se toluén odtlačí. Toto se opakuje ještě jednou. Ke kopolymeru se přidá 1000 dílů vody a při 85 °C se oddestiluje azeotropicky toluén ze systému. Tím je extrakce skončena. Extrahovatelné zbytky stanovené jako v příkladu 1 nepřesahují 3 % navážky porogenu.

Příklad 4

Kopolymer připravený podle příkladu 3 se extrahuje 750 díly směsí toluenu a dichloretanu (1 : 0,5). Režim extrakce spočívá v trojnásobném styku kopolymeru s extrahovadly při 60 °C za míchání. Extrakční doba je třikrát 120 minut. Extrahovatelné zbytky nepřesahují 5 % navážky porogenu.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob odstraňování inertních porogenů z makroporézních kopolymerů, připravených suspenzní radikálovou kopolymerací styrenu s divinylnbenzenem v přítomnosti porogenů ze skupiny zahrnující mastné kyseliny, estery a polyestery, extrakcí, vyznačený tím, že zesíťovaný kopolymer se při teplotě 20 až 140 °C uvede na dobu 10 až 180 minut do styku s extrakčním činidlem tvořeným aromatickými uhlovodíky, případně substituovanými na jádře alkylovými skupinami, o celkovém počtu uhlíkových atomů 6 až 10 a/nebo alifatickými chlorovanými uhlovodíky s počtem uhlíkových atomů 1 až 6.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že styk s extrakčním činidlem se provede s výhodou v míchaném systému částic nebo v pevném loži.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že zároveň s extrakcí se s výhodou odstraňuje z kopolymeru voda destilačním způsobem, a to při bodu varu směsí extrakčního činidla a vody.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že k extrakci se s výhodou použije extrakční činidlo recyklované.