



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 129 A1**4(51) C 08 F 8/24
C 08 F 4/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 F / 291 528 3	(22)	23.06.86	(44)	30.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB-Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Weber, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bier, Klaus, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Neef, Werner, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere, die zur Herstellung von Anionenaustauschern durchgeführt wird. Ziel der vorliegenden Erfindung war es, den billigen Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 auf einfache Weise technisch einzusetzen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere mit Monochlordimethylether der Katalysator FeCl_3 als einfach handhabbare 35 bis 45%ige wäßrige Lösung in Konzentrationen im Monochlordimethylether von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l bei Temperaturen von 50 bis 65°C eingesetzt wird.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **250 129 A1**4(51) C 08 F 8/24
C 08 F 4/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 291 528 3

(22) 23.06.86

(44) 30.09.87

(71) VEB-Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Weber, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bier, Klaus, Dipl.-Chem.; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Neef, Werner, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere, die zur Herstellung von Anionenaustauschern durchgeführt wird. Ziel der vorliegenden Erfindung war es, den billigen Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 auf einfache Weise technisch einzusetzen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß bei der Chlormethylierungsreaktion vinylaromatischer Polymere mit Monochlordimethylether der Katalysator FeCl_3 als einfach handhabbare 35 bis 45%ige wäßrige Lösung in Konzentrationen im Monochlordimethylether von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l bei Temperaturen von 50 bis 65°C eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. ...250 129.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere mit Monochlordimethylether als Chlormethylierungsmittel und FeCl_3 als Katalysator, **dadurch gekennzeichnet**, daß das FeCl_3 als 35- bis 45%ige wäßrige Lösung in einer Konzentration im Monochlordimethylether von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l bei einer Temperatur von 50 bis 65°C eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einführung von Chlormethylgruppen in Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate. Solche chlormethylierten Copolymerisate sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Anionenaustauscherharzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Bei der Chlormethylierungsreaktion, welche zur Einführung von Chlormethylgruppen in vinylaromatische Polymere verwendet wird, handelt es sich um eine Friedel-Crafts-Reaktion. Hierzu können wasserfreie Katalysatoren, wie z. B. SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 oder Schwefelsäure eingesetzt werden. Die Chlormethylierung mit SnCl_4 arbeitet sehr gut, da SnCl_4 flüssig ist, läßt es sich leicht dosieren, jedoch ist SnCl_4 sehr teuer, wodurch die Gesamtkosten des Verfahrens wesentlich beeinflusst werden.

In der Patentschrift DD-PS 41 586 wird ein Chlormethylierungsverfahren mit FeCl_3 als Chlormethylierungskatalysator beschrieben. Der Einsatz von festem wasserfreiem FeCl_3 bereitet jedoch technisch große Schwierigkeiten.

Festes FeCl_3 ist sehr hygroskopisch und läßt sich daher schwer dosieren. Eine automatische Prozeßführung mit Dosierung von festem FeCl_3 ist sehr schwer möglich.

Festes wasserfreies FeCl_3 ist im Verhältnis zum SnCl_4 zwar billiger, jedoch ist der Preis dieses Produktes noch recht hoch.

Außerdem kommt es beim Zusatz von festem FeCl_3 zum Monochlordimethylether zu heftigen Reaktionen.

Es wurde versucht, diese Probleme durch Einsatz hochkonzentrierter FeCl_3 -Lösungen zu umgehen. Von Feistel, L., Popov, G. und Schwachula, G., (in Plaste und Kautschuk 30 [1983] Nr. 5, S. 250) wird eine hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösung zur Chlormethylierungsreaktion eingesetzt. Als Cokatalysator und wasserentziehendes Mittel wurde H_2SO_4 eingesetzt.

Diese hochkonzentrierten FeCl_3 -Lösungen sind zwar besser handhabbar als festes FeCl_3 , jedoch gibt es auch hier zahlreiche Probleme in der Anwendung.

Hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösungen erstarren sehr leicht, sie müssen in heißem Zustand transportiert, gelagert und eingesetzt werden. Heiße hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösungen wirken außerdem außerordentlich korrosiv.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere unter Einsatz eines ökonomisch günstigen und technisch leicht handhabbaren Chlormethylierungskatalysators.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Chlormethylierungskatalysator FeCl_3 in einer technisch leicht handhabbaren Form und geringer Korrosivität zur Chlormethylierungsreaktion einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das FeCl_3 als Chlormethylierungskatalysator in Monochlordimethylether als 35- bis 45%iger wäßrige Lösung in einer FeCl_3 -Konzentration von 0,5 bis 30 g FeCl_3 /l bei Temperaturen von 50 bis 65°C zur Chlormethylierungsreaktion eingesetzt wird. Die 35- bis 45%ige FeCl_3 -Lösungen sind technisch leicht herstellbar und im industriellen Einsatz leicht handhabbar. Die Lösungen kristallisieren bei Normaltemperatur nicht aus (40%ige FeCl_3 -Lösung kristallisiert bei -10°C , 45%ige FeCl_3 -Lösung bei $+10^\circ\text{C}$). Außerdem wirken die Lösungen weit weniger korrosiv, als hochkonzentrierte FeCl_3 -Lösungen oder festes FeCl_3 .

Überraschenderweise stört das anwesende Wasser unter den angegebenen Bedingungen nicht den Verlauf der Chlormethylierungsreaktion. Schon ein geringes Verlassen des angegebenen Einsatzbereiches sowohl bei der FeCl_3 -Konzentration als auch bei der Temperatur führt zum rapiden Abfall der Katalysatoraktivität. Das Verfahren erfolgt in der Weise, daß das zu chlormethylierende Polymerisat vorgelegt und die entsprechende Menge Monochlordimethylether zugesetzt wird. Anschließend erfolgt die Zugabe der 35- bis 45%igen FeCl_3 -Lösung.

Es ist auch möglich, den Monochlordimethylether und die 35- bis 45%ige FeCl_3 -Lösung vorher zu mischen und dem Polymerisat zuzusetzen. Unter Rühren wird das Polymerisat im Reaktionsmedium vorgequollen. Anschließend erhitzt man die Mischung auf 50 bis 65°C und rührt 2 bis 10 Stunden bei dieser Temperatur.

Die Menge an zugesetzter 35- bis 45%iger FeCl_3 -Lösung richtet sich nach der erforderlichen Monochlordimethylethermenge und der gewünschten FeCl_3 -Konzentration im Monochlordimethylether. Die FeCl_3 -Konzentration im Monochlordimethylether kann in einem Konzentrationsbereich von 0,5g/l bis 30 g FeCl_3 /l je nach erforderlichem Gehalt an Chlormethylgruppen im Endprodukt eingestellt werden.

Nach der Chlormethylierungsreaktion wird das Produkt in üblicher Weise aufgearbeitet. Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren können alle auf bekannte Weise herstellbaren und für die Chlormethylierungsreaktion geeigneten Polymerisate mit gel- oder makroporöser Struktur eingesetzt werden. Die Struktur der vorgegebenen Polymermatrix wird während der erfindungsgemäßen Operation nicht oder nur unbedeutend verändert. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen chlormethylierten Produkte lassen sich nach den bekannten Methoden in hoher Ausbeute zu stark und schwach basischen Anionenaustauschern umsetzen.

Ausführungsbeispiele

Die ersten beiden Beispiele sollen zeigen, wie eng begrenzt der Bereich des Einsatzes der 35- bis 45%igen FeCl_3 -Lösung als Katalysator und der gewählte Temperaturbereich für die Chlormethylierungsreaktion ist. Ein geringfügiges Verlassen der angegebenen Bereiche führt zu technisch nicht verwendbaren Produkten.

Beispiel 1

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 650 ml Monochlordimethylether und 43 ml (entspricht 33 g FeCl_3 /l) 40%ige FeCl_3 -Lösung zugesetzt. Die Mischung wird 1 h gerührt, anschließend 6 h bei 56°C gehalten. Das Chlormethylat wird über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen.

Es besitzt einen Chlorgehalt von nur 1,6%.

Beispiel 2

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 650 ml Monochlordimethylether und 13 ml 40%ige FeCl_3 (entspricht 10 g FeCl_3 /l) zugesetzt. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei 40°C gehalten. Das Chlormethylat wird über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen.

Es besitzt einen Chlorgehalt von nur 5,4%.

Beispiel 3

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 650 ml Monochlordimethylether und 1,3 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung (entspricht 1 g FeCl_3 /l) zugegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei Rückflußtemperatur (58 bis 59°C) gehalten. Das Chlormethylat wird anschließend über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Es besitzt einen Chlorgehalt von 22,17%. Das Produkt wurde mit 40%iger Dimethylaminlösung zur Bestimmung der Gesamtwichtskapazität (GGK) und des Wassergehaltes aminiert. Die GGK betrug 4,3 mmol Cl^- /l bei einem Wassergehalt von 59%.

Beispiel 4

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 650 ml Monochlordimethylether und 6,5 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung (entspricht 15 g FeCl_3 /l) zugegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei Rückflußtemperatur (58 bis 59°C) gehalten. Das Chlormethylat wird anschließend über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Es besitzt einen Chlorgehalt von 23,08%. Die Aminierung mit 40%iger Dimethylamin-Lösung ergab ein Produkt mit einer Gesamtwichtskapazität von 4,5 mmol Cl^- /g bei einem Wassergehalt von 58,5%.

Beispiel 5

In einem 1,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g poröses Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (5,5% vernetzt, 30% Inertmittel) vorgelegt. Es werden 650 ml Monochlordimethylether und 13 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung (entspricht 10 g FeCl_3 /l) zugesetzt. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei Rückflußtemperatur (58 bis 59°C) gehalten. Das Chlormethylat wird anschließend über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Es besitzt einen Chlorgehalt von 22,25%. Das Produkt wurde mit 40%iger Dimethylaminlösung aminiert, wobei eine Gesamtwichtskapazität von 4,50 mmol Cl^- /g bei einem Wassergehalt von 59,7% erreicht wurden.

Beispiel 6

In einem 1-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (3% vernetzt) vom Geltyp vorgelegt. Es werden 450 ml Monochlordimethylether und 0,9 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung (entspricht 1 g FeCl_3 /l) zugesetzt. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei 56°C gehalten. Das Produkt wird über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Es besitzt einen Chlorwert von 18,3%. Das Produkt wurde mit 15%iger Dimethylaminlösung aminiert, wobei eine Gesamtwichtskapazität von 4,05 mmol Cl^- /g bei einem Wassergehalt von 57,2% erhalten wurde.

Beispiel 7

Die Reaktion erfolgt analog Beispiel 6, nur daß die Temperatur 6 h bei Rückflußtemperatur (58 bis 59°C) gehalten wurde. Es ergab sich ein Chlorgehalt von 19,9%. Das Produkt hatte nach Aminierung mit Trimethylaminlösung eine Gesamtwichtskapazität von 4,16 mmol Cl^- /g bei einem Wassergehalt von 54,2%.

Beispiel 8

In einem 1-l-Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 100 g Styren-Divinylbenzen-Copolymerisat (3% vernetzt) vom Geltyp vorgelegt. Es werden 450 ml Monochlordimethylether und 9 ml 40%ige FeCl_3 -Lösung (entspricht 10 g FeCl_3 /l) zugesetzt. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend 6 h bei Rückflußtemperatur (58 bis 59°C) gehalten. Das Chlormethylat wird über eine Fritte abgetrennt und mit Methanol gewaschen. Es besitzt einen Chlorgehalt von 20,17%. Das Produkt wurde mit 15%iger Trimethylaminlösung aminiert, wobei eine Gesamtwichtskapazität von 4,28 mmol Cl^- /g bei einem Wassergehalt von 58% erreicht wurde.