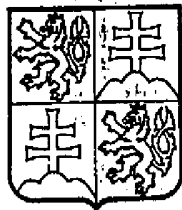


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 02542-91.V

(13) A3

5(51) B 01 J 20/26

(22) 16.08.91

(32) 16.08.90

(31) 90/568297

(33) US

(40) 18.03.92

(71) Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, US

(72) Meteyer Thomas Edward, Gwynedd Valley, Pennsylvania, US

(54) Způsob zvětšení povrchové plochy adsorpčního aromatického kopolymeru

(57) Způsob zvětšení povrchové plochy adsorpčního aromatického kopolymeru s připojenými vinylovými skupinami, připraveného suspenzní polymerací z monomerní směsí obsahující alespoň 50 % hmotnostních ethylenicky nenasyčeného aromatického monomeru, při kterém se adsorpční kopolymer uvede do reakce s Lewisovou kyselinou jako katalyzátorem v přítomnosti kapaliny, která nezpůsobuje bobtnání kopolymeru. Výhodnou Lewisovou kyselinou je halogenid železa nebo halogenid zinku. Výhodnou kapalinou nezpůsobující bobtnání kopolymeru je voda nebo vodný roztok C₁ až C₆ alkoholu.

Způsob zvětšení povrchové plochy
Adsorbenty se zvětšeným povrchem

PRIL	PRŮVODNÁ ADSORBENTY A ADJEVY	PRŮVODNÁ ADSORBENTY A ADJEVY	308 VIII 91	0 450 3 5 0	8538/Kc
------	---------------------------------------	---------------------------------------	-------------	-------------	---------

Oblast techniky

Vynález se týká adsorbent^{hčmi}ových polymerů, zejména zvětšení povrchové plochy existujících zesíťovaných adsorbent^{hčmi}ových polymerů.

Dosavadní stav techniky

Účinnost adsorbentů se obvykle zvětšuje se zvětšujícím se jejich povrchem a porozitou. Právě makroporozní kopolyméry, které se připravují s poměrně vysokou počáteční porozitou a velkou plochou povrchu, projevují zlepšenou adsopci, zejména malých molekul, zvětší-li se jejich povrchová plocha.

V U.S.-A-4 263 407 (Reed) a U.S.-A-4 191 813 (Reed et al.) se pojednává o postupech vedoucích ke zvětšení povrchové plochy a porozity jak gelových, tak i makroporozních, mírně zesíťovaných polymérních adsorbentů. Při těchto postupech se vytváří makro^{hčmi}struktury nabotnáním mírně zesíťovaného polymeru organickým rozpouštědlem, které způsobuje nabotnění, avšak nerozpouští kopolymér, nečež se nabotnalý polymer dodatečně zesítuje za použití Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru. Stupeň dodatečného zesíťování "zmreží" nabotnalou strukturu na místě, takže odstraní-li se rozpouštědlo, je polymer zpevněn dodatečnými příčnými vazbami. Toto zabraňuje tomu, aby se polymer stáhl na svůj původní, nenabotnalý objem, a umožňuje zachování celkového objemu, který se blíží objemu nabotnalého polymeru. Jakmile se rozpouštědlo odstraní, zbývají v nabotnalé struktuře prázdné prostory, čímž se zvětšuje porovitost a plocha povrchu. Tento postup, zvaný "makrosíťování", závisí na botnavosti polymeru v rozpouštědle a závisí tūdíž převážně na stupni zesíťování výchozího polymeru. Vysoce zesíťované polyméry botnají v rozpouštědlech malou měrou, takže zvětšení plochy povrchu, kterého lze dosáhnout s takovými polyméry, je značně omezené, jak o tom pojednává

Reed ve shora uvedených citacích.

Itagaki et al., ~~X~~ U.S.-A-4 543 365 pojednává o použití Lewisovy kyseliny jako katalyzátoru způsobujícím zvětšení porovitosti nabotnalých kopolymérů, které mají vyšší stupeň zesíťování, včetně takových, jež jsou zesíťené z 80 %. Jak Reed, tak i Itagasi pojednávají a dokládají příklady použití organických botnacíh činidel pro kopolymér.

