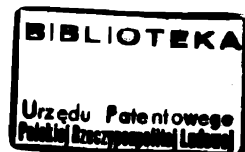


CO8 f 27/06



3964, 27/06

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47289

Kl. 39 c, 25/01
Kl. internat. C 08 f, 27/06

Rohm & Haas Company*)

Filadelfia, Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób sulfonowania usieciowanego polimeru winylowego o strukturze makrosiatkowej

Patent trwa od dnia 9 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 18 lutego 1960 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu sulfonowania kopolimerów usieciowanych posiadających makrosiatkową budowę.

Znane jest sulfonowanie polimerów winylowych, obejmujących kopolimery, które zawierają rdzenie aromatyczne, przez wprowadzanie do tych rdzeni grup kwasu sulfonowego. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 366 007 podane jest, że usieciowane kopolimery, takie jak kopolimery styrenu z dwuwinylobenzenem można sulfonować za pomocą stężonego kwasu siarkowego oleum lub kwasu chłorosulfonowego. Jednakże napotyka się przy tym

na pewne trudności. W przypadku stosowania stężonego kwasu siarkowego lub oleum, należy użyć znaczny nadmiar obu czynników sulfonujących tak, ażeby mieszanina reakcyjna mogła być mieszana w celu rozproszenia ciepła, które powstaje wskutek reakcji egzotermicznej. Należy stosować 8 — 9 moli kwasu siarkowego lub oleum na 1 mol rdzenia aromatycznego. Ponieważ praktycznie możliwy maksymalny stopień sulfonowania stanowi 1 grupa sulfonowa na rdzeń aromatyczny i ponieważ nie jest praktycznie możliwe regenerowanie i ponowne stosowanie nadmiaru kwasu, koszt produkcji zasadniczo wzrasta. Jeszcze poważniejsze i często równie kosztowne jest zagadnienie usuwania tego nadmiaru kwasu. Kwas siarkowy lub oleum muszą być usunięte z sulfonowego polimeru przez przemycanie, przy czym powstają znacz-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Herbert Rudolph Moody i Ralph Edwards.

ne ilości rozcieńczonego kwasu z przemysławania. Usuwanie go stanowi poważny problem.

Wskutek tego, że sulfonowanie musi przebiegać w długim okresie czasu i w wysokiej temperaturze zachodzi pewien rozkład polimeru. Ponadto, jeżeli stopień usieciowania wzrasta, polimer staje się coraz trudniejszy do sulfonowania i trzeba stosować dłuższy okres czasu i wyższe temperatury, wskutek czego występuje proporcjonalnie większy rozkład polimeru. Powiększa to jeszcze opisane trudności, ponieważ wysoki stopień usieciowania jest pożądany.

W przypadku stosowania kwasu chlorosulfonowego trudność polega na pochłanianiu wywiązującego się podczas reakcji chlorowodoru co pociąga za sobą konieczność stosowania kosztownego, odpornego na mocny kwas urządzenia.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 500 149, proces sulfonowania można ulepszyć przez spęcznie kopolimeru przed sulfonowaniem w rozpuszczalniku, o właściwościach dokładnie określonych. Ponieważ rozpuszczalnik musi być łatwo wchłaniany przez kopolimer, musi być dobrany z grupy rozpuszczalników zdolnych do rozpuszczania polistyrenu, takich jak chlorowane węglowodory alifatyczne. Najkorzystniejsza metoda polega na wytwarzaniu kopolimeru w nieobecności takiego rozpuszczalnika i następnie na wchłanianiu tego rozpuszczalnika.

Sposób ten jednak wykazuje jeszcze wiele niedogodności, z których najistotniejszą jest stosowanie znacznego nadmiaru czynnika sulfonującego takiego jak kwas siarkowy i temperatur reakcji w granicach 100—200°C.

Według innego znanego sposobu z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 733 231 przed sulfonowaniem kopolimer spęcznie się za pomocą ciekłego dwutlenku siarki, po czym sulfonuje się trójtlenkiem siarki lub kwasem chlorosulfonowym. Jednakże niska temperatura wrzenia SO_2 wymaga oziębienia mieszaniny reakcyjnej w celu utrzymania SO_2 w stanie ciekłym, a następnie usuwania i regenerowania SO_2 .

Stwierdzono nieoczekiwanie, że kopolimery winylowe o makrosiatkowej strukturze można szybko i całkowicie sulfonować przez wprowadzenie ich w zetknięcie z trójtlenkiem siarki w stanie gazowym. Proces sulfonowania przebiega szybko i dokładnie, przy czym warunki reakcji są łagodniejsze i zachodzi tylko nieznaczny rozkład polimeru. Przez zawracanie do obiegu trójtlenku siarki, który pierwotnie nie przereagował z kopolimerem, można ilościowo

wykorzystać trójtlenek siarki. Innymi słowy 1 mol trójtlenku siarki reaguje z 1 „molem” rdzenia aromatycznego. Oszczędności wynikające z prowadzenia procesu sulfonowania zgodnie ze sposobem według wynalazku są znacznie wyższe od oszczędności w poprzednio opisanych sposobach i nie ma problemu usuwania odpadowego kwasu.

Według wynalazku wprowadza się w zetknięcie w temperaturze 15—170°C cząsteczki usieciowanego polimeru winylowego, mającego budowę makrosiatkową i zawierającego rdzenie aromatyczne z gazowym trójtlenkiem siarki, przy czym proces ten prowadzi się aż do wystąpienia zulfonowania polimeru, a następnie usuwa zulfonowany polimer ze strefy reakcyjnej a jeżeli to jest pożądane przekształca go w sól amonową lub aminową.

Można również stosować kwas chlorosulfonowy lub fluorosulfonowy w stanie pary. Ze względu na tworzenie się odpowiednio kwasu chlorowodorowego i fluorowodoru podczas sulfonowania środki te nie są korzystne.

Szczegóły sposobu wytwarzania kopolimerów o makrosiatkowej budowie, stosowanych w sposóbie według wynalazku oraz szczegółowe opisy samych kopolimerów, podane są we francuskim opisie patentowym nr 1237343 i w belgijskim opisie patentowym nr 587182.

Termin „budowa makrosiatkowa” stosowany w opisie, przykładach i zastrzeżeniach patentowych odnosi się do porowatej budowy. Kopolimery o tej szczególnej budowie wytwarza się przez kopomeliryzację w zawiesinie lub w bloku mieszaniny monomerów co najmniej jednego związku monowinyłowego z co najmniej jednym związkiem poliwinylu lub poliwinylenu w obecności krytycznego minimum ilości rozpuszczalnika dla monomerów, lub rozpuszczalnego w mieszaninie monomerów i który nie rozpuszcza się w utworzonym kopolimerze lub nie spęcznie go. Takie związki nazywa się „czynnikami strącającymi”.

Wprowadzenie środków strącających prowadzi do dwóch wyników, z których drugi bezwątpienia zależy od pierwszego. Przez dodanie czynnika strącającego do fazy monomerowej rozpuszczalność w fazie monomerowej utworzonego kopolimeru zmniejsza się i kopolimer po utworzeniu oddziela się od fazy monomerowej. To zjawisko jest znane jako „faza oddzielania się”. Gdy stężenie monomeru w polimeryzowanej masie zmniejsza się wskutek polimeryzacji i gdy stężenie utworzonych kopolimerów wzrasta, czynnik strącający jest silniej odpychany

przez masę kopolimeru i jest faktycznie wy-
ciskany z fazy kopolimerowej pozostawiając sze-
reg mikroskopijnych kanałów.

Te mikroskopijne kanały są oddzielne i różne
od mikroporów, które są obecnie we wszystkich
sieciovanych kopolimerach, jak to wiadomo fa-
chowcom w tej dziedzinie (Kunin *Jon Exchange
Resins* str. 45 i następne, John Wiley & Sons,
Inc. 1958). Podczas gdy te kanały są stosunkowo
małe w zwykłym znaczeniu, są one duże w po-
równaniu ze wspomnianymi mikroporami. Tak
więc stosowanie czynnika strącającego wywo-
luje tworzenie się pożądanej budowy. Ponieważ
szybkość masy polimeru w czasie wypędzania
czynnika strącającego jest bardzo znaczna, nic
dziwnego, że otrzymane pożądane właściwości
zwiększają się ze wzrostem zawartości poliwi-
nylu i poliwinylidenu, to znaczy ze wzrostem
stopnia sieciowania. Tytułem specyficznego
przykładu, stosując kopolimer styrenowo-dwu-
winylobenzenowy, sposób według wynalazku
jest wyraźnie mniej skuteczny przy zawartości
dwuwinylobenzenu poniżej 4–6% w kopolime-
rze, niż gdy ilości dwuwinylobenzenu są wyższe.
W tym szczególnym układzie najkorzystniejsze
wyniki otrzymuje się przy zawartości dwiwi-
nlobenzenu około 8–25% w stosunku do ciężaru
mieszaniny monomerów.

Mieszaninę monomerów można polimeryzować
bez dodawania katalizatora, lecz reakcja jest
bardzo powolna a na ogół stosuje się kataliza-
tory wytwarzające wolne rodniki. Typowymi
katalizatorami są rozpuszczalne w rozpuszczal-
niku organiczne nadtlenki, takie jak nadtlenek
benzoilu, wodoronadtlenek III-rzęd. butylu i tym
podobne.

Można stosować również katalizatory azowe
takie jak azodwuwizobutyronitryl.

Określenia „zawiesina polimeryzacyjna” i „ma-
sa polimeryzacyjna” są fachowcom znane;
pierwszy proces polega na tworzeniu zawiesiny
głównie przez mieszanie, z monomeru lub mie-
szaniny monomerów, w środowisku w którym
monomer lub mieszanina monomerów jest za-
sadniczo nierozpuszczalna. Naogół stosuje się
czynniki powierzchniowo-czynne i (albo) dysper-
gujące. Produkty wytworzone przez polimery-
zację zawiesiny mają postać okrągłych kuleczek
i są szczególnie odpowiednie do stosowania
w sposobie wynalazku. W sposobach polimery-
zowania masy, utworzone produkty są w posta-
ci bryłek lub kawałków. One mogą być jednakże
zmniejszane do żadanego rozmiaru cząstek przez
zmiażdżenie lub sproszkowanie.

Ponieważ grupa kawsu sulfonowego jest
aktywną grupą usuwającą kation w produktach
według wynalazku i ponieważ grupa kwasu sul-
fonowego może być łatwo wprowadzona tylko
do rdzenia aryłowego, korzystnie jest ażeby
większa ilość polimeru, który ma być sulfono-
wany była wytworzona ze zdolnych do polime-
ryzacji składników, które zawierają rdzenie
aryłowe. Polimer może być wytworzony przez
polimeryzowanie samego związku aryłowego
poliwinylu, kopolimeryzowanie większej ilości
związków aryłowych poliwinylu, kopolimeryzo-
wanie co najmniej jednego związku aryłowego
poliwinylu z co najmniej jednym związkiem
aryłowym monowinylu, kopolimeryzowanie
mieszaniny zdolnych do polimeryzacji zwią-
ków, przy czym większą ilość związków zdol-
nych do polimeryzacji powinien stanowić co
najmniej jeden związek aryłowy poliwinylu
lub co najmniej jeden związek aryłowy poliwi-
nylu i co najmniej jeden związek aryłowy mo-
nowinylu.

Przykładem odpowiednich związków aryło-
wych monowinylu, które mogą być stosowane
są: styren, winylotoluenu, winylonaftaleny, wi-
nyloetylobenzeny, α — metylostyren, chlorosty-
reny i winyloksyleny.

Kopolimery powyższych monomerów ze zwią-
kami monowinylenu, takimi jak maleiniany
dwualkilu, fumarany dwualkilu, krotoniany
dwualkilu, itakoniany dwualkilu i glutakoniany
dwualkilu są także możliwe.

Odpowiednie związki poliwinylowe i poliwi-
nylidenowe są wyszczególnione we francuskim
opisie patentowym nr. 1237343.

Szczególnie korzystne monomery poliwinyl-
lidenowe, powszechnie znane jako „sieciovie”
obejmują następujące związki: węglodowory
poliwinylaromatyczne, takie jak dwuwinylo-
benzen i trójwinylobenzen, dwumetakrylany
glikolu, takie jak dwumetakrylan etylenogli-
kolu i poliwinylowe etery wielowodorotleno-
wych alkoholi, takie jak dwuwinoaksyetan
i trójwinoaksypropan.

Jakkolwiek, naogół najlepiej jest stosować
monomery zawierające rdzenie aromatyczne
gdy produkty według wynalazku mają być
użyte jako żywice kationitowe, to można sto-
sować inne monoetylenowo nienasycone alifa-
tyczne monomery w zależności od użytku, do
jakiego końcowy produkt jest przeznaczony.
Można stosować 5–95% alifatycznych nienasy-
conych monomerów. Odpowiednimi etyleno-
wo nienasyconymi monomerami są także mo-
nomery omawiane we francuskim opisie paten-

towym nr. 1237343, obejmujące monomery monowinyldenowe.

Typowy, o budowie makrosiatkowej kopolimer styrenowo — dwuwinylobenzenowy wytworzono jak następuje:

Mieszaninę 121,6 g styrenu, 38,4 g technicznego dwuwinylobenzenu, zawierającego 50% aktywnego składnika, 87 g III-rzęd. alkoholu amyłowego i 1 g nadtlenu benzoilu dodano do roztworu 6,5 g chlorku sodowego i 0,5 g soli amonowej kopolimeru styrenu z bezwodnikiem kwasu maleinowego w 174 g wody. Mieszaninę mieszano aż organiczne składniki zostały zdyspergowane w postaci drobnych kuleczek, po czym ogrzewano do temperatury 86—88°C w ciągu 6 godzin.

Utworzone perełki polimeru odsączono i przemyto wodą i uwolniono od nadmiaru wody i alkoholu amyłowego przez wysuszenie w podwyższonej temperaturze. Produkt otrzymano w postaci białych, nieprzeźroczystych, kulistych lub zaokrąglonych cząstek w ilości 145 g. Gdy wysuszony produkt wypuszczano do cieczy takiej jak heksan widoczne były drobne pęcherzyki unoszące się z zanurzonych cząstek wskutek usuwania przez ciecz organiczną powietrza, mieszczącego się w pustych przestrzeniach żywicy.

Inną korzyść procesu według wynalazku stanowi to, że kwas w postaci bezwodnej sulfonowanego kopolimeru wytwarza się bezpośrednio. Wymieniacze kationowe typu kwasu sulfonowego o makrosiatkowej budowie, w postaci bezwodnego kwasu są szczególnie użyteczne jako heterogeniczne katalizatory w znacznej liczbie reakcji katalizowanych kwasem.

W stosowaniu tych wymieniaczy kationowych typu kwasu sulfonowego jako katalizatorów w reakcjach katalizowanych kwasem postać bezwodnego kwasu wymieniacza jest stosowana zamiast innych kwasowych katalizatorów, takich jak kwas siarkowy. Żywice kationitowe, typu kwasu sulfonowego o makrosiatkowej budowie oprócz tego, że są bardzo skutecznymi katalizatorami, można łatwo usuwać z mieszaniny reakcyjnej bez konieczności przemycania wodą lub zobojętniania mieszaniny reakcyjnej. Mogą być stosowane ponownie bez obróbki i ten czynnik powoduje dalsze oszczędności. Są one szczególnie odpowiednie, jeżeli chce się otrzymać końcowy produkt w zasadniczo bezwodnym stanie. Typowymi reakcjami w których występują jako katalizatory jest przyłączanie kwasów do olefin, przyłączanie olefin do fenoli, polimeryzacja olefin, alkilowanie

aromatycznych węglowodorów i inne reakcje katalizowane kwasami.

Ponieważ jest to bardzo ważne w stosowaniu jako katalizatora, żeby usuwanie wody z żywicy było tak całkowite, jak tylko to jest możliwe i ponieważ żywica zatrzymuje wodę trwale, odwodnienie wytworzonych produktów za pomocą poprzedniego rodzaju procesów sulfonowania jest bardzo czasochłonnym i kosztownym procesem. Produkty wytworzone sposobem według wynalazku mogą być często stosowane wprost jako katalizatory w reakcjach katalizowanych kwasem bez potrzeby dodatkowego oczyszczania lub obróbki.

Sposób według wynalazku można prowadzić różnie. Ponieważ kopolimery o budowie makrocząsteczkowej są naogół w postaci kuleczek, wskutek wytwarzania ich przez polimeryzowanie zawiesiny, gazowy trójtlenek siarki może łatwo przechodzić przez łoże lub kolumnę kuleczek, znajdującą się w reaktorze. Jeżeli kopolimery wytwarza się przez polimeryzację masy, mogą one łatwo być zmniejszane do małych cząsteczek przez zmiecenie i traktowane w taki sam sposób jak kuleczki.

Kuleczki lub cząsteczki w reaktorze mogą być nieruchome i trójtlenek siarki może przechodzić przez łoże strumieniem opadającym z taką szybkością, żeby jeżeli stosuje się strumień wznosny, cząstki nie były podnoszone. Może być także stosowany poziomy obrotowy reaktor z przegrodami wewnątrz, przy czym podczas obrotu kuleczki lub cząsteczki unoszą się do wierzchołka reaktora, po czym opadają w dół przez strumień trójtlenku siarki. W korzystnej jednakże postaci wynalazku stosuje się strumień wznosny, przy czym szybkość przepływu trójtlenku siarki lub mieszaniny trójtlenku siarki z powietrzem jest taka, żeby łoże z kuleczek lub cząstek stawało się sfluidyzowane i pozostawało sfluidyzowane podczas okresu sulfonowania. Liczne korzyści zwiększają się w wyniku techniki łoża fluidyzacyjnego. W pierwszym rzędzie kuleczki kopolimeru stają się cięższe po zsulfonowaniu i w większym stopniu zsulfonowane kuleczki poruszają się w kierunku dna łoża fluidyzacyjnego. W ten sposób osiąga się operację w przeciwnym razie, w której bardziej zsulfonowane cząstki na dnie łoża spotykają się z najbardziej stężonym strumieniem trójtlenku siarki. Odwrotnie najbardziej rozcieńczony strumień trójtlenku siarki w pobliżu wierzchołka łoża jest wyczerpany przez kuleczki o najniższym stopniu sulfonowania. Jest to zupełnie nieoche-

kiwana korzyść procesu za pomocą łoża fluidyzacyjnego. Pewne partie kopolimeru o strukturze makrosiatkowej, wytworzonego przez polimeryzację zawiesiny mogą zawierać małe lecz różne ilości kuleczek, które nie mają budowy makrosiatkowej. W stosowanych warunkach sulfonowania te kuleczki są tylko nieznacznie zulfonowane, tak że stopniowo poruszają się do wierzchołka łoża, skąd mogą być łatwo usunięte. Ponadto przez stosowanie metody łoża fluidyzacyjnego, jak już podano, możliwy jest proces ciągły. W takim procesie ciągłym, całkowicie zulfonowane kuleczki są w sposób ciągły usuwane z dna pionowego reaktora, zawierającego łożo fluidyzacyjne z kuleczek, podczas gdy niezulfonowane cząsteczki kopolimeru są wprowadzane w sposób ciągły do wierzchołka reaktora. Nieprzereagowany trójtlenek siarki zwraca się z powrotem do obiegu.

Proces sulfonowania według wynalazku jest egzotermiczny, a ponieważ naogół korzystnie jest prowadzić go w stosunkowo niskich temperaturach, potrzebne jest regulowanie ilości wytwarzającego się ciepła w strefie reakcyjnej. Regulowanie to prowadzi się przez oziębienie reaktora za pomocą zewnętrznych środków chłodzących. Korzystnym sposobem tego regulowania jest zmniejszenie stężenia SO_3 przez rozcieńczenie obojętnym gazem w stosowanych warunkach reakcji. Powietrze, azot, hel, dwutlenek siarki lub dwutlenek węgla są typowymi gazami, które można stosować, przy czym powietrze jest najkorzystniejsze. W warunkach procesu według wynalazku zawartość trójtlenku siarki dopływającego gazu powinna wynosić około 8–20% objętościowych. Najkorzystniejszy zakres temperatur wynosi 50–100°C.

Można stosować nierozcieńczony trójtlenek siarki, lecz zwłaszcza przy polimerach zawierających dużą ilość rdzeni aromatycznych jest często trudno rozproszyć ciepło z reakcji egzotermicznej zwykłymi środkami. Przy kopolimerach zawierających małą ilość rdzeni aromatycznych można stosować wyższe stężenie SO_3 . Szybkość sulfonowania będzie zależała od wielkości cząstek kopolimeru, przy mniejszych cząstkach sulfonowanie zachodzi nieco szybciej niż przy większych. Jednakże nie ma takiej dużej różnicy w szybkości jak można było przewidywać. Gdy kopolimery wytwarza się przez polimeryzację zawiesiny, rozmiary cząstek są rzędu około 10–50 oczek, gdy przez polimeryzację masy rzędu 20–40 oczek. Im

nizsza temperatura procesu tym większa różnica będzie obserwowana we wpływie rozmiarów cząstek na szybkość sulfonowania. W temperaturze około 90°C nie było różnicy w szybkości sulfonowania między dwoma funkcjami, jednej o rozmiarach 20–30 oczek, drugiej 30–40 oczek. W temperaturze około 55°C rozmiary 20–30 oczek wykazują mniejszą szybkość sulfonowania od frakcji o 30–40 oczkach.

W zależności od warunków reakcji, całkowicie zulfonowane kuleczki będą zawierać różne ilości wolnego trójtlenku siarki. Również mogą być obecne w kuleczkach małe, lecz różne ilości rozpuszczalnych w wodzie niskocząsteczkowych kwasów. Wolny trójtlenek siarki można usuwać przez przedmuchiwanie obojętnym gazem, takim jak azot, dwutlenek węgla, powietrza lub hel, przez żywicę za pomocą próżni odgazowującej lub przez przemycanie żywicy rozpuszczalnikiem lub wodą.

W celu wyługowania małej ilości niskocząsteczkowych kwasów, które mogą być obecne, można stosować przemycanie wodą lub rozpuszczalnikiem.

Do stosowania do zmiękczenia wody trzeba zubożnić żywicę w postaci kwasu, przekształcając ją w postać sodową. Osiąga się to przez traktowanie żywicy roztworem węglanu sodowego lub wodorotlenku i spłukanie w celu usunięcia nadmiaru zasady. Można również przewozić suchą mieszaninę żywicy w postaci kwasu i chemicznie równoważnej ilości soli zubożniającej, takiej jak węglan sodowy. Gdy mieszaninę wprowadzi się do urządzenia do zmiękczenia wody zawierającego wodę, zubożnienie żywicy do postaci sodowej zachodzi automatycznie.

Jeżeli pożądaną jest wytworzenie postaci amonowej żywicy, przepuszcza się amoniak przez żywicę zatrzymaną w łożu lub kolumnie. Nie tylko przekształca się w żywicy grupy sulfonowe w sole amonowe, lecz zubożnia także wolny trójtlenek siarki.

Sole aminowe sulfonowych żywici kationitowych są często pożądaną w specjalnych procesach. Wytwarza się je łatwo przez wprowadzenie w zetknięcie żywicy kationitowej typu kwasu sulfonowego, wytworzonej sposobem według wynalazku, z lotną aminą organiczną. Typowymi takimi lotnymi aminami są mono-, dwu-, i trójmetyloamina, etyloamina, butyloamina, morfolina i anilina. Pod ciśnieniem atmosferycznym temperatura wrzenia aminy nie powinna w zasadzie przekraczać 170°C, to znaczy, temperatury, w której zaczyna się roz-

kład kopolimeru. Jednakże reaktor w którym sulfonowany kopolimer wprowadza się w zetknięcie z gazową aminą może pracować pod zmniejszonym ciśnieniem co pozwala na stosowanie amin takich jak anilina, która wrze w temperaturze nieco wyższej od 170°C pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ilość gazu przechodząca strumieniem wznosnym przez łożo może być zmienna w szerokim zakresie, jeżeli pożądana jest fluidyzacja, szybkość będzie się zmieniać w zależności od rozmiarów cząstek kopolimeru. Jeżeli stosuje się kuleczki o rozmiarach w zakresie 10—15 oczek, wówczas szybkość gazu przechodzącego przez łożo powinna wynosić około 18,3—36,6 cm na sekundę. Innymi czynnikami które powodują szybkość przepływu są temperatura i ciśnienie gazu oraz zawartość trójtlenku siarki w doprowadzanym gazie.

Temperatura w której prowadzi się sulfonowanie może być różna w szerokich granicach. Niższa granica jest wyznaczona przez temperaturę rośnienia trójtlenku siarki w mieszaninie powietrza i trójtlenku siarki, stosowanej jako czynnik sulfonowania. Podczas gdy temperatura rośnienia SO_2 jest stosunkowo wysoka, obniża się ją przez dodanie gazu obojętnego zwykle stosowanego jako rozcieńczalnik. Takie rozcieńczone mieszaniny mogą wykazywać temperatury rośnienia tak niskie, jak temperatura 15°C. Trójtlenek siarki może reagować z kopolimerem w tej temperaturze lecz z punktu widzenia praktycznego może być niemożliwym utrzymywanie jednolicie niskiej temperatury wskutek reakcji egzotermicznej. Wyższa temperatura jest ograniczona temperaturą, w której kopolimer lub sulfonowany kopolimer ulega rozkładowi. Ta temperatura odpowiada w przybliżeniu 170°C. Ilość produktów rozpuszczalnych w wodzie obecnych w sulfonowanym związku wzrasta ze wzrostem temperatury reakcji i dlatego reakcja powinna być prowadzona w możliwie najniższej temperaturze dającej umiarkowaną szybkość reakcji. Stosując kopolimer styrenowo-dwuwinylobenzenowy, zawierający 20% dwuwinylobenzenu, osiągnięto wysoki stopień sulfonowania po 20 minutach w temperaturze 56°C, a po 10 minutach w temperaturze 92°C.

Jakkolwiek wysoki stopień sulfonowania daje zasadniczo jedną grupę HSO_3 na rdzeń aromatyczny, to jednak nie zawsze tak bywa. Kopolimery zawierające mniej niż jedną grupę HSO_3 na rdzeń aromatyczny, są odpowiednimi katalizatorami w wyżej omawianych reakcjach

katalizowanych kwasem. Ponadto jest możliwe sulfonowanie do wysokiego stopnia sulfonowania przez częściowe sulfonowanie w zwykły sposób, następnie pozwolenie, żeby SO_2 zostało zaabsorbowane przez żywice w celu zakończenia sulfonowania przez podniesienie temperatury reakcji. Ta modyfikacja sposobu według wynalazku daje korzyść ze zmniejszenia ilości pozostającego SO_2 , który musi być usunięty z żywicy przed stosowaniem jej.

Rysunek przedstawia schematycznie urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku w sposób ciągły. Mieszaninę trójtlenku siarki z obojętnym gazem, naogół powietrzem, doprowadza się do dna reaktora przez układ rozpraszający, który jest tak zaprojektowany, żeby dawał strumień gazu o jednolitej szybkości poprzez cały przekrój poprzeczny. Strumień gazu jest dostosowany tak, żeby łożo kopolimeru znajdowało się w stanie sfluidyzowanym. Kopolimer doprowadza się do reaktora zaworem, który korzystnie umieszczony jest poniżej wierzchołka łoża z polimeru. Gdy stopień sulfonowania wzrasta, gęstość kuleczek kopolimeru rośnie i kuleczki stopniowo wędrują do dna łoża, skąd zostają w sposób ciągły usuwane. Powietrze wdmuchuje się przez sulfonowany produkt w celu usunięcia z niego trójtlenku siarki. Kuleczki lub cząstki nie oddzielone od fazy monomeru nie ulegają sulfonowaniu w stopniu dającym się zważyć i stopniowo wędrują do wierzchołka łoża, skąd mogą być usunięte lub unoszone w strumieniu powietrza. Nie zużyty trójtlenek siarki spręża się i zawraca do obiegu.

Następujące przykłady uwydatniają niektóre postacie stosowania wynalazku.

Jeżeli nie jest to zaznaczone, wszystkie części są częściami wagowymi, a temperatury podane w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 5 g kuleczek polimeru o składzie podanym na stronie 3 i wytwarzanych w sposób opisany na stronie 3 i 4 umieszczono na powierzchni filtra ze spiekane go szkła w szklanym reaktorze rurowym o wysokości 10,2 cm i średnicy 2,6 cm. Suche powietrze przepuszczono przez 10 g ciekłego trójtlenku siarki w kolbie utrzymywanej w temperaturze 40° w łaźni olejowej. Suche powietrze i odparowany trójtlenek siarki wprowadzono do reaktora rurowego poniżej szklanego filtra aż cały trójtlenek siarki został odparowany (około 15 minut). Kuleczki utrzymywano w temperaturze 80—100° podczas tego okresu czasu

przez ogrzewanie strumienia powietrza i trójtlenku siarki w miarę potrzeby, przed wprowadzeniem go do reaktora. Następnie sulfonowany kopolimer oziębiano i dodano do niego nadmiar 25%-wego roztworu wodnego wodorotlenku sodowego. Zdolność wymienna pod wpływem soli wykazywana przez postać sodową sulfonowanego produktu zmierzono i stwierdzono, że wynosi 4,13 milirównoważników na 1 g suchego sulfonowanego kopolimeru.

Przykład II. Sulfonowanie prowadzono w podobny sposób do opisanego w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że strumień powietrza i trójtlenku siarki w sposób ciągły zawracano do obiegu przez 30 minut. Zdolność wymienna pod wpływem soli wykazywana przez sodową postać sulfonowanego produktu mierzono i stwierdzono, że wynosi 4,48 milirównoważników na 1 g suchego sulfonowanego kopolimeru.

Przykład III. Kulczki kopolimeru o składzie podanym w przykładzie I i wytworzone w sposób podobny do opisanego w przykładzie I wprowadzono do wierzchołka reaktora z szybkością około 1 g na minutę. Strumień powietrza i trójtlenku siarki składający się z około 20% objętościowych trójtlenku siarki wprowadzono do reaktora w pobliżu jego dna w przeciwnym kierunku do kulczek. Sulfonowane kulczki opadały, opadły na dno reaktora, skąd były usuwane w sposób ciągły. Czas pozostawiania w reaktorze, utrzymywanym w temperaturze 60–100°C wynosił około 30 minut. Produkt z reaktora posiadał zdolność wymienną pod wpływem soli wynoszącą 4,3 milirównoważników na 1 g suchego produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sulfonowania usieciowanego polimeru winylowego o strukturze makrosiatkowej

zawierającego rdzenie aromatyczne, obejmujący wprowadzenie w zetknięcie wspomnianego polimeru z czynnikiem sulfonującym, znamieny tym, że przez reaktor zawierający cząsteczki wymienionego polimeru przeprowadza się gazowy trójtlenek siarki albo mieszaninę gazowego trójtlenku siarki i gazu obojętnego w temperaturze 15–170°C, po czym odzyskuje się sulfonowany polimer i jeśli to jest pożądane przeprowadza go w jego sól amonową lub aminową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako gaz obojętny stosuje się powietrze, azot, dwutlenek węgla lub dwutlenek siarki.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że strumień trójtlenku siarki przepuszcza się tak długo aż każdy „mol” aromatycznego rdzenia będzie zawierał jedną grupę kwasu sulfonowego.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamieny tym, że gazowy trójtlenek siarki przeprowadza się strumieniem wznosnym przez reaktor zawierający cząstki polimeru z szybkością wystarczającą do upłynnienia zawartości reaktora, przy czym utrzymuje się tę szybkość tak długo, aż cząstki zostaną zasadniczo całkowicie zsulfonowane, po czym odzyskuje się sulfonowany polimer.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że zasadniczo całkowicie zsulfonowany polimer usuwa się sposobem ciągłym z dna reaktora podczas gdy równoważną ilość niesulfonowanego polimeru wprowadza się do wierzchołka reaktora.
6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że trójtlenek siarki w odcieku z reaktora spręża się i zawraca do obiegu.

Rohm & Haas Company

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

