



Warszawa, dnia 5 stycznia 1952 r.

1089 9/32



# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 34459

Kl. 39 <sup>65, 9/32</sup>  
~~e, 12/10~~

American Cyanamid Company  
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

### Sposób wytwarzania żywic jonoczynnych nie rozpuszczalnych w wodzie

Zgłoszono 4 listopada 1946 r.

Udzielono 8 maja 1951 r.

Pierwszeństwo: 31 lipca 1940 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy wytwarzania nierozpuszczalnych żywic wymieniających jony.

Na ogół żywice aldehydowo-aminotrójazyne, np. żywice melaminowoformaldehydowe, pozornie nie posiadają wcale zdolności wymienia jonów albo też wykazują tę właściwość w stopniu bardzo słabym. Z drugiej strony różne inne związki w bardzo wysokim stopniu wykazują zdolność wymienia jonów, lecz związki takie są częstokroć nieco rozpuszczalne w wodzie i z tego względu nie są odpowiednie do obróbki dużych objętości wody, zawierającej jony dające się usunąć.

Wynalazek polega na wytwarzaniu jonoczynnych żywic nierozpuszczalnych w wodzie, które można stosować do oczyszczania wody zawierającej drobne ilości zanieczyszczeń jonowych.

Zgodnie z wynalazkiem wytwarza się nierozpuszczalną w wodzie żywicę wymieniającą jony przez połączenie odwracalnie reaktywnych jonoczynnych żywic rozpuszczalnych w wodzie z

produktem kondensacji aldehydu z aminotrójazyną. Stwierdzono, że połączenie aldehydowego produktu kondensacji aminotrójazynej z substancją, wymieniającą jony, nie tylko obniża skłonność tej ostatniej do rozpuszczania się w wodzie, lecz nie odbiera jej aktywności do wymiany jonów.

Następujące przykłady, w których części są podane w częściach wagowych, służą do wyjaśnienia wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Miesza się ze sobą 126 części melaminy, 122 części azotanu guanidyny i 324 części 37%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego. Do mieszaniny tej dodaje się 30,5 części wodorotlenku sodowego, rozpuszczonych w takiej ilości wody, aby doprowadzić wartość pH do 9 — 10. Roztwór gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 — 2 godzin, a następnie w temperaturze 80°C zakwasza się 30 częściami stężonego kwasu solnego (37% HCl w wodzie) rozcieńczonego około 25 częściami wo-

dy. Gęsta ciecz reakcyjna prawie natychmiast ścina się na żel tworząc białą nieprzezroczystą masę. Masę tę rozdrabnia się na ziarna wielkości grochu, suszy na powietrzu w ciągu 24 godzin, a następnie w ciągu nocy w temperaturze około 60 — 65°C. Następnie ogrzewa się ją w temperaturze nieco wyższej, np. około 100°C w ciągu około 2 godzin. Wytworzony produkt rozciera się ponownie i przemywa roztworem zasad. Otrzymana żywica jest zupełnie nierozpuszczalna w wodzie i w wysokim stopniu anionoczynna. Jest ona szczególnie użyteczna przy usuwaniu kwasu solnego z wody.

Przykład II. Do mieszaniny, złożonej z 63 części melaminy, 30 części mocznika, 122 części azotanu guanidyny i 284 części aldehydu mrówkowego (37% aldehyd mrówkowy w wodzie) dodaje się roztworu zasadowego np. wodorotlenku sodowego, w takiej ilości, aby doprowadzić wartość pH do 8 — 10. Roztwór gotuje się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 — 4 godzin, a następnie w temperaturze około 80°C zakwasza się około 55 częściami kwasu solnego (15 — 20% HCl w wodzie). Gęsta ciecz reakcyjna tworzy prawie natychmiast żel, który następnie rozciera się i suszy w temperaturze 50 — 65°C w ciągu 4 — 24 godzin. Następnie ogrzewa się powoli do 100°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu około 2-ch godzin. Wysuszony materiał rozciera się ponownie i w razie potrzeby przesiewa, aby otrzymać ziarna o jednolitej z góry określonej wielkości, następnie przemywa się rozcieńczonym ługiem w celu usunięcia ewentualnego nadmiaru kwasu, a także ewentualnie obecnych rozpuszczalnych soli. Otrzymana żywica jest prawie zupełnie nierozpuszczalna i wykazuje w przybliżeniu taką samą aktywność, jeśli idzie o wymianę anionu, jak żywica wytworzona według przykładu I.

Pomimo, że jako materiał nadający nierozpuszczalność, na ogół najlepsze są żywice melaminowoformaldehadowe, to jednakże można stosować również inne żywice aldehydowoaminotrójazyne. Należą tutaj żywice, wytwarzane przez kondensację aldehydu np. mrówkowego, octowego, masłowego, cynamonowego lub furfurułu, z jedną lub kilkoma aminotrójazykami, np. melaminą oraz jej pochodnymi takimi, jak 2,4,6-trójetylo- oraz trójfenylo- i trójamino- 1,3,5-trójazyne. 2,4,6-trójhydrazyno- 1,3,5-trójazyne, jak również trójazyne zawierające jedną albo dwie grupy aminowe takie, jak guanaminy, np. formoguanamina, lauroguanamina, 2-amino- 1,3,5-trójazyne oraz produkty ich podstawienia. Oczywiście w razie potrzeby można się posługiwać różnymi aminotrójazykami albo ich mie-

szaninami z jednym aminozwiązkiem albo kilkoma innymi aminozwiązkami. Przykładem takich mieszanin jest produkt, otrzymywany przez dostatecznie długotrwałe ogrzewanie dwucyjano-  
dwuamidu, aby otrzymać znaczną ilość melaminy łącznie z innymi związkami aminowymi. Można stosować również inne związki aminowe w mieszaninie z aminotrójazykami, np. mocznik, tiomocznik lub dwucyjano-  
dwuamid. W niektórych przypadkach jest rzeczą pożądaną również wprowadzanie w reakcję innych związków z aldehydem mrówkowym łącznie z aminotrójazyką albo mieszaniną aminotrójazy z innymi związkami aminowymi, np. aniliną, fenylenodwuaminą lub chinoliną.

Produkty kondensacji można wytwarzać za pomocą jakiegokolwiek odpowiedniego procesu, stosując pożądaną ilość aldehydu, aminotrójazy-  
ny albo innych związków reagujących w proporcjach wynoszących od 1:1 do 5:1 lub wyższe. Produkty, w których stosunek ilości aminotrójazy-  
ny do ilości aldehydu mrówkowego zawarty jest w granicach od 1:2 do 1:4 są najlepsze.

Pośród żywic aminotrójazykowych zawiera-  
jących inne substancje takie, jak mocznik, odpowiednie do użycia są żywice zawierające znaczną stosunkowo ilość aminotrójazy-  
ny, np. co najmniej około 20% całej ilości materiału zdolnego do reakcji z aldehydem mrówkowym, co jest warunkiem tworzenia się produktów o zwiększonej odporności wobec wody i o małej rozpuszczalności.

Żywica o dużej aktywności jonowej powinna być wytwarzana ze związków zdolnych do wymiany jonów i wziętych w dostatecznej ilości. Potrzebna ilość tych związków waha się w szerokich granicach, zależnie od rozpuszczalności poszczególnych składników jonoaktywnych, od aktywności użytego związku jonoaktywnego, od stężenia zanieczyszczeń jonowych w wodzie przeznaczonej do obróbki itd. Na ogół wystarcza w przybliżeniu od 25% do 75% związku jonoczynnego w stosunku do całkowitej ilości wagowej obliczonej łącznie z ilością aldehydowego produktu kondensacji aminotrójazy-  
ny.

Związkami aktywnymi, którymi można nadać nierozpuszczalność za pomocą aminotrójazy-  
nowych produktów kondensacji, są związki anionoczynne, np. guanidynowoaldehydowe produkty kondensacji (jakie można otrzymywać stosując sole guanidyny takie jak azotan lub wę-  
glań, jak wskazano w powyższych przykładach), dwuguanidynowoaldehydowe produkty kondensacji, podstawione dwuguanidyny takie, jak produkty kondensacji fenylodwuguanidynowoaldehydowe, guanidylomocznikowoaldehydowe pro-

produkty kondensacji, *m*-fenylenodwuaminowoaldehydowe produkty kondensacji, produkty kondensacji 5-alkilo-*m*-fenylenodwuaminy z aldehydem, anilinowoaldehydowe produkty kondensacji, *m*-toluidynowoaldehydowe produkty kondensacji, produkty kondensacji symetryczne *m*-ksylidyny z aldehydem, potraktowany alkaliem asfalt, jak również kationoczynne materiały wymieniałe, np. żywice wytworzone z kwasów *p*-fenolosulfonowych i aldehydu mrówkowego, żywice taninowoformaldehydowe, produkty kondensacji kwasu 1-oksybenzeno-4-sulfonowego z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji kwasu naftalenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji kwasu 1,3-dwuksybenzenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji kwasu 1,2-dwuksybenzenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji kwasu fenantrenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, produkty kondensacji kwasu acenaftenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, ammelinowoaldehydowe produkty kondensacji, ammelidowoaldehydowe produkty kondensacji, produkty kondensacji kwasu cyjanurowego z aldehydem mrówkowym, sulfonowane asfalty. Te rozmaite aldehydowe produkty kondensacji powinny być najlepiej produktami kondensacji z aldehydem mrówkowym. Oczywiście zamiast aldehydu mrówkowego można stosować jego polimery albo substancje, wydzielające aldehyd mrówkowy. Dalej oprócz aminotrójazynowych produktów kondensacji można stosować łącznie inne materiały aktywne, np. zeolity, aktywowany węgiel drzewny lub aktywowane glinki.

Wytworzone sposobem według wynalazku mieszaniny wymieniałe kwas lub zasadę regeneruje się w zwykły sposób przez traktowanie rozcieńczonymi roztworami soli, zasad albo kwasów. Okazało się, że zdolność do wymiany jonów oraz regeneracji materiałów aktywnych nie zostaje na ogół obniżona w obecności żywic aminotrójazynowoaldehydowych.

Produkty, wytworzone według wynalazku są użyteczne do wielu celów w zależności przede wszystkim do użytego materiału jonoczynnego. Niektóre ich zastosowania podano niżej ty-

tulem przykładu: a więc można je stosować do zmiękczenia wody, do usuwania kwasu, do oczyszczania soków cukrowych, do oczyszczania wody z rur ołowianych, do usuwania dwuwęglanu, do usuwania jonów różnych metali. Innym ważnym zastosowaniem tych produktów jest zastosowanie ich do usuwania i odzyskiwania cennych kationów albo anionów, np. anionów fosforanowych. Jeszcze innym zastosowaniem tych materiałów aktywnych jest odbarwianie roztwów zawierających zanieczyszczenia organiczne. Niektóre z tych produktów znajdują również zastosowanie w procesach adsorbcyjnych, np. w procesie pochłaniania amoniaku, trójetyleaminy, dwutlenku węgla, dwutlenku siarki, chlorowodoru lub siarkowodoru. Jedną z korzyści stosowania żywiczowanych środków do oczyszczania wody polega na tym, że można otrzymywać wodę obojętną, podczas gdy przy użyciu wielu innych znanych środków zmiękczających jest to rzeczą niemożliwą.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nierozpuszczalnych w wodzie żywic jonoczynnych, znamieny tym, że aminotrójazynę, aldehyd i związek posiadający grupę guanidynową kondensuje się w środowisku zasadowym, po czym mieszaninę reakcyjną zakwasza i ogrzewa dopóty, aż otrzyma się żądaną nierozpuszczalną w wodzie jonoczynną żywicę w postaci żelu, który ogrzewa się następnie w temperaturze nieco wyższej od 100°C i w razie potrzeby rozdrabnia.
2. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że kondensację przeprowadza się między melaminą, aldehydem mrówkowym i azotaniem guanidyny.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że kondensację mieszaniny reakcyjnej przeprowadza się z dodatkiem innych aminozwiązków, np. mocznika.

American Cyanamid Company

Zastępca: inż. W. Zakrzewski  
rzecznik patentowy