(19) Országkód:
HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:
210 706 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 4977/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 09. 22.
(30) Elsőbbségi adatok:
248 529 1988. 09. 23. US

(51) Int. Cl.[6]
B 01 J 20/26
B 01 J 20/32
B 01 J 39/08
B 01 J 39/10
B 01 J 39/16

(40) A közzététel napja: 1990. 07. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1995. 06. 28.

(72) Feltalálók:
Stahlbush, James R., Midland, Michigan (US)
Strom, Robert M., Midland, Michigan (US)

(73) Szabadalmas:
The Dow Chemical Co., Midland, Michigan (US)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Eljárás kationcserélő gyanta stabilizálására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás monovinil-aromás monomer és szulfonsav-csoportokkal funkcionalizált divinil-aromás monomer kopolimer mátrixából álló kationcserélő gyanták stabilizálására oly módon, hogy a kationcserélő gyantát egy vagy több terc-butil-csoporttal szubsztituált monohidroxi-benzol-származék vízben vagy inert szerves oldószerben felvett oldatával kezelve ismert módon a kopolimerbe 0,01–0,5 tömeg% szubsztituált monohidroxi-benzol származékot építenek be, majd a kezelt kopolimert elválasztják.

HU 210 706 B

A találmány tárgya eljárás kationcserélő gyanta stabilizálására.

A kationcserélő gyantákat általánosan alkalmazzák a vízkezelési eljárásoknál, például erőművi kazánoknál vízlágyításra és ionmentesítésre. A gyantákat alkalmazzák továbbá élelmiszerek és gyógyszerkészítmények kromatográfiás eljárással végzett kémiai tisztítására, például magas fruktóztartalmú kukoricaszirup előállításánál a fruktóz és a glükóz előállítására. A kationcserélő gyanták alkalmazhatók továbbá katalizátorként is. Az ismert gyanták bizonyos idő elteltével bomlanak, és így alkalmazásuk során szerves és szervetlen anyagokkal szennyezik a terméket. A mérhető bomlás már jelentős mértékben szennyezi az alkalmazás folyamatát és ezért az adott gyanta folyamatos üzemmódban nem használható.

A kationcserélő gyanták bomlását a keresztkötéses kopolimer mátrix oxidációja okozza. A kopolimer mátrix megtörik, ha a polimer láncok különböző bomlástermékekre esnek szét, amelyek megismerhetők például Stahlbush és munkatársai: „Prediction and Identification of Leachables from Cation Exchange Resins" (Proceedings of the 48th International Water Conference, 1987. november 2–4.) című előadásából. Amellett, hogy az anyagáramba különböző bomlástermékek kerülnek, a gyanta bomlása kémiai és fizikai tulajdonságai romlásával is jár. Így például a nedves térfogatkapacitás és a tömörítési szilárdság jelentős mértékben lecsökken.

A bomlástermékek felszabadulásának mértéke elsősorban a kopolimer mátrixban jelenlévő keresztkötések mennyiségétől és a gyanta ionos formájától függ. A felszabadulás mértéke általában nő, ha csökken a keresztkötések száma. A hidrogén formájú gyanta általában lényegesen stabilabb, mint a más ionos formájú gyanták, így a kalcium-, nátrium- vagy ammóniumformájú gyanta. Ennek következtében a hidrogénformától eltérő ionos formájú és kevés keresztkötést tartalmazó gyanták a legbomlékonyabbak. Az ilyen típusú gyantákra azonban számos felhasználási területen szükség van. Így például a kevés keresztkötést tartalmazó és kalciumformájú kation-cserélő gyanta előnyösen alkalmazható a magas fruktóz tartalmú kukoricaszirup előállítása során a fruktóznak a glükóztól történő kromatográfiás elválasztására. Ezzel szemben, a csak alacsony bomlást mutató gyanták sem alkalmazhatók olyan célokra, amikor a bomlástermékek nyomnyi mennyisége is megzavarják a terméket.

Különböző kísérleteket végeztek a kation-cserélő gyanták oxidációs ellenállásának javítására. A 3 342 755 számú USA-beli szabadalmi leírás a keresztkötéses kopolimer mátrix előzetes halogénezését ismerteti a gyantaként történő felhasználás előtt. Az oxidációs ellenállás jelentős fokozásához azonban nagy mennyiségű halogénezőszerre van szükség.

A technika állása tehát nem ismer olyan eljárást, amely lehetővé tenné a kationcserélő gyanták stabilitásának fokozását.

A találmány feladata olyan eljárás kidolgozása, amely növeli a kationcserélő gyanták stabilitását.

Ezt a feladatot a találmány értelmében úgy oldjuk meg, hogy a gyantát antioxidánssal kezeljük olyan körülmények között, amely lehetővé teszi, hogy az antioxidáns hatékony mennyiségben beépüljön a gyantába:

A találmány tárgya tehát eljárás monovinil aromás monomer és szulfonsav-csoportokkal funkcionalizált divinil-aromás monomer kopolimer mátrixából álló kation-cserélő gyanták stabilizálására oly módon, hogy a kationcserélő gyantát egy vagy több terc-butil-csoporttal szubsztituált monohidroxi-benzol-származék vízben vagy inert szerves oldószerben felvett oldatával kezelve ismert módon a kopolimerbe 0,01–0,5 tömeg% szubsztituált monohidroxi-benzolt építünk be, majd a kezelt kopolimert elválasztjuk.

Az antioxidánsnak a kationcserélő gyantába történő beépülése a kezeletlen gyantához képest jelentős mértékben növeli a stabilitást. A találmány szerint előállított fokozott stabilitású gyanta minden olyan felhasználási területen alkalmazható, mint a szokásos kationcserélő gyanták, elsősorban azokon a területeken, ahol ionos formájú és kevés keresztkötést tartalmazó gyantákra van szükség.

A kationcserélő gyanták előállítása az irodalomból ismert (Helfferich: Ion Exchange, Mc Graw–Hill Book Co., Inc., 26–47, 1962). A gyanta előállítása során előnyösen úgy járunk el, hogy először egy monovinil-monomert és egy polivinil-monomert kopolimerizálva keresztkötéses kopolimer mátrixot állítunk elő, majd ezt a mátrixot kationok kicserélésére alkalmas funkciós csoportokkal látjuk el. Monovinil-monomerként előnyösen alkalmazható a sztirol és származékai, akrilsav és metakrilsav, akrilsav-észter vagy metakrilsav-észter, ezen belül elsősorban monovinil-aromás monomer, így sztirol. Polivinil-monomerként előnyösen alkalmazható divinil-benzol (DVB) (a kereskedelmi forgalomban kapható DVB legfeljebb 45 tömeg% etilén-vinil-benzolt tartalmaz), trivinil-benzol és diakrilát vagy dimetakrilát, ezen belül elsősorban divinil-aromás monomerek, így DVB. A kopolimer mátrixot általában szulfonsav-csoportokkal, foszfonsav-csoportokkal, foszfinsav-csoportokkal, arzénsav-csoportokkal, karbonsav-csoportokkal vagy fenolos csoportokkal, ezen belül elsősorban szulfonsav-csoportokkal látjuk el.

Egy gyanta stabilitása azt jelenti, hogy az alkalmazás során a gyanta mennyire képes ellenállni a bomlásnak. Mivel a bomlást elsősorban az oxidáció okozza, a stabil gyanta ellenáll az oxidálásnak. Egy gyanta stabilitásának növelése azt jelenti, hogy növeljük a gyantának a bomlással, vagyis az oxidálással szembeni ellenállóképességét.

Antioxidánsként a találmány értelmében olyan anyagok alkalmazhatók, amelyek késleltetik a gyantának oxidálás által kiváltott bomlását.

A találmány értelmében az antioxidánsok alkalmazható képviselői a monohidroxi-benzolok, amelyek egy vagy több terc-butilcsoporttal szubsztituálva vannak, ilyen például a 3-terc-butil-4-metoxi-fenol. Különösen előnyösek azok az egy vagy több terc-butilcsoporttal szubsztituált monohidroxi-benzolok, amelyeknél legalább egy szubsztituens orto-helyzetben áll a

hidroxicsoporthoz képest. Példaként említhető a 2,6(diterc-butil)-4-metil-fenol (BHT), 2-terc-butil-4-metoxifenol, 2,6-di(terc-butil)-α-(dimetil-amino)-p-krezol, és kalcium-bisz{O-etil-[3,5-di(terc-butil)-4-hidroxi-benzil]-foszfonát}. Előnyösen alkalmazható a BHT és a 2,6-di(terc-butil)-α-(dimetil-amino)-p-krezol.

A gyantát az antioxidánssal olyan körülmények között kezeljük, amelyek lehetővé teszik, hogy az antioxidáns lényegében beépüljön a gyantába. Az antioxidánsra alkalmazott „lényegében beépül" kifejezést azt jelenti, hogy az antioxidáns megfelelő mennyisége bekerül a gyantába és ott fixen megkötődik, és így a szükséges vagy kívánt ideig biztosítja a gyanta stabilitásának fokozását. Fontos, hogy az alkalmazott antioxidáns legalább 50 tömeg% mennyiségben beépüljön a gyantába. Az antioxidáns beépülésének mértéke általában legalább 80 tömeg%, előnyösen legalább 90 tömeg%, elsősorban 95 tömeg%.

Az eljárás megvalósításához az antioxidánst általában valamely megfelelő inert oldószerben oldjuk és az antioxidáns oldatát a beépüléshez szükséges ideig a gyantával érintkeztetjük. A gyanta alkalmazható hidratált formában vagy szárított formában is.

Ha antioxidánsként poláros vegyületet alkalmazunk, azt általában vízben oldjuk. Ha az antioxidáns nukleofil reagensként képes működni, akkor reakcióba lép a gyanta funkciós csoportjaival és így a gyanta és az antioxidáns között ionos reakció játszódik le. Így például egy hidrogén formájú szulfonátozott gyanta és 2,6-(diterc-butil)-α-(dimetil-amino)-p-krezol közötti ionos reakció az A reakcióvázlattal szemléltethető.

Ha az alkalmazott antioxidáns apoláros vegyület, akkor előnyös, ha a gyantát az antioxidáns oldattal itatjuk át. Az átitatott gyantát szárítva eltávolítjuk az inert oldószert, majd hidratálva megakadályozzuk az antioxidáns további kicsapódását. Ily módon az antioxidáns a gyanta mikropórusaiba épül be.

Bár az antioxidánsnak a gyantába történő beépítésére csak két eljárást, az ionos reakciót és az átitatást és kicsapást ismertettük, a találmány szerinti eljárás bármely más módszerrel megvalósítható.

A gyanta stabilitásának fokozására megfelelő mennyiségű antioxidánsnak kell a gyantába beépülnie. Ezt a mennyiséget empirikusan határozzuk meg és értéke elsősorban a kívánt hatástól és az alkalmazott antioxidáns tulajdonságaitól függ. A gyantába lényegében beépült antioxidáns mennyisége általában 0,01–0,5 tömeg%, ezen belül elsősorban 0,01–0,2 tömeg%.

Ha a gyantát antioxidáns oldattal kezeljük, az antioxidáns oldat és a gyanta térfogatarányа általában 1:3–5:1, előnyösen 1:2–2:1. Az 1:3 alatti térfogatarány általában nem biztosít kielégítő kontaktust a gyanta egész felületén, míg az 5:1 feletti térfogataránynál túlságosan nagy mennyiségű inert oldószert kell eltávolítani. Az antioxidáns oldat koncentrációja széles határok között változhat, és részben az antioxidáns/gyanta térfogatarányától, és a gyantában elérni kívánt antioxidáns mennyiségtől függ.

Az antioxidánst és a gyantát bármely olyan hőmérsékleten érintkeztethetjük, amely kisebb, mint a két komponens egyikének bomláshőmérséklete. Szobahőmérséklet feletti hőmérsékletértékek általában gyorsítják az antioxidánsnak a gyantában történő diffúzióját. A hőmérséklet értéke előnyösen 20–80 °C. A kezelési idő empirikusan határozható meg.

A találmány szerinti eljárást közelebbről az alábbi példákkal világítjuk meg anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódik.

1. példa

Három különböző kísérlethez kationcserélő gyantát állítunk elő úgy, hogy 100 g keresztkötéses kopolimert (0,75 tömeg% DVB-t tartalmazó sztirol/DVB gél kopolimer) 2000 g 99 tömeg%-os kénsavban és 40 g metilén-kloridban 60 percen keresztül 100 °C hőmérsékleten melegítünk. A reakcióelegyet lehűtjük és a gyantát vízzel mossuk. Az első kísérlethez gyártott gyanta 90,3 tömeg% vizet tartalmaz, száraz tömegkapacitása 5,18 mól/kg.

Mindhárom kísérlethez antioxidánst [2,6-di(terc-butil)-α-(dimetil-amino)p-krezol, kereskedelmi néven Ethanox 703, Ethyl Corporation] építünk be a kationcserélő gyantába.

Az első kísérlethez 100 ml 0,1 tömeg% vizes antioxidáns oldatot 100 ml (80,0 g) gyantával keverünk 30 percen keresztül. A gyantát elválasztjuk az oldattól és vízzel mossuk. Az antioxidáns 99 t%-ban beépült a gyantába. Ezt úgy határozzuk meg, hogy a vizes oldatban mérjük az össz szerves széntartalmat (total organic carbon, TOC) a kezelés előtt és a 30 perces kezelés után. A gyanta összesen 0,125 tömeg% antioxidánst tartalmaz.

A második kísérlethez 100 ml 0,03 tömeg% vizes antioxidáns oldatot 100 ml gyantával keverjük. Ehhez hasonlóan a harmadik kísérlethez 100 ml 0,01 tömeg% vizes antioxidánst 100 ml gyantával keverünk. A második és a harmadik kísérletben a gyanta 0,036 tömeg%, illetve 0,012 tömeg% antioxidánst tartalmaz.

A három kísérletben előállított gyanta stabilitását gyorsított öregedéssel vizsgáljuk. A gyantákat 500 ml DI vízben 80 °C hőmérsékleten keverjük, miközben 50–60 cm^3/perc árammal folyamatosan oxigént vezetünk a vízbe. A víz TOC értékét különböző időpontokban vizsgálva meghatározzuk a gyantából felszabaduló bomlástermékek mennyiségét. A gyanta stabilitását a kezeletlen gyanta stabilitásához hasonlítjuk. A mérési eredményeket a I. táblázat tartalmazza.

I. táblázat

Antioxidáns koncentráció (tömeg%)	TOC érték ($\times 10^4$ t%)					
	1 nap	2 nap	3 nap	4 nap	5 nap	7 nap
kontrol	20	200	970	2300	–	–
0,125	12	15	17	21	29	–
0,036	12	14	22	28	36	48
0,012	36	52	72	100	122	260

Az eredményekből látható, hogy az antioxidánssal kezelt gyanta jóval kevesebb bomlásterméket ad le, mint a kezeletlen gyanta. Ez azt jelenti, hogy az antioxidáns beépítése növeli a gyanta stabilitását.

2. példa

Három különböző kísérlethez különböző mennyiségű antioxidánst [2,6-di(terc-butil)-α-(dimetil-amino)-p-krezol] építünk be egy sztirol/DVB gél kation-cserélő gyantába (Dowex Monosphere 99, Dow Chemical Company).

Az első kísérlethez 100 ml 0,1 tömeg% vizes antioxidáns oldatot töltünk egy 100 ml (82,0 g) hidrogén formájú gyantát tartalmazó edénybe. A keveréket Eberbach rázókészüléken 30 percen keresztül rázzuk, és az oldatot leszűrve a gyantáról eltávolítjuk az antioxidánst feleslegét. Az oldat kezelés előtt és után mért TOC értéke szerint 99% antioxidáns épül be a gyantába. A gyantát vízzel leöblítjük és 1000 ml 4 tömeg%-os kalcium-klorid oldattal 40 percen keresztül kezelve kalciumformává alakítjuk. A kalciumformájú gyantát vízzel leöblítjük. A kalcium-kloridos oldat TOC analízise szerint a hidrogén formáról kalcium formává történő alakítás során lejátszódó ionos reakció következtében az antioxidáns 7 t%-a levált a gyantáról. A kész gyanta 0,111 tömeg% antioxidánst tartalmaz.

Hasonló módon a második és harmadik kísérlethez 100 ml hidrogén formájú gyantát 100 ml 0,03 tömeg% vizes antioxidánssal kezelünk a második kísérletben, illetve 0,01 tömeg% vizes antioxidáns oldattal kezelünk a harmadik kísérletben. A gyantákat kalciumformává alakítjuk. A gyanták 0,037 tömeg%, illetve 0,011 tömeg% antioxidánst tartalmaznak.

Mindhárom gyantán az 1. példában megadott módon mérjük a stabilitást és a kezeletlen gyantához hasonlítjuk. Az eredményeket a II. táblázatban adjuk meg.

II. táblázat

Antioxidáns koncentráció (tömeg%)	TOC érték ($\times 10^4$ t%)				
	1 nap	2 nap	3 nap	4 nap	5 nap
kontrol	410	1540	2080	2470	–
0,112	7,5	22	31	–	60
0,037	17	25	45	110	940
0,011	23	325	1000	1260	1780

Az eredmények mutatják, hogy a kezelt gyanta a hidrogén formáról kalcium formára történő átalakítás ellenére is kevesebb bomlásterméket ad le, mint a kezeletlen gyanta. Ez azt jelenti, hogy a gyantának egyik ionos formáról másik formára történő átalakítása nem befolyásolja kedvezőtlen irányban az antioxidánsnak a gyanta stabilitását növelő képességét.

3. példa

75 ml (61,5 g) Dowex Monosphere 99 hidrogén formájú gyantát vákuumban tömegállandóságig szárítunk. A száraz gyantához 28 g 0,20 tömeg%-os metanolos antioxidáns (BHT) oldatot adunk és alaposan elkeverjük. A metanolt vákuumban eltávolítjuk, majd a gyantát vízzel öblítjük. Ezután kalciumformává alakítjuk és a stabilitást az 1. és 2. példában megadott módon vizsgáljuk. A stabilitás adatokat kezeletlen gyantához hasonlítjuk. A mérési eredményeket a III. táblázat tartalmazza.

III. táblázat

Antioxidáns	TOC érték($\times 10^4$ t%)				
	1 nap	2 nap	3 nap	4 nap	6 nap
kontroll	410	1540	2080	2470	–
BHT	9	10	12	13	15

Az eredmények azt mutatják, hogy a BHT-vel kezelt gyanta lényegesen kevesebb bomlásterméket ad le, mint a kezeletlen gyanta. Ez azt jelenti, hogy a gyanta stabilitásának növelésére különböző antioxidánsok alkalmazhatók.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás monovinil-aromás monomer és szulfonsav-csoportokkal funkcionalizált divinil-aromás monomer kopolimer mátrixából álló kationcserélő gyanta stabilizálására, *azzal jellemezve,* hogy a kationcserélő gyantát egy vagy több terc-butil-csoporttal szubsztituált monohidroxi-benzol-származék vízben vagy inert szerves oldószerben felvett oldatával kezelve ismert módon a kopolimerbe 0,01–0,5 tömeg% szubsztituált monohidroxi-benzolt építünk be, majd a kezelt kopolimert elválasztjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a hidroxilcsoporthoz képest orto-helyzetben legalább egy tercbutilcsoporttal szubsztituált monohidroxi-benzolt alkalmazunk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy szubsztituált monohidroxi-benzol-származékként 2,6-di(terc-butil)-4-metil-fenolt vagy 2,6-di(terc-butil)-α-(dimetil-amino)-p-krezolt alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy kationcserélő gyantaként szulfonátozott sztirol/divinil-benzol kopolimert alkalmazunk.

A reakcióvázlat