Požadovaný postup pro zvětšení porovitosti kopolymérů by se měl vyhnout použití ~~z~~organického rozpouštědla k nabotnávání kopolymérů, protože taková rozpouštědla vnášejí do postupu prvky toxicity a hromadění nečistoty.

Podstata vynálezu

Byl nyní vypracován postup, kterým lze význačně zvětšit povrchovou plochu a porovitost vysoce zesíťených aromatických kopolymérů. Podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že se na kopolyméry působí v přítomnosti kapaliny, která nezpůsobuje nabotnávání, Lewisovou kyselinou jako katalyzátorem, čímž se polymer dodatečně zesítí. Byla rovněž zjištěna vysoce zesíťená adsorbens na podkladě aromatických kopolymérů, která mají zvětšený povrch a lze je vyrábět tímto způsobem.

Hpém
(2x)

Podle tohoto vynálezu se navrhuje postup pro zvětšení plochy povrchu adsorbentového aromatického kopolyméru, který má navěšené vinylové skupiny a je připravený suspenzní polymerizací, v přítomnosti činidla, jež separuje fáze, monomérní směsi, která obsahuje alespoň přibližně 50 hmotnostních procent polyethylenicky nenasyceného aromatického monoméru. Při postupu se adsorbentový kopolymér uvádí v reakci s Lewisovou kyselinou jako katalyzátorem, v přítomnosti kapaliny, jež nezpůsobuje botnání kopolyméru.

Vysoce zesíťené aromatické kopolyméry, které lze zpracovávat postupem podle tohoto vynálezu, aby se zvětšil jejich plošný povrch, zahrnují takové kopolyméry, které se vyrábějí z převážně polyethylenicky nenasycených aromatických monomé-

rů a především pak z alespoň přibližně z 80 % polyethylenicky nenasycených aromatických monomérů. Termín "převážně", tak jak se zde v popise používá, znamená, že se jedná o více než 50 procent hmotnostních. Výhodnými polyethylenicky nenasycenými aromatickými monoméry jsou ty, u nichž všechny nenasycené skupiny mají přibližně stejnou reaktivnost. Patří sem polyvinylbenzeny, jako je divinylbenzen, trivinylbenzen a substituované divinylbenzeny a trivinylbenzeny. Kromě polyethylenicky nenasycených aromatických monomérů může se používat malých množství monoethylenicky nenasycených monomérů, jež jsou kopolymerizovatelné s polyethylenicky nenasycenými aromatickými monoméry, s výhodou v množstvích menších než 50 % hmotnostních kopolyméru, výhodněji pak méně než asi 40 %, ještě pak výhodněji méně než asi 20 %, především pak ještě méně než asi 10 % hmotnostních kopolyméru. Monoethylenicky nenasycené monoméry bývají často nečistotami vznikajícími při výrobě polyethylenicky nenasyceného monoméru, např. ethylvinylbenzenu, který může být přítomný v množstvích až do asi 45 % hmotnostních v komerčním divinylbenzenu. I když výhodnými monoethylenicky nenasycenými monoméry jsou aromatické monoméry, lze používat též alifatické monoméry v množstvích menších než asi 20 % hmotnosti kopolyméru.

Výhodnými kopolyméry jsou ty, které se připravují jako perličky suspenzní polymerizací a zejména vhodné jsou takové kopolyméry, které se připravují jako makroporovité perličky suspenzní polymerizací v přítomnosti činidla oddělujícího fáze, například, jak popisuje Meitzner et al., U.S.-A-4 224 415.

Přednost se dává předkondicionování kopolyméru, dříve než se na něj působí Lewisovou kyselinou. Stupně předkondicionování zahrnují nabotnění kopolyméru v rozpouštědle, v němž botná, jak se popisuje ve shora citovaných patentech Reeda. Děje se tak například v methyldichloridu nebo propylendichloridu, které způsobují nabotnění kopolyméru, avšak nerozpouštějí jej. Potom se na kopolymér působí kapalinou nezpůsobující botnění, které je mísitelné s rozpouštědlem,

jež způsobuje botnění kopolyméru, jako je například methanol, aby se botnění způsobující činidlo přemístilo a odstranilo. Nakonec se kopolymér vysuší, aby se odstranila kapalina, jež nezpůsobuje botnění. Takto zpracovaný suchý polymér není ve stavu nabotnění, avšak nehledě k teorii lze se domnívat, že uvedený postup předkondicionování (a) zvětšuje přístupnost reaktivních skupin k Lewisově kyselině jakožto katalyzátoru, (b) zvyšuje reaktivnost reaktivních skupin nebo (c) obojí.

Katalyzátory na bázi Lewisovy kyseliny, které lze používat ke katalýze dodatečného zesíťování vysoce zesíťovaných kopolymérů, zahrnují: halogenidy železité, s výhodou chlorid železitý; halogenidy zinečnaté, s výhodou chlorid zinečnatý; halogenidy cíničité, s výhodou chlorid cíničitý; a chlorid hlinitý. Vhodná koncentrace Lewisova kyselinového katalyzátoru se pohybuje od asi 0,2 do asi 1 molu na mol kopolyméru.

Reakce dodatečného zesíťování se s výhodou provádí v prostředí, které v podstatě nezpůsobuje botnění vysoce zesíťovaného kopolyméru. S výhodou se dodatečné zesíťování provádí ve vodném prostředí nebo v organické kapalině, která nezpůsobuje botnění kopolyméru, jako je např. nižší alkanol. Zvláště výhodná je voda, vodné roztoky nižších alkanolů včetně těch, jež obsahují C_1-C_6 přímý řetězec, rozvětvené a cyklické alkoholy vytvářející roztoky, a methanol.

Výhodné podmínky pro reakci kopolyméru v přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru zahrnují (a) zvýšenou teplotu, od asi 25 °C, s výhodou od asi 35 °C, do teploty varu kapaliny nezpůsobující botnění kopolyméru při tlaku zvoleném pro reakci a (b) atmosférický tlak. Horní teplotní mez je asi 100 °C, když se používá voda a atmosférický tlak, avšak lze dosahovat i teplot vyšších než 100 °C, provádí-li se reakce při tlaku, který je vyšší než atmosférický tlak. Teploty bývají nižší, používá-li se nízkovroucí kapaliny, například asi 65 °C, když se používá methanol za atmosférického tlaku; zase ovšem nutno podotknout, že se může používat vyšších teplot při vyšším tlaku než je atmosférický. Praktická horní hranice

je asi 200 °C, nad níž nastává zjevná degradace kopolyméru. Například, lze používat teplot od asi 25 do asi 200 °C, s výhodou od asi 35 do 100 °C, výhodněji pak od asi 35 do 65 °C. Doba reakce kopolyméru v přítomnosti Lewisova kyselinového katalyzátoru závisí na zvolené teplotě a musí být dostatečně dlouhá, aby se umožnila reakce významného podílu přístupných reaktivních skupin. Obvykle bývají výhodné reakční doby alespoň 0,25 hodiny a výhodněji od asi 0,25 do asi 16 hodin. Ještě výhodnější je reakční doba od asi 1 do 8 hodin a ještě lépe od asi 2 do asi 5 hodin. Udané kratší časy se s výhodou používají při aplikaci vyšších teplot, tj. teplot nad asi 35 °C.

Aniž by se přihlíželo k teorii, lze se domnívat, že zvětšení povrchové plochy pozorované během postupu podle tohoto vynálezu nastává proto, že navěšené vinylové skupiny přítomné v kopolyméru reagují s Lewisovým kyselinovým katalyzátorem, při čemž vytvářejí novou, cyklickou strukturu za vzniku kopolyméru. Tato struktura vytváří prázdné prostrory, jež jsou nezbytné k tomu, aby se zvětšila porovitost a povrchová plocha kopolyméru. Toto je potvrzeno pozorováním intenzity vinylového infra-červeného absorpčního maxima, které klesá během reakce s Lewisovým kyselinovým katalyzátorem.

Protože navěšené vinylové skupiny, to jest ty vinylové skupiny, které nejsou v kostře polyméru, ale jsou na ni napojené, jsou nezbytné pro vytváření porovité struktury, bývají vysoce zesítěné, aromatické kopolyméry používané při způsobu podle tohoto vynálezu takové, jež obsahují nezreagované, navěšené vinylové skupiny. Takové nezreagované, navěšené vinylové skupiny polyethylenicky nenasycených aromatických monomérů jsou přítomné ve shora popsaných kopolymérech, protože tyto skupiny nejsou nikdy zcela zreagované, aniž by se uvážené volily zvláštní reakční podmínky pro úplné dokončení reakce.

Následující příklady blíže objasňují výhodné provedení tohoto vynálezu. Všechny poměry a procenta jsou uváděna hmotnostně, není-li jinak uvedeno. Rovněž všechny reakční složky jsou dobré obchodní kvality, není-li uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tento příklad ilustruje zvětšení povrchové plochy výsoce zesítěného kopolyméru divinylbenzenu reakcí v přítomnosti chloridu železitého. Použitým kopolymérem je suspenzně polymerizovaný perlový kopolymér divinylbenzenu (80%) a jiných monoethylenicky nenasycených styrenových monomérů, které jsou obsažené jako nečistoty v 80% divinylbenzenu, jehož největší část tvoří ethylvinylbenzen. Kopolymér se připraví za použití toluenu jakožto činidla oddělujícího fáze a povrchová plocha perliček kopolyméru před jakýmkoliv zvětšením povrchu, avšak po předchozím shora popsaném předkondicionování, je $886 \text{ m}^2/\text{g}$, podle stanovení mikrometrickým přístrojem, jak je dále popsáno.

Kopolymér se předkondicionuje nabotnáním v propylendichloridu za teploty místnosti po dobu 15 minut, potom se ponoří do methanolu při teplotě místnosti na 15 minut a konečně se vzorek vysuší přes noc při 60°C pod vakuem.

Na předkondicionovaný vzorek se působí způsobem podle tohoto vynálezu tak, že se ponechá 4 hodiny při 35°C ve vodném roztoku chloridu železitého, který obsahuje 0,22 molu chloridu železitého na 1 mol kopolyméru. Vzorek se potom vysuší a stanoví se jeho plocha povrchu za použití přístroje Micrometrics ASAP 2400, vyráběného firmou Micrometrics Instrument Corp., Norcross GA, kterým lze změřit povrchovou plochu do minimální velikosti porů 2 nm dusíkovou desorpčí. U takto zpracovaného kopolyméru se zjistí, že plocha jeho povrchu je $1052 \text{ m}^2/\text{g}$, což představuje význačné zvětšení vzhledem k původní hodnotě $886 \text{ m}^2/\text{g}$ nezpracovaného vzorku.

Příklady 2 až 3

Tyto příklady dokládají užitečný účinek předkondicionačního stupně na zvětšení povrchové plochy, který se získá

praktickým proveděním postupu podle tohoto vynálezu. Kopolymér použitý v těchto příkladech se připraví obdobně jako v příkladě 1, má však před předkondicionováním plochu povrchu $821 \text{ m}^2/\text{g}$. Dvě dávky kopolyméru se zpracují způsobem podle tohoto vynálezu za použití postupu podle příkladu 1; v příkladu 2 se vzorek zpracuje, aniž by se předkondicionoval postupem popsaným v příkladě 1, a v příkladě 3 se vzorek předkondicionuje, jak je popsáno v příkladě 1, před tím, než se zpracuje. Výsledné plochy povrchů jsou tyto:

nezpracovaný, nekondicionovaný polymér	$821 \text{ m}^2/\text{g}$
příklad 2 (nepředkondicionovaný)	$858 \text{ m}^2/\text{g}$
příklad 3 (předkondicionovaný)	$914 \text{ m}^2/\text{g}$

Je vidět, že stupeň předkondicionování způsobuje větší zvětšení povrchové plochy kopolyméru, je-li zpracován způsobem podle tohoto vynálezu.

Příklady 4 až 5

Tyto příklady dokládají, že lze používat jiné kapaliny nezpůsobující botnění při tomto způsobu; v těchto příkladech se používá methanol. Kopolymér je stejný jako v příkladě 1 a je předkondicionovaný, jak je uvedeno v tomto příkladě. Kopolyméry podle příkladů 4 a 5 se vystaví účinku chloridu železitého (0,22 molu na mol kopolyméru) v methanolu po 4 hodiny při 35°C ; kopolymér podle příkladu 5 se nejprve působí 1% vodným roztokem neionogenního povrchově aktivního činidla Triton X-100 ("Triton" je obchodní značka fy Rohm and Haas Company), aby se napomohlo smáčení kopolyméru methanolem. Dosáhne se těchto výsledků pokud jde o plochu povrchu:

nezpracovaný kopolymér	$886 \text{ m}^2/\text{g}$
příklad 4 (FeCl_3 , methanol)	$1036 \text{ m}^2/\text{g}$
příklad 5 (FeCl_3 , methanol, detergent)	$1029 \text{ m}^2/\text{g}$

Jak je vidno, nahradí-li se voda methanolem v postupu podle tohoto vynálezu, má to malý účinek na stupeň zvětšení plochy povrchu a žádný význačnější účinek nelze pozorovat,

když se přidá detergent, aby napomáhal methanolu ve smáčení kopolyméru.

Příklady 6 až 11

Tyto příklady dokládají účinek reakční teploty na zvětšení plochy povrchu, jež je výsledkem praktického postupu podle tohoto vynálezu. Kopolymér je stejný jako v příkladu 1, s tou výjimkou, že má počáteční plochu povrchu $865 \text{ m}^2/\text{g}$; byl předkondicionován, jak je popsáno v tomto příkladě. U příkladů 6 až 8 se předkondicionované vzorky kopolyméru ponechají ve vodných roztocích chloridu železitého po 4 hodiny při teplotách udaných v tabulce I; u příkladů 9 až 11 se předkondicionované vzorky ponechají v methanolvých roztocích chloridu železitého 4 hodiny při udaných teplotách. Reakční podmínky a výsledky povrchové plochy jsou uvedeny v následující tabulce I:

Tabulka I

Příklad	Kapalné prostředí	Teplota $^{\circ}\text{C}$	Plocha povrchu m^2/g
nezpracovaný			$865 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
6	voda	35	893
7	voda	50	895
8	voda	100	910
9	methanol	35	931
10	methanol	50	921
11	methanol	65	921

Příklady 12 až 17

Tyto příklady dokládají účinek změn koncentrace Lewisova kyselinového katalyzátoru na plochu povrchu kopolyméru. Kopolymér použitý v těchto příkladech je stejný jako v příkladech 6 až 11, předkondicionovaný, jak je popsáno v příkladě 1. Koncentrace Lewisova kyselinového katalyzátoru je buď 0,22 nebo 0,44 molu na 1 mol kopolyméru, což je udáváno v následující tabulce II ~~Actaei "2X"~~. Na kopolymér se působí při udané

teplotě 4 hodiny. Plocha povrchu výsledného perlového kopolyméru je uvedena v následující tabulce II.

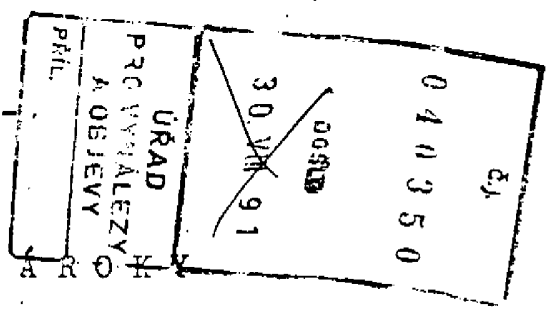
Tabulka II

Příklad	Koncentrace Lewisovy kyseliny	Teplota °C	Plocha povrchu m ² /g
kontrolní	žádná		865
12	0,22	35	893
13	0,44	35	920
14	0,22	50	895
15	0,44	50	911
16	0,22	100	910
17	0,44	100	926

Příklady 18 až 19

Tyto příklady dokládají použití různých Lewisových kyselinových katalyzátorů při postupu způsobem podle tohoto vynálezu. Ke zpracování předkondicionovaného kopolyméru podle příkladu 1 se použije roztoku chloridu zinečnatého (0,22 molu/mol kopolyméru), kterým se působí na kopolymér 4 hodiny při teplotě 55 °C ve vodě (příklad 18) a v methanolu (příklad 19). Na kontrolní vzorek se nepůsobilo Lewisovým kyselinovým katalyzátorem. Výsledky plochy povrchu v m²/g jsou tyto:

kontrolní	886
příklad 18	923
příklad 19	950



P A T E N T O V É N Á R O K Y

H. J. H. H.
(2x)

1. Způsob zvětšení povrchové plochy adsor~~ventového~~ aromatického kopolyméru s navěšenými vinylovými skupinami, připraveného suspenzní polymerizací, v přítomnosti činidla oddělujícího fáze, monomérní směsi obsahující alespoň okolo 50 hmotnostních procent^{poly} etylenicky nenasyceného aromatického monoméru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se adsor~~ventový~~ kopolymér nechá reagovat s Lewisovou kyselinou jako katalyzátorem v přítomnosti kapaliny, které nezpůsobuje botnění kopolyméru.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako kapaliny nezpůsobující botnění kopolyméru používá (a) vody nebo (b) vodného roztoku C₁ až C₆ alkoholu s rovným nebo rozvětveným řetězcem, nebo cyklického alkoholu.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako alkohol používá methenol nebo ethanol.

4. Způsob podle některého předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako Lewisova kyselinového katalyzátoru používá (i) halogenidu železitého, s výhodou chloridu železitého, nebo (ii) halogenidu zinečnatého, s výhodou chloridu zinečnatého.

5. Způsob podle některého předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí při teplotě alespoň asi 25 °C, s výhodou od asi 25 do asi 200 °C.

6. Způsob podle některého předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kopolymér před působením na něj Lewisovým kyselinovým katalyzátorem předkondicionuje nabotněním rozpouštědlem způsobujícím botnění kopolyméru, odstraněním rozpouštědla způsobujícího botnění kapalinou, v níž kopolymér nebotná a která je mísitelná s rozpouštědlem způsobujícím botnění kopolyméru, načež se kapalina nezpůsobující botnění odstraní.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kapalina nezpůsobující botnění kopolyméru odstraňuje sušením.

8. Způsob podle některého předchozího bodu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kopolymér nechá reagovat s Lewisovou kyselinou jako katalyzátorem po dobu alespoň 15 minut, s výhodou po dobu asi 15 minut až asi 16 hodin.

9. Způsob podle některého předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se ^{adsorbentový} ~~sa~~ kopolymér připravuje z monomérní směsi obsahující alespoň kolem 80 % polyethylenicky nenasyceného aromatického monoméru.

10. Způsob podle některého předchozího nároku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se adsorbentový kopolymér připravuje z monomérní směsi obsahující méně než 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost kopolyméru, monoethylenicky nenasyceného alifatického monoméru.

11. Adsorbentový kopolymér získávatelný způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10.

Zastupuje: