



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 597 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvortrag

5(51) C 08 F 8/30

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 339 574 0 (22) 09.04.90 (44) 05.09.91

(71) siehe (73)
(72) Wagnitz, Petra, Dipl.-Chem.; Krauß, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing.; Schwachula, Gerhard, Prof. Dr. sc. nat.
Dipl.-Chem.; Wagnitz, Uwo, Dipl.-Chem.; Foistel, Lothar, Dipl.-Chem., DE
(73) Chemio AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE
(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Herstellung von hydrazidgruppenhaltigen Polymeren

(55) Acrylsäureester-Acrylnitril-Copolymere; Hydrazinhydratlösung; hydrazidgruppenhaltige Polymere;
Metallselektivität; Selektivität für Carbonylverbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrazidgruppenhaltigen Polymeren, die befähigt sind,
selektiv Metallionen aufzunehmen oder auch Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone zu binden. Die
funktionalisierten Polymere werden hergestellt durch Umsetzung von vernetzten
Acrylsäureester-Acrylnitril-Copolymeren mit Hydrazinhydratlösungen im Konzentrationsbereich unter 30
Masseanteilen in % bei Temperaturen bis 100 °C. Als besonders geeigneten Acrylsäureester verwendet man
Acrylsäuremethylester.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hydrazidgruppenhaltigen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß vernetzte Acrylsäureester-Acrylnitril-Copolymere mit mindestens 4fach molarem Überschuß wäßriger Hydrazinhydratlösung bei Temperaturen bis 100°C umgesetzt werden, wobei die Hydrazinhydratlösungen mit einer Konzentration von ≤ 30 Masseanteilen in % verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Polymere mit Hydrazidgruppen finden Anwendung bei der Trennung von Metallen. Sie sind Zwischenprodukte für die Synthese biotechnologisch interessanter Polymere, und sie können zur Aufnahme und Abtrennung Aldehyd- und Ketogruppen tragender Substanzen verwendet werden. Einsatzgebiete der Polymeren mit Hydrazidgruppen sind daher die Hydrometallurgie, die Reinigung von Wertmetall enthaltenden Abwässern, die Reinigung organisch belasteter Abwässer und Teilgebiete der Biotechnologie z. B. die Enzymimmobilisierung. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Vielfalt der Anwendungsgebiete sind die Eigenschaften der Hydrazidgruppen an einer geeigneten Polymermatrix.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Synthese von Polyhydrazidharzen wurde von Frazer (J. Polym. Sci. Part A 2 [1964] 1157) ausführlich beschrieben. Die Hydrazidgruppe wird an Styren-DVB-Harzen verankert. A. B. S. Konstsilke (Acta chem. scand. 12 [1958] 1241) beschreibt die Herstellung unlöslicher Verbindungen mit Polyhydrazid- und Triazolgruppen aus unvernetztem Polyacrylnitril. Die sowjetischen Autoren Mubarakshin, G. M. (Zh. prikl. khim. 51 [1978] 8, 1741-1745) und Barash, A. N. (Vysokomol. soed. B 26 [1984] 9, 687-691) beschreiben ebenfalls die Herstellung von Polyhydrazidpolymeren aus Polyacrylnitril und Hydrazin. Egawa (Chem. Abstr. 87 [1977] 53903 z.) synthetisiert Chelatharze mit Polyhydrazidgruppen aus Methylmethacrylatcopolymeren mit Hydrazinhydrat. Die aufgeführten Literaturstellen (eigentlich Verfahrensbeschreibungen) gehen, wenn mit aliphatischen Polymergerüsten gearbeitet wird, von Polyacrylnitril oder Polymethylmethacrylat aus. Polyacrylnitril ist nur kompliziert in Suspensionspolymerisation kugelförmig darzustellen. Die technische Suspensionspolymerisation von Acrylnitril zu Polyacrylnitril wird nicht durchgeführt. Methylmethacrylat ist ein teures und wertvolles Monomeres für den Einsatz in der Acrylglaschemie. Am Polymethylmethacrylat sind weitere polymeranaloge Umsetzungen nur unter drastischen Reaktionsbedingungen z. B. hohe Temperatur, hoher Druck, hochkonzentrierte Reaktionslösungen möglich. Das Hydrazinhydrat für Umsetzungen am Polymethylmethacrylat muß hochkonzentriert vorliegen.

Ziel der Erfindung

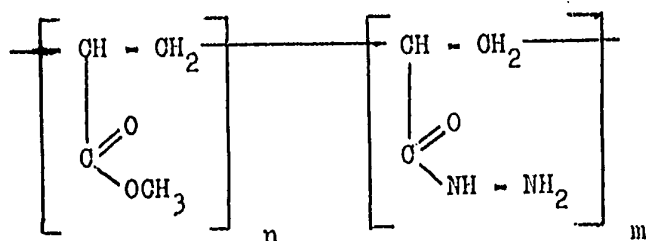
Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung von Ionenaustauschern mit Hydrazidgruppen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Ionenaustauschern mit Hydrazidgruppen aus geeigneten vernetzten Polymermaterialien und verdünnten Hydrazinhydratlösungen, welches es gestattet, genügend Hydrazidgruppen in das Polymere einzuführen, um als Chelatharz für Metallionen oder als Reaktivharz zur Bindung von Aldehyden und Ketonen zu wirken. Bekannt sind die in der angeführten Literatur verwendeten Umsetzungen von Carbonsäureestern oder Nitrilen mit Hydrazin zu den entsprechenden Carbonsäurehydraziden. Die aufgezeigten Synthesewege sind jedoch für ein technisches Produkt aus den im Punkt „Charakteristik des bekannten Standes der Technik“ dargestellten Nachteilen nicht anwendbar. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Ionenaustauscher mit Hydrazidgruppen erhält, wenn man vernetzte Suspensionspolymerisate der Acrylsäureester mit bis zu 10 Masseanteilen in % Acrylnitrilanteil mit verdünnten wäßrigen Hydrazinhydratlösungen unter Rückflußbedingungen umsetzt. Spezielle Quellungsmittel und aufkonzentrierte Hydrazinhydratlösungen werden nicht benötigt. Das vernetzte Acrylsäureesterpolymerisat wird in einen Überschuß von 25 Masseanteilen in % Hydrazinhydratlösung eingetragen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird schrittweise erhöht. Man läßt dann bis 20 Stunden bei Rückflußtemperatur, $T < 100^\circ\text{C}$, rühren. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung wird die überstehende Lösung abgetrennt, das Harz wird mit verdünnter Säure, z. B. HCl, behandelt und mit Wasser neutral gewaschen. Die Hydrazidkomponente wird in mindestens 4fach molarem Überschuß angewandt. Als Polymerisate können vernetzte Copolymerisate der Acrylsäuremethyl- oder Acrylsäureethylester verwendet werden. Die Vernetzung ist beliebig variierbar.

Technisch interessant ist der Bereich bis 20% Divinylbenzenvernetzung. Mit aliphatischen Vernetzern können noch höhere Vernetzungsgrade erreicht werden, ohne die Struktur der Matrix zu stören.

Die Umsetzungen lassen sich durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Kapazitätsbestimmungen verfolgen. An Hand der ermittelten Analysendaten kann für die erfindungsgemäßen Harze folgende Struktur abgeleitet werden:



Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Verhältnisse von n:m bis etwa 1:1 realisieren.

Durch die basische Hydrazinhydratlösung kann es auch zu einer teilweisen Verseifung der Ester zur Carbonsäure kommen. Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

400 ml eines porösen Acrylsäuremethylester-Acrylnitril-Divinylbenzen-Copolymerisats, hergestellt aus ~ 82,5 Gewichtsanteilen Acrylsäuremethylester, ~ 10 Gewichtsanteilen Acrylnitril und ~ 7,5 Gewichtsanteilen Divinylbenzen werden bei Raumtemperatur in 800 ml Hydrazinhydratlösung eingetragen, die 25 Masseanteile in % enthält. Die Temperatur wird auf 75°C erhöht. Nachdem bei dieser Temperatur 8 Stunden gerührt wurde, wird das Harz 10 Stunden unter Rückfluß (85°C) gekocht. Nach Erkalten des Reaktionsgemisches wird die überstehende Flüssigkeit abgetrennt, das Harz kurz gewaschen, mit 10 Bettvolumina 5%iger Salzsäure behandelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält ca. 500 ml Produkt.

Der Ionenaustauscher hat folgende Kennwerte:

Gesamtgewichtskapazität an basischen Gruppen:

GGK_b = 1,8 mval/g trockener Austauscher in der Cl⁻-Form
 H₂O-Gehalt = 33%
 Elementaranalyse: N = 15,0%
 O = 25,1%
 C = 52,5%
 H = 7,4%

Kupferkapazität (Gleichgewichtsmessung) 0,05 m CuSO₄-Lösung

t	pH	1,5	4
1/2 h		9,4 g Cu ²⁺ /l Harz	9,5 g Cu ²⁺ /l Harz
3 h		13,9 g Cu ²⁺ /l Harz	15,5 g Cu ²⁺ /l Harz
24 h		24,1 g Cu ²⁺ /l Harz	27,1 g Cu ²⁺ /l Harz

Quecksilberkapazität

Gewichtskapazität: = 3,652 mval/g

Volumenkapazität: = 1,856 mval/ml

Beispiel 2

200 ml eines gelartigen Acrylsäuremethylester-Acrylnitril-Divinylbenzen-Copolymerisats (~ 2 Gewichtsanteile Divinylbenzen) werden bei Raumtemperatur in 400 ml Hydrazinhydratlösung eingetragen, die 25 Masseanteile in % enthält. Die Temperatur wird in 10 grd-Schritten langsam auf 75°C erhöht. Bei dieser Temperatur wird 8 h gerührt und danach 10 h bei 85°C gekocht. Das Harz wird von der Flüssigkeit abgetrennt, kurz gewaschen, mit 10 Bettvolumina 5%iger Salzsäure behandelt und dann mit Wasser neutral gewaschen. Man erhält ca. 250 ml Produkt.

Gesamtgewichtskapazität an basischen Gruppen:

GGK_b = 1,8 mval/g trockener Austauscher in der Cl⁻-Form
 H₂O-Gehalt = 34%
 Elementaranalyse: N = 10,8%
 O = 30,3%
 C = 51,8%
 H = 7,1%

Kupferkapazität (Gleichgewichtsmessung) 0,05m CuSO₄-Lösung

t	pH	1,5	4
1/2 h		15,8 g Cu ²⁺ /l Harz	19,0 g Cu ²⁺ /l Harz
3 h		29,0 g Cu ²⁺ /l Harz	30,5 g Cu ²⁺ /l Harz
24 h		35,4 g Cu ²⁺ /l Harz	38,3 g Cu ²⁺ /l Harz

Quecksilberkapazität

Gewichtskapazität = 3,581 mval/g

Volumenkapazität = 1,940 mval/ml

Untersuchungen zum Aufnahmevermögen von Aldehydgruppen durch das Harz:

20ml Harz gemäß Beispiel 1 werden mit 100ml wäßriger Lösung folgender Zusammensetzung beaufschlagt (technisch anfallendes Abwasser):

Formaldehydgehalt: 1,1 %

Methanolgehalt: 0,8 %

Säuregehalt: 468,5 g/l

Salz: 4,6 g/l

Nach fünfmaliger Behandlung wird der Formaldehydanteil über 50% gesenkt. Es sind im Abwasser noch 0,5% Formaldehyd nachweisbar.

20ml Harz gemäß Beispiel 1 und Beispiel 2 werden jeweils mit 100ml Formaldehydlösung beaufschlagt:

Gehalt an Formaldehyd der Ausgangslösung: 3,1 %

	Harz nach Beispiel 1	Harz nach Beispiel 2
Gehalt an Formaldehyd nach einmaliger Behandlung	1,8 %	1,7 %