

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

51399

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16. VIII. 1963 (P 102 388)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. VIII. 1966

Kl. 39 ~~27/05~~ ^{64,27/06}

MKP C 08 f 27/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Reinhard Bachmann, Ulrich Krauss, Gerhard Schwachula, Karl-Heinz Siekiera, dr Dieter Warnecke, dr Wilhelm Wehlem Wehlend, dr Friedrich Wolf.

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Sposób wytwarzania silnie kwaśnych kationitów organicznych z sulfonowanego usieciowanego polistyrenu

1

Znane jest wytwarzanie silnie kwaśnych kationitów z żywicy syntetycznych, w taki sposób, że kopolimery z jednego lub kilku aromatycznych monomerów winylowych oraz jednego lub kilku wielofunkcyjnych środków sieciujących, zawierających grupy winylowe, sulfonuje się na przykład kwasem siarkowym, kwasem chlorosulfonowym, trójtlenkiem siarki albo mieszaniną tychże, wprowadzając w ten sposób do kopolimerów silnie kwaśne grupy.

Jako kopolimer wyjściowy do wymienionego kationitu z żywicy syntetycznej stosuje się na ogół polistyren w postaci kuleczek, usieciowany za pomocą dwuwinylobenzenu. Powyższe polimery wykazują tę wadę, iż po sulfonowaniu i przeróbce na odpowiednie kationity, nie posiadają wystarczającej wytrzymałości mechanicznej przy zasadniczych zastosowaniach dla celów technicznych.

Przy wprowadzeniu sulfonowanych kopolimerów do wody powstają w masie żywicznej silne prądy osmotyczne oraz działa na nie ciepło powstające przy rozpuszczaniu środka sulfonującego, tak iż poszczególne kuleczki pękają i częściowo rozpadają się. Istotnym warunkiem przydatności tych produktów dla celów technicznych jest ich wytrzymałość mechaniczna. W celu zmniejszenia rozpadu ziaren znane jest traktowanie sulfonowanych kopolimerów po oddzieleniu nadmiaru środka sulfonującego, stężonymi roztworami elektrolitów, jak na przykład roztworem siarczanu sodu, kwasu siarkowego, ługu

2

sodowego i innych, zamiast bezpośredniego działania wodą i następnie stosowanie stopniowego rozcieńczania tychże elektrolitów. Ponadto usiłuje się zapobiec rozpadnięciu ziaren kationitu w ten sposób, że kopolimer poddaje się spęcznieniu w rozpuszczalnikach takich jak dwuchloroetan, nadchloroetylen i inne i dopiero potem poddaje procesowi sulfonowania. Pomimo tych zabiegów rozpad ziaren jest jeszcze znaczny, zwłaszcza jeśli średnica ziaren nie przekracza 0,5 mm. Znane są ponadto metody oczyszczania, mające na celu usunięcie niskocząsteczkowych zanieczyszczeń z poddawanych sulfonowaniu polimerów polisterenu na przykład ekstrakcja i inne.

Przez powyższe zabiegi można znacznie polepszyć wytrzymałość żywicy kationitowych otrzymanych z kopolimeru. Przytoczone metody obróbki kopolimerów posiadają tę wadę że przed sulfonowaniem produkt trzeba ponownie oczyścić, np. z nadmiaru środka ekstrakcyjnego. Ponadto nie we wszystkich przypadkach prowadzą wymienione metody obróbki do pożądanego celu, to jest otrzymania wystarczająco trwałego wymiennika kationowego. Znalezienie metody pozwalającej częściowo ominąć kłopotliwe i czasochłonne sposoby obróbki polimerów wyjściowych i otrzymać w każdym przypadku kationity o dużej wytrzymałości mechanicznej, które wykazują znacznie lepsze właściwości wytrzymałościowe niż dotychczas znane produkty, stanowi przeto techniczny postęp.

Stwierdzono, że można znacznie polepszyć mechaniczną trwałość i wytrzymałość poszczególnych cząstek wymiennicza kationowego, jeśli sulfonowany kopolimer po usunięciu nadmiaru środka sulfonującego, poddaje się działaniu pary wodnej. Następnie, sulfonowany kopolimer traktowany zgodnie z wynalazkiem parą wodną, można poddać dalszej przeróbce znanym sposobem. Dalsza istotna cecha wynalazku polega na tym, że traktowany parą wodną, sulfonowany kopolimer można wprowadzać bezpośrednio do wody, nie osłabiając przy tym w najmniejszym stopniu jego mechanicznej trwałości.

W myśl sposobu według wynalazku postępuje się następująco: wymienniczkę kationową uwolnioną od nadmiaru środka sulfonującego, na przykład kwasu siarkowego, kwasu chlorosulfonowego i innych, traktuje się parą wodną tak długo w temperaturze od 100—250°C, aż przyrost objętości występujący po początkowym skurczeniu, osiąga stałą wartość końcową. Następuje to w zakresie temperatur 110—150°C w ciągu 3—5 godzin.

Obróbkę sulfonowanego kopolimeru parą wodną sposobem według niniejszego wynalazku, można przeprowadzać sposobem periodycznym, jak również metodą ciągłą, zarówno współprądowo jak i przeciwpłądowo. Otrzymany produkt końcowy posiada o około 50% większą wytrzymałość niż żywice kationitowe wytworzone znanymi sposobami.

Przykład I. Mieszaninę złożoną z 120 g styrenu i 30 g technicznego dwuwinylobenzenu (50%-owego) rozprasza się po dodaniu 0,5 g nadtlenku benzoilowego w wodnej fazie, składającej się z 750 ml wody i 50 g 3%-owej wodnej zawiesiny krzemianu magnezu i stale mieszając ogrzewa 4 godziny do 70°C a następnie przez 8 godzin do 90°C. Otrzymany w postaci kuleczek polimer odsącza się, przemycywa wodą i suszy na powietrzu.

50 g kopolimeru poddaje się procesowi pęcznienia w 25 g dwuchloroetanu i traktuje 200 ml monohydratu kwasu siarkowego przez 4 godziny przy 100°C. Po odsączeniu nadmiaru środka sulfonującego w szklanej rurze filtracyjnej o średnicy 15 ml przepuszcza się przez 4 godziny parą wodną o temperaturze 110°C. Tworzący się rozcieńczony kwas siarkowy odsącza się sposobem ciągłym. Po tym czasie żywica osiąga spęcznienie końcowe i następnie wprowadza się ją do wody. Wymienniczkę kationową posiada zdolność wymienną, 5,1 miliwala na 1 g bezwodnego wymiennicza i ścieralność 34%. Doświadczenie wykonane równoległe, w którym ob-

róbka sulfonowanego kopolimeru po oddzieleniu nadmiaru środka sulfonującego następowała wprost wodą, wykazała ścieralność 92%. Odpowiednie doświadczenie, w którym obróbka sulfonowanej żywicy odbywała się najpierw za pomocą nasyconego roztworu siarczanu sodu i następnie wody, wykazała ścieralność 80%.

Oznaczenie ścieralności jako kryterium wytrzymałości i mechanicznej odporności żywicy, wykonano w sposób następujący: 100 ml frakcji żywicy o średnicy od 0,5—1 mm traktuje się przez 1/2 godziny w młynku kulowym (średnica 15 cm, wysokość 15 cm) z 150 kulkami porcelanowymi (średnica 11 mm) przy 100 obrotach na minutę. Frakcja ziaren poniżej 0,5 mm zostaje oznaczona i określona jako część, która uległa starciu.

Przykład II. 50 g kopolimeru wytworzonego według przykładu I poddaje się spęcznieniu w 20 g dwuchloroetanu i następnie traktuje 180 ml kwasu chlorosulfonowego przez 3 godziny przy 100°C. Po odwirowaniu nadmiaru środka sulfonującego, wprowadza się produkt stopniowo do obracającej się emaliowanej rury usytuowanej skośnie (długość 12 m średnica 10 cm) i przez 3 godziny przepuszcza współprądowo parą wodną o temperaturze 140°C. Tworzący się przy tym rozcieńczony kwas siarkowy odciąga się w sposób ciągły. Traktowaną parą wodną żywicę wprowadza się również w sposób ciągły z rury do nasyconego roztworu siarczanu sodu i następnie do wody. Sulfonowany kopolimer posiada zdolność wymienną 5,02 miliwala na 1 g bezwodnego jonitu i rozkurz 12%. Doświadczenie równoległe, w którym obróbka produktu sulfonowania odbywa się wprost za pomocą nasyconego roztworu siarczanu sodu wykazała rozkurz 56%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania silnie kwaśnych kationitów organicznych z sulfonowanego usieciowanego polistyrenu **znamienny tym**, że po sulfonowaniu i oddzieleniu nadmiaru środka sulfonującego żywice traktuje się parą wodną i następnie przemycywa wodą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę parną przeprowadza się w temperaturach od 100—250°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę parą wodną prowadzi się tak długo, aż spęcznienie żywicy osiągnie wartość maksymalną.