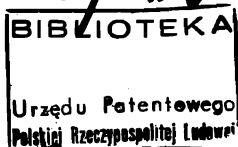


Opis wydano drukiem dnia 10 września 1963 r.



COŚ 28/22



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47189

Kl. 39 ^{67, 27/22} ~~25/01~~

Kl. internat. C 08 f

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania wymiennicy jonowych zawierających grupy karboksylowe z kopolimerów zawierających grupy chlorowcoalkilowe

Patent trwa od dnia 13 października 1960 r.

Pierwszeństwo: 29 kwietnia 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Znana już jest wielka liczba wymiennicy jonowych różnego rodzaju, zawierających grupy karboksylowe lub sulfonowe, wytworzonych przez kondensację lub polimeryzację. Znane są więc na przykład wymiennicze z żywic kondensacyjnych, wytworzonych z fenolu, formaliny, kwasu rezorcyłowego lub rezorcyny, formaliny, kwasu chlorooctowego lub żywic uzyskanych na drodze polimeryzacji z kwasu akrylowego. Słabo kwaśne wymiennicze zawierające grupy karboksylowe służą przede wszystkim do usuwania węglanów z wód użytkowych, przez obniżenie zawartości węglanów lub kwaśnych węglanów, na przykład w wodzie zasilającej kotły parowe.

Wady żywic kondensacyjnych polegają częściowo na ich nietrwałości w niektórych zakresach pH, ich gruboziarnistej postaci i ich niskiej wytrzymałości temperaturowej.

Wad takich unika się na ogół przez zastosowanie żywic, które otrzymuje się przez reakcję polimeryzacji. Z tego względu coraz częściej zastępuje się wymiennicze jonowe z żywic kondensacyjnych odpowiednimi żywicami polimeryzacyjnymi. Znane są już słabo kwaśne wymiennicze jonowe, zawierające grupy karboksylowe i wytwarzane przez polimeryzację kwasu akrylowego. Wymiennicze te są jednak tak miękkie, że mogą być stosowane jedynie do celów specjalnych.

Znane są również na przykład z książki T. Rabek „Teoretyczne podstawy syntezy poliele-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: dr Friedrich Wolf i Hans Reuter

ktrolitów i wymienniczy jonowych (PWN 1960) wymiennicze jonowe, które wytwarza się przez chlorometylowanie kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem i wymianę atomu chloru grupy chlorometylowej na grupę cyjanową pod działaniem cyjanków metali alkalicznych w środowisku acetylonitrylu. Grupę tę następnie hydrolizuje się do grupy karboksylowej. W tym przypadku jednak, poza niedogodnością pracy z cyjankami, niekorzystne jest również to, że najodpowiedniejszymi reagentami są stosunkowo drogie substancje, takie jak acetonitril.

Okazało się jednak, że wymiennicze uzyskane z substancji aromatycznych wykazują większą stabilność termiczną i mechaniczną jak wymiennicze otrzymane ze związków alifatycznych.

— Stwierdzono, że można wytwarzać wymiennicze z grupami karboksylowymi na podstawie kopolimeru aromatycznych węglowodorów winylowych z środkiem usieciowującym bez konieczności zastosowania cyjanków i acetonitrylu, jeżeli wyżej wymienione kopolimery poddane uprzednio w znany sposób chlorowcoalkilowaniu traktuje się środkami utleniającymi. Dzięki temu grupy chlorometylowe zostają przez przyłączenie tlenu i odszczepienie chlorowodoru przeprowadzone w grupy karboksylowe.

Jako węglowódor aromatyczny do wytwarzania kopolimerów nadaje się przede wszystkim styren, jego pochodne jak α -chlorostyren, p-chlorometylostyren lub jego homologi, na przykład p-etylostyren, p-metylostyren, dwumetylostyren, dwuwinylobenzen. Jako czynnik usieciowujący najbardziej odpowiednie są związki aromatyczne lub alifatyczne, zawierające jedną lub więcej grup winylowych, np. dwuwinylobenzen, eter dwuwinylowy, ester alkinowy, kwasu akrylowego lub butadien. Również inne związki znane jako czynniki usieciowujące, takie jak formaldehyd, brać mogą udział w budowie kopolimeru. Kopolimeryzacja sama może być przeprowadzana według zwykłych stosowanych już w technice metod, np. w zawieszinie w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora.

Wprowadzanie grup chlorometylowych do tych usieciowanych polistyrenów odbywa się również według znanych metod za pomocą eteru α -bromodwumetylowego, eteru α -chlorodwumetylowego, eteru α , α -dwuchlorometylowego, dwubromometanu lub mieszaniny paraformaldehydu i chlorowodoru. Najlepiej nadaje się

do tego celu eter jednochlorodwumetylowy, za pomocą którego można łatwo obsadzić grupami chlorometylowymi około 85% teoretycznie dających się chlorometylować pierścieni benzenowych. Wykorzystuje się przy tym właściwość eteru jednochlorodwumetylowego, spęczniania polimeru i dzięki temu można pracować bez dodatkowego środka spęczniającego. Jako katalizator chlorometylowania stosuje się zwykle katalizatory Friedela-Craftsa, jak trójfluorek boru, chlorek glinu, chlorek cynku, czterochlorek cyny, bromek glinu, chlorek żelazowy, pięciochlorek antymonu.

Jako środki utleniające stosuje się takie substancje, jak stężony kwas azotowy, mieszaninę chromową, nadtlenek wodoru, roztwory chromianów, dwuchromiany, azotany w wodzie, w kwasie siarkowym, w kwasie azotowym lub też roztwory alkaliczne, mieszaniny tych związków i roztworów, mieszaninę Willgerodta z aminy drugorzędowej i siarki. Jako mieszaninę Willgerodta stosuje się najkorzystniej mieszaninę składającą się z morfoliny i siarki. Jako produkt przejściowy powstaje wówczas amid kwasowy, który poddaje się zmydleniu, na przykład przez ogrzewanie ze stężonym kwasem siarkowym.

Szczególnie korzystne okazały się środki utleniające, które zawierają jony azotanowe. Tak więc stosuje się jako utleniacz stężony kwas azotowy (30—70%).

Jeszcze lepsze wyniki otrzymuje się przy zastosowaniu stężonego kwasu azotowego w mieszaninie ze stężonymi lub nasyconymi roztworami azotanów, szczególnie azotanów metali alkalicznych. Reakcja utleniania przebiega szczególnie łatwo przy zastosowaniu roztworu zawierającego jony azotanowe, jony wodorowe i jony metali. Dodatek związków utleniających może działanie tej mieszaniny jeszcze spotęgować.

Najkorzystniej jest stosować środki utleniające ciekłe lub działające w fazie ciekłej, przy czym należy użyć takich ilości tych środków, aby chlorometylowany kopolimer był dobrze pokryty i mógł być z nimi dobrze wymieszany. Reakcję utleniania najlepiej prowadzi się pod normalnym ciśnieniem i w temperaturach od 100—130°C. Można jednak utlenianie prowadzić również w niższych i wyższych temperaturach pod ciśnieniem. Do utleniania można stosować również środki utleniające w postaci gazowej lub stałej, choć nie jest to oczywiście tak dogodne jak stosowanie środków utleniających

w fazie ciekłej. Celowe może być wstępne spęszczanie chlorometylowanej żywicy w rozpuszczalniku organicznym takim, jak dwuchloroetan, który jest odporny na działanie środka utleniającego i może być ewentualnie wydzielony z mieszaniny podczas reakcji za pomocą fizycznych metod rozdziału. Po zakończeniu reakcji mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej, wymywa nadmiar zaadsorbowanego kwasu i otrzymuje jonowy wymienniczak zawierający grupy karboksylowe, który zależnie od polimeru wyjściowego, środka utleniającego, sposobu przeprowadzenia reakcji wykazuje ogólną pojemność wagową około 2–6 mwał/g suchej substancji.

Przykład I. a) Polimeryzacja.

270 g styrenu i 29,2 g dwuwinylobenzenu (41%-owego) umieszcza się w kolbie trójściennej o pojemności 1 litra i mieszając polimeryzuje w zawieszynie w znany sposób przy użyciu nitylu kwasu azodwumetakrylowego jako katalizatora polimeryzacji. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 95°C i mieszając utrzymuje się przez 6 godzin w tej temperaturze podczas mieszania. Otrzymuje się usieciowany polimer w postaci kulek, który suszy się w temperaturze 100°C.

b) Chlorometylowanie.

100 g uprzednio otrzymanego kopolimeru poddaje się spęszczaniu w 400 ml eteru jednochlorodwumetylowego i dodaje 30 g czterochloru cyny. Następnie ogrzewa się przez 8 godzin w temperaturze 45–50°C na łaźni wodnej, a po ochłodzeniu i przemyciu wodą otrzymuje się produkt, który zawiera 19,4% chloru. Chlorometylowaną żywicę suszy się na powietrzu.

c) Utlenianie.

30 g chlorometylowanego kopolimeru ogrzewa się do temperatury 100–110°C mieszając z 150 ml mieszaniny, składającej się z 1 części stężonego kwasu azotowego i 2 części nasyconego roztworu azotanu potasu. Po 10 godzinach trwania reakcji całość chłodzi się i nadmiar środka utleniającego wymywa wodą destylowaną. Otrzymany wymienniczak jonowy wykazuje ogólną pojemność wagową 4,8 mwał/g suchej substancji.

Przykład II. 76 g powietrznie suchego kopolimeru otrzymanego według przepisu podanego w przykładzie Ia) i Ib), ogrzewa się w 250 ml morfoliny z 32 g siarki (utlenianie za pomocą reakcji Willgerodta-Kindlera) w ciągu 15 godzin

do temperatury 127–130°C. Po ochłodzeniu żywicę przemywa się rozcieńczonym kwasem siarkowym, a następnie 200 ml stężonego kwasu siarkowego i w końcu ogrzewa się z 200 ml stężonego kwasu siarkowego do temperatury 100°C. Wydzielający się jako produkt przejściowy amid kwasowy ulega w ciągu 10 godzin zmydleniu. Po ochłodzeniu kwas wymywa się wodą. Żywica wykazuje ogólną pojemność wagową 2 mwał/g suchej substancji.

Przykład III. 30 g otrzymanej według przepisu w przykładzie Ia) i b) chlorometylowanej żywicy ogrzewa się w ciągu 10 godzin z 150 ml stężonego kwasu azotowego ($d = 1,403$) do temperatury 100–110°C. Kwas azotowy po ochłodzeniu oddziela się od żywicy i uzyskany wymienniczak jonowy przemywa się wodą destylowaną aż do uwolnienia od kwasu. Pojemność wagowa produktu wynosi 4,5 mwał/g suchej substancji.

Przykład IV. Do 120 ml mieszaniny 2 części nasyconego roztworu azotanu potasu i 1 części stężonego kwasu azotowego ($d = 1,403$) dodaje się 15 g chromianu potasowego. Do tej mieszaniny utleniającej dodaje się 30 g otrzymanego według przepisu Ia) i b) chlorometylowanego kopolimeru. Całość ogrzewa się w ciągu 8 godzin do temperatury 100–110°C. Po ochłodzeniu i odsączeniu nadmiaru środka utleniającego, żywicę przemywa się wodą destylowaną, aż do zaniku odczynu kwaśnego. Ogólna pojemność wagowa wynosi 4,2 mwał/g suchej substancji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wymienniczy kationowych, zawierających grupy karboksylowe z chlorowcoalkilowanych kopolimerów przynajmniej jednego aromatycznego węglowodoru mającego jedną albo wiele grup winylowych i jednego środka usieciowującego, znamienny tym, że w celu utlenienia grup chlorowcoalkilowych do grup karboksylowych, kopolimery zawierające grupy chlorowcoalkilowe poddaje się działaniu środków utleniających.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję wyjściową stosuje się chlorowcowany kopolimer polistyrenu, jego pochodnych lub homologów z alifatycznym lub aromatycznym środkiem usieciowującym, zawierającym dwie grupy winylowe.

3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że jako substancję wyjściową stosuje się kopolimer styrenu z dwuwinylobenzenem, chlorometylowany eterem jedno chlorodwumetylowym.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że proces utleniania prowadzi się w fazie ciekłej.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako środki utleniające stosuje się roztwory wodne, w kwasie siarkowym i azotowym soli działających utleniająco, takich jak chromiany, dwuchromiany i azotany.
6. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako środek utleniający stosuje się kwas azotowy.
7. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że jako środek utleniający stosuje się mieszaniny kwasu azotowego i azotanów metali alkalicznych.
8. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że jako środek utleniający stosuje się mieszaninę drugorzędowej aminy, zwłaszcza morfoliny, z siarką a powstający jako produkt przejściowy amid kwasowy poddaje się zmydleniu.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy

