

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

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

95252

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 30.05.75 (P. 180802)

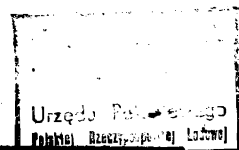
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 29.04.1978

MKP C08f 15/40
C08f 1/11

Int. Cl.¹ C08F 220/06
C08F 2/20



Twórcy wynalazku: Henryk Galina, Bożena Kolarz, Wacław Świerczyński
Witold Trochimczuk, Jerzy Twardowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław;
Spółdzielnia Pracy Chemików „Xenon”,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania kationitów karboksylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kationitów karboksylowych, stosowanych między innymi w stacjach uzdatniania wody oraz w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym.

Znany sposób wytwarzania kationitów karboksylowych polega na suspensyjnej polimeryzacji mieszaniny monomerycznej w środowisku wodnym, składającym się z roztworu soli dobrze rozpuszczalnej w wodzie i stabilizatora zawiesiny. W skład mieszaniny monomerycznej wchodzi kwas akrylowy lub metakrylowy, środek sieciujący, rozpuszczalnik obojętny niemieszający się z wodą i inicjator. Jako środek sieciujący stosuje się zwykle dwuwinylobenzen, dwuakrylany, dwumetakrylany glikoli, dwuakryloamidy i dwumetakryloamidy dwuamin. Jako rozpuszczalnik stosuje się najczęściej benzen, toluen, ksylen oraz węglowodory alifatyczne o temperaturze wrzenia powyżej 70°C. Fazę wodną stanowi zwykle nasycony roztwór siarczanu sodowego i roztwór chlorku wapniowego. Faza wodna nasycona jest homopolimerem kwasu akrylowego lub metakrylowego i zawiera stabilizator zawiesiny.

Znany sposób wytwarzania kationitów karboksylowych pozwala na otrzymanie produktów zadawalającej jakości, zawierających jedynie powyżej 5% wagowych środka sieciującego, co ogranicza ich zastosowanie. Mniejsza zawartość środka sieciującego powoduje niejednorodność otrzymanego produktu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kationitów karboksylowych, polegający na suspensyjnej polimeryzacji mieszaniny monomerycznej w fazie wodnej. Istota wynalazku polega na tym, że do mieszaniny monomerycznej, zawierającej znane składniki, dodaje się od 0,5 do 20% wagowych monomeru nie mieszającego się z wodą, w którym grupa zawierająca wiązanie podwójne przyłączona jest bezpośrednio do ugrupowania o charakterze elektrofilowym. Najlepsze wyniki uzyskuje się stosując aromatyczne monomery winylowe, korzystnie styren, jego pochodne i ich mieszaniny.

Dodatek monomeru nienasyconego o określonej powyżej budowie powoduje zwiększenie szybkości reakcji polimeryzacji w mieszaninie monomerycznej, dzięki czemu szybkość tworzenia się ziaren polimeru usieciowanego jest większa niż szybkość polimeryzacji kwasu akrylowego lub metakrylowego rozpuszczonego

w fazie wodnej. Sprzyja to stabilizacji zawiesiny, zwiększa się jednorodność produktu, a kształt ziaren polimeru pozostaje kulisty.

Zasadnicze korzyści techniczne, wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku polegają na tym, że w jednej operacji uzyskuje się jednorodny kationit karboksylowy o małej zawartości środka sieciującego, posiadający dużą chłonność wody, wykazujący dużą pojemność sorpcyjną, a także odwracalność sorpcji. Chłonność wody oraz pojemność sorpcyjną uzyskiwanych tym sposobem kationitów można regulować w szerokim zakresie poprzez zmiany stosunków ilościowych kwasu akrylowego lub metakrylowego, środka sieciującego, dodatku monomeru oraz rozpuszczalnika obojętnego. Kationity karboksylowe otrzymane sposobem według wynalazku posiadają postać bezbarwnych, opalizujących lub mlecznobiałych regularnych kulek o średnicy 0,02–2,5 mm, ich pojemność wymienna wynosi 7,0–12,5 mval/g, a zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, waha się od 20% do 85% wagowych, zaś porowatość w stanie suchym wynosi od 0 do 35%.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach otrzymywania kationitów karboksylowych.

Przykład I. Do reaktora rurowego zaopatrzonego w mieszadło propelerowe, chłodnicę zwrotną i króciec do doprowadzenia azotu wprowadza się 750 ml roztworu chlorku wapniowego o gęstości 1,3 g/ml, nasyconego poli/kwasem metakrylowym/, oraz 1,5 g poli/alkoholu winylowego/ i ogrzewa do temperatury 70°C. Następnie do reaktora wprowadza się 150 ml mieszaniny zawierającej 130 części wagowych kwasu metakrylowego, 6 części wagowych dwuwinylobenzenu, 8 części wagowych styrenu, 4 części wagowe etylostyrenu, 20 części wagowych toluenu oraz 1,5 części wagowych nadtlenu benzoilu. Reakcję polimeryzacji prowadzi się w obecności azotu w temperaturze 70°C przez 1 godzinę, w temperaturze 90°C przez 1 godzinę i w temperaturze 100°C przez 9 godzin. Uzyskany w tych warunkach produkt w postaci mlecznobiałych kulek o średnicy 0,4 mm posiada pojemność wymienną 9,4 mval/g, porowatość w stanie suchym 35%, zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, 72% wagowych.

Przykład II. Do reaktora rurowego, zaopatrzonego w mieszadło propelerowe, chłodnicę zwrotną i króciec do doprowadzania azotu, wprowadza się 150 ml roztworu chlorku wapniowego o gęstości 1,3 g/ml, nasyconego poli/kwasem metakrylowym/ oraz 1,5 g fosforanu trójwapniowego i ogrzewa do temperatury 70°C. Następnie do reaktora wprowadza się 30 ml mieszaniny zawierającej 240 części wagowych kwasu metakrylowego, 5,7 części wagowych dwuwinylobenzenu, 37,3 części wagowych styrenu, 3,6 części wagowych etylostyrenu, 10 części wagowych n-oktanu oraz 3 części wagowe nadtlenu benzoilu. Reakcję prowadzi się w obecności azotu w zakresie temperatur podanych w przykładzie I. Uzyskany produkt posiada postać opalizujących kulek barwy białej o średnicy 1 mm. Pojemność wymienna wynosi 10,8 mval/g, zaś zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, 75% wagowych.

Przykład III. W reaktorze opisanym w przykładzie I umieszcza się 150 ml nasyconego roztworu siarczanu sodowego i 0,5 g siarczanu barowego i ogrzewa do temperatury 75°C. Następnie do reaktora wprowadza się 30 ml mieszaniny zawierającej 85 części wagowych kwasu akrylowego, 6 części wagowych dwumetakrylanu glikolu etylenowego, 9 części styrenu i 1,2 części wagowych nadtlenu benzoilu. Reakcję polimeryzacji prowadzi się w obecności azotu w temperaturze 75°C przez 1 godzinę, w temperaturze 80°C przez 1 godzinę i dalej jak w przykładzie I. Otrzymany produkt posiada postać białych, opalizujących kulek o średnicy 0,7 mm. Pojemność wymienna wynosi 12,3 mval/g, zaś zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, wynosi 82% wagowych.

Przykład IV. W reaktorze opisanym w przykładzie I umieszcza się 120 ml roztworu chlorku wapniowego o gęstości 1,25 g/ml oraz 1,5 g siarczanu baru i ogrzewa do temperatury 70°C. Następnie do reaktora wprowadza się 30 ml mieszaniny zawierającej 90 części wagowych kwasu metakrylowego, 5 części wagowych styrenu, 5 części wagowych dwuakryloamidu etylenodwuaminy, 1 część wagową nadtlenu benzoilu oraz 5 części wagowych n-oktanu. Reakcję prowadzi się tak jak w przykładzie I. Otrzymany produkt posiada postać mlecznobiałych kulek o średnicy 1 mm. Pojemność wymienna wynosi 10,6 mval/g, zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, wynosi 68% wagowych.

Przykład V. Do reaktora rurowego o pojemności 200 ml, zaopatrzonego w chłodnicę, mieszadło i rurkę do doprowadzania azotu, wprowadza się 150 ml roztworu chlorku wapniowego o gęstości 1,35 g/ml, nasyconego poli/kwasem akrylowym/ i 0,5 g poli/alkoholu winylowego/. Całość ogrzewa się do temperatury 70°C. Następnie do reaktora wprowadza się 35 ml mieszaniny, która zawiera 88 części wagowych kwasu akrylowego, 4,5 części wagowych dwumetakrylanu glikolu dwuetylenowego, 0,5 części wagowych styrenu, 7 części wagowych toluenu i 0,15 części wagowych azobisisobutyronitrylu. Reakcję polimeryzacji prowadzi się jak w przykładzie I. Otrzymany produkt posiada postać bezbarwnych kulek o średnicy 0,5 mm. Pojemność wymienna produktu wynosi 12 mval/g, zawartość wody w stanie spęcznionym, w formie sodowej, wynosi 80% wagowych. W stanie suchym produkt nie wykazuje porowatości.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kationitów karboksylowych, polegający na suspensyjnej polimeryzacji mieszaniny monomerycznej w fazie wodnej, przy czym mieszanina monomeryczna zawiera kwas akrylowy lub metakrylowy, środek sieciujący, rozpuszczalnik obojętny nie mieszający się z wodą i inicjator, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny monomerycznej dodaje się 0,5 do 20% wagowych monomeru nie mieszającego się z wodą, w którym grupa zawierająca wiązanie podwójne przyłączona jest bezpośrednio do ugrupowania o charakterze elektrofilowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako monomer nie mieszający się z wodą stosuje się aromatyczny monomer winylowy, korzystnie styren i jego pochodne.