



O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

74885

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 39b⁴,19/20

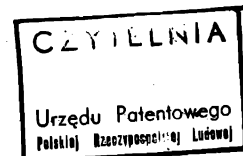
Zgłoszono: 09.02.1972 (P. 153386)

Pierwszeństwo: _____

MKP C08f 19/20

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 26.05.1975



Twórca wynalazku: Bożena Kolarz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania porowatych kationitów karboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatych kationitów karboksylowych z kwasu metakrylowego lub akrylowego i dwuwinylobenzenu.

Kationity karboksylowe otrzymuje się metodą polimeryzacji suspensyjnej przeważnie z estrów kwasu akrylowego lub metakrylowego i dwuwinylobenzenu jako środka sieciującego, ponieważ nieograniczona rozpuszczalność kwasu akrylowego i metakrylowego w wodzie powoduje niejednorodność kopolimeru oraz małą, do 60% wydajność kopolimeryzacji.

Z drugiej strony w celu uzyskania kationitów z takiego kopolimeru zmydla się grupy estrowe do karboksylowych przez przeprowadzenie dodatkowych operacji, powodujących zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej jonitów, przy czym zmydlenie nie przebiega ze 100% wydajnością pomimo stosowania ostrych warunków. Znana jest bezpośrednia kopolimeryzacja kwasu akrylowego lub metakrylowego i dwuwinylobenzenu z polskiego opisu patentowego Nr 47225. Z uwagi na układ współczynników reaktywności obu monomerów otrzymuje się niejednorodny kationit, posiadający obszary silnie usieciowanego żelu i obszary bardzo mało usieciowane. Reakcja przebiega z bardzo małą wydajnością, co jest związane z dużą rozpuszczalnością monomerów w fazie wodnej.

Znane są różne sposoby wytwarzania kopolime-

2

rów porowatych, przeważnie styrenu i dwuwinylobenzenu a z nich jonitów przez reakcje wtórne, mające na celu wprowadzenie grup jonowymiennych. Porowatość kopolimerów uzyskuje się przez dodanie do fazy monomerycznej środków obojętnych, które są mieszalne z monomerami ale nie spęczniają tworzącego się związku wielkocząsteczkowego. Monomery winylowe są praktycznie nierozpuszczalne w fazie wodnej tak, że proces kopolimeryzacji przebiega w odrębnej fazie zawieszzonej w wodzie.

Celem wynalazku jest zwiększenie wydajności procesu kopolimeryzacji suspensyjnej kwasu akrylowego lub metakrylowego dwuwinylobenzenu, zaś zadaniem technicznym jest opracowanie sposobu wytwarzania porowatych kationitów karboksylowych bezpośrednio z kwasu metakrylowego lub akrylowego i dwuwinylobenzenu.

Zadanie to zostało osiągnięte przez wprowadzenie w metodzie polimeryzacji suspensyjnej jako środka porotwórczego, węglowodorów alifatycznych od heptanu do nonadekanu lub mieszaniny węglowodorów jak nafta, olej parafinowy itp., w ilości 5% do 80% objętościowych w stosunku do fazy monomerycznej.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku polegają na tym, że porowaty kationit karboksylowy otrzymany jest bezpośrednio z kwasu metakrylowego lub akrylowego i dwuwinylobenzenu w jednej

operacji. Węglowodory alifatyczne dodane w ilości 5—80% objętościowych w stosunku do fazy monomerów spełniają dwie funkcje. Z jednej strony ich obecność powoduje zmianę współczynnika podziału pomiędzy fazą wodną i monomeryczną, a z drugiej strony są środkiem porotwórczym i kształtują strukturę porowatą kationitu. Stosowane są węglowodory ciekłe i stałe. W zależności od łańcucha węglowodoru uzyskuje się w porowatym kationicie różny zakres porów od 50 do 2000Å. Przykładowo zwiększenie ilości n-heptanu z 33% do 66% w stosunku do fazy monomerów zwiększa rozpuszczalność kwasu metakrylowego w fazie monomerycznej z 10% do 52%.

Dodatek stabilizatora polimeryzacji suspensyjnej i soli nieorganicznych podwyższa zawartość kwasu metakrylowego w fazie olejowej do 68%. Przy stosowaniu stabilizatora nieorganicznego, na przykład fosforanu wapnia w ilości 1% i chlorku wapnia w ilości 80% w stosunku do fazy wodnej, uzyskuje się podwyższenie zawartości kwasu metakrylowego do 75%. Z uwagi na podwyższenie wydajności reakcji, używa się wielokrotnie tej samej mieszaniny stabilizującej przy uzupełnianiu ilości stabilizatora polimeryzacji. W pierwszym cyklu wydajność kopolimeryzacji kwasu metakrylowego i dwuwinylobenzenu wynosi średnio 70%, w drugim cyklu 85%, a w trzecim cyklu i dalszych około 95%. KARBOKSYLOWY POROWATY KATIONIT otrzymany z kwasu metakrylowego i 10% dwuwinylobenzenu w obecności 60% objętości n-heptanu posiada porowatość 36%, pęcznienie w wodzie 1,5 ml/g, zdolność wymienną 9mvali(g)6mvali(ml).

Sposób według wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 250 części wody o temperaturze 80°C wprowadza się 2 części żelatyny i po całkowitym rozpuszczeniu dodaje się 50 części glikolu etylenowego i 100 części siarczanu sodowego. Po obniżeniu temperatury do 70°C dodaje się fazę monomeryczną, którą sporządza się z 36 części świeżo destylowanego kwasu metakrylowe-

go i 6 części dwuwinylobenzenu oraz 1 części nadtlenu benzoilu i 32 części n-heptanu. Proces kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze 70°C przy szybkości obrotów mieszadła 250 obrotów/min. Po 30 minutach następuje żelowanie, a po 540 minutach kończy się kopolimeryzację. Kationit odśacza się od fazy wodnej, którą zwraca się do następnej syntezy. Uzyskany produkt wymywa się wrzącą wodą, a następnie wodą z kwasem w celu usunięcia stabilizatora i innych dodatków stosowanych przy kopolimeryzacji, a następnie suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C przez 12 godzin.

Przykład II. Do 500 części wody w temperaturze 70°C wprowadza się 5 części fosforanu wapnia i 300 części chlorku wapniowego. Po rozpuszczaniu soli dodaje się monomery sporządzone z 72 części świeżo destylowanego kwasu metakrylowego i 12 części dwuwinylobenzenu, oraz 2 części nadtlenu benzoilu i 4 części oleju parafinowego. Czas polimeryzacji w temperaturze 75°C wynosi 2 godziny, w 80°C również 2 godziny, a w 85°C 3 godziny. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania porowatego kationitu karboksylowego z kwasu metakrylowego lub akrylowego i dwuwinylobenzenu metodą polimeryzacji suspensyjnej, polegający na wprowadzeniu środka porotwórczego do fazy monomerycznej i stosowaniu stabilizatorów zawiesiny oraz na wprowadzaniu soli nieorganicznych do fazy wodnej celem wysolenia monomerów, **znamienny tym**, że jako środek porotwórczy wprowadza się węglowodory alifatyczne od heptanu do nonadekanu lub mieszaniny węglowodorów jak nafta, olej parafinowy, w ilości 5% do 80% objętościowych, najkorzystniej od 20% do 40% w stosunku do fazy monomerycznej.

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej
Lubuskiej