



H U 0 0 0 2 2 1 1 8 0 B 1

(19) Országkód

HU**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL****SZABADALMI
LEÍRÁS**

(21) A bejelentés ügyszáma: P 98 00837
(22) A bejelentés napja: 1998. 04. 08.
(30) Elsőbbségi adatok:
197 14 582.5 1997. 04. 09. DE

(40) A közzététel napja: 1999. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 08. 28.

(11) Lajstromszám:

221 180 B1(51) Int. Cl.⁷**B 01 J 41/14**

(72) Feltalálók:

dr. Gassen, Karl-Rudolf, Odenthal (DE)
dr. Ingendoh, Axel, Odenthal (DE)
dr. Lütjens, Holger, Köln (DE)
dr. Rall, Klaus, Köln (DE)
dr. Wenzl, Peter, Köln (DE)

(73) Szabadalmas:

BAYER AG, Leverkusen (DE)

(74) Képviseelő:

dr. Kiss Ildikó, DANUBIA Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) **Eljárás erősen bázikus anioncserélő előállítására etilén-oxiddal**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás térhálós vinilaromás polimerizátum alapú, erősen bázikus anioncserélő előállítására tercier aminocsoportot hordozó, gyengén bázikus anioncserélő etilén-oxiddal történő reagáltatásával,

amelyre jellemző, hogy a gyengén bázikus anioncserélőt az etilén-oxiddal 70–75 °C-on, pH 7–11, előnyösen 8–10 tartományban reagáltatják.

HU 221 180 B1

A találmány tárgya eljárás térhálósított vinilaromás polimerizátum alapú, erősen bázikus anioncserélők előállítására, tercier aminocsoportokat hordozó, gyengén bázikus anioncserélők etilén-oxiddal meghatározott körülmények között történő reagáltatásával.

A gyengén bázikus anioncserélők vízben nem oldható polimerizátumok, amelyek primer és/vagy szekunder és/vagy tercier aminocsoportokat tartalmaznak, és a primer aminocsoportot tartalmazó anioncserélők kiindulási termékként alkalmazhatók a szekunder, illetve tercier aminocsoportot, illetve kvaterner ammóniumcsoportot tartalmazó anioncserélők előállítására.

Az erősen bázikus anioncserélők kvaterner ammóniumcsoportokat, előnyösen I. típusú (I) általános képletű csoportokat vagy II. típusú (II) általános képletű csoportokat tartalmaznak, amelyekben

X^- jelentése hidroxil-, klorid-, szulfát-, bromid-, jodid-, fluorid-, szulfid-, hidrogén-szulfát-, hidrogén-szulfid-, foszfát-, difoszfát-, monofoszfát-, karbonát-, hidrogén-karbonát-, citrát-, tartarát- és ftalationok közül választott anion.

A fenti két típusú csoport jelentős különbséget mutat bázicitását illetően, és mint az ioncserélő eljárásokban egyébként is a szakember általában az anioncserélők esetén is a megoldandó feladattól függően, bázicitása alapján választja ki a gyantát. Míg az I. típusú anioncserélők a primer aminocsoportot tartalmazó gyantákból szokásos alkilezőszerrel, például metilén-kloriddal történő reagáltatással előállíthatók, a II. típusú anioncserélők tercier aminocsoportot tartalmazó gyanták klór-etanollal történő reagáltatásával állíthatók elő. A II. típus előállítására szolgáló ilyen eljárást például a DE-AS 1054715 számú szabadalmi leírás 6. példájában ismertetnek: ott etilén-oxidot vezetnek 30 °C-on híg kénsav és egy gyengén bázikus, dimetil-amino-csoportot hordozó anioncserélő elegybe.

Mindenekelőtt kiderült, hogy ezek az erősen bázikus anioncserélők, noha betöltik a nekik szánt feladatot, azonban az előállításukból származó, vagy a felhasználás során keletkező szennyeződések környezetükbe leadják. A találmány célkitűzése tehát az volt, hogy a II. típusú, erősen bázikus anioncserélőket olyan eljárással állítsuk elő, amely a technika állásából ismert ioncserélőket e tekintetben felülmúlja.

A múltban megkísérelték, hogy az ioncserélők előállítása során keletkező vegyületeket – legyenek azok átalakulatlan kiindulási anyagok, vagy kis móltömegű térhálósítatlan polimerek – vízzel történő többszöri kimosással eltávolítsák, ez azonban költséges, és csak részleges eredményt hoz.

Meglepő módon most azt tapasztaltuk, hogy a kívánt, erősen bázikus II. típusú anioncserélőket úgy lehet előállítani, hogy a kvaternerizálást meghatározott hőmérséklet és pH-körülmények között hajtjuk végre.

A találmány tárgya tehát eljárás térhálósított vinilaromás polimerizátum alapú, erősen bázikus anioncserélő

előállítására tercier aminocsoportot hordozó, gyengén bázikus anioncserélő etilén-oxiddal történő reagáltatásával, amelyre jellemző, hogy a gyengén bázikus anioncserélőt az etilén-oxiddal 70–75 °C-on, pH 7–11, előnyösen 8–10 tartományban reagáltatjuk.

Az ioncserélők alapját képező vinilaromás polimerizátumok vinilaromás vegyületek, például sztírol, vinil-toluol, etil-sztírol, α -metil-sztírol, klór-sztírol, o-(klór-metil)-sztírol, m-klór-metil-sztírol, p-(klór-metil)-sztírol, vinil-piridin, vinil-naftalin alapú polimerizátumok. Olyan polimerizátumokat is alkalmazhatunk, amelyek előállítására molekulánként kopolimerizálható kettős kötést tartalmazó, nemaromás monomereket is alkalmaztunk. Ilyen monomerek például az akrilsav, metakrilsav, akrilsav-észter, metakrilsav-észter, akril-nitril, metakril-nitril, akril-amid, metakril-amid, vinil-klorid, vinilidén-klorid, vinil-acetát. A vinilaromás polimerizátum előállításához alkalmazott, monoetilénesen telítetlen monomerek előnyösen legfeljebb 10 tömeg% fenti nem-aromás monomert tartalmaznak, a monomerek össz tömegére vonatkoztatva.

A vinilaromás polimerizátumot térhálósítjuk, előnyösen egy térhálósító monomerral végzett kopolimerizációval, amely egynél több, előnyösen 2 vagy 3 kopolimerizálható C=C kettős kötést tartalmaz molekulánként. A fenti térhálósító monomerek közé tartoznak például a polifunkciós vinilaromások, például a di- és trivinil-benzol, divinil-etil-benzol, divinil-toluol, divinil-xilol, divinil-naftalin, a polifunkciós allil-aromások, például di- és triallil-benzol, cianurát vagy izocianurát, például a trivinil-cianurát, triallil-cianurát, trivinil-izocianurát, triallil-izocianurát, N,N'-(1–6 szénatomos)alkilén-diakril-amid és -dimetakril-amid, mint az N,N'-metilén-diakril-amid és -dimetakril-amid, N,N'-etilén-diakril-amid és -dimetakril-amid, molekulánként 2–4 hidroxilcsoportot tartalmazó, 2–20 szénatomos telített poliolk polivinil- és poliallil-éterei, például etilén-glikol-divinil- és -diállil-éter, és dietilén-glikol-divinil- és -diállil-éter, akrilsav és metakrilsav 3–12 szénatomos telítetlen alkoholokkal vagy molekulánként 2–4 hidroxilcsoportot tartalmazó, 2–20 szénatomos telített poliolkokkal alkotott észterei, például allil-metakrilát, etilén-glikol-di(met)akrilát, glicerin-tri(met)akrilát, pentaeritrit-tetra(met)akrilát, és divinil-etilén-karbamid és divinil-propilén-karbamid, és divinil-adipát, 2 vagy 3 izolált C=C kettős kötést tartalmazó alifás és cikloalifás olefinek, például 1,5-hexadién, 2,5-dimetil-1,5-hexadién, 1,7-oktadién, 1,2,4-trivinil-ciklohexán. Térhálósító monomerként különösen megfelel a divinil-benzol (izomerek formájában), valamint a divinil-benzol és a 2 vagy 3 C=C kettős kötést tartalmazó, 6–12 szénatomos alifás szénhidrogének elegyei. A térhálósító monomereket általában 2–20 tömeg%, előnyösen 2–12 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk az alkalmazott polimerizálható monomerek össz tömegére vonatkoztatva.

A térhálósító monomereknek nem kell tiszta formában lenni, hanem ezek kisebb tisztaságú, technikailag kezelt elegyek formájában is alkalmazhatók (például divinil-benzol etil-sztírollal elegyítve).

A gyengén bázikus anioncserélők térhálósított vinilaromás polimerizátumokból történő előállítására klór-metilezési eljárást vagy amino-metilezési eljárást alkalmazhatunk, mindkét esetben egy végső aminálással együtt.

A klór-metilezési eljárással klór-metil-csoportot tartalmazó térhálós vinilaromás polimerizátumot kapunk, amelyet azután nemtercier aminokkal vagy poliaminokkal reagáltatunk, például a térhálósított polisztirolt monoklór-dimetil-éterrel reagáltatjuk, majd dimetil-aminnal amináljuk.

Ezzel szemben az amino-metilezési eljárás után a térhálósított vinilaromás polimerizátumot reakcióképes ftálimid-származékkal, például N-(klór-metil)-ftálimiddel reagáltatjuk, és a kapott imidet a megfelelő primer aminná hidrolizáljuk. Ezek a primer aminocsoportok azután már reagáltathatók szokásos alkilezőszerekkel, például metil-kloriddal, vagy Leuckart-Wallach szerinti redukív alkilezéssel karbonilvegyületekkel és redukálószerként hangyasavval.

A terciér aminocsoportot hordozó térhálósított vinilaromás polimerizátumok képezik a találmány szerinti eljárás kiindulási anyagait. Ezek előnyösen 0,3–2 aminocsoportot tartalmaznak aromás gyűrűnként. A kiindulási termékek gél állapotúak vagy makroporozusak lehetnek.

A terciér amin formában lévő, gyengén bázikus anioncserélőt (azaz kiindulási anyagot) célszerűen keverés közben vízben szuszpendáljuk. Általában a vizet már a kiindulási anyag hozzáadása előtt, vagy a kiindulási anyag vizes szuszpenzióját melegítjük fel a kívánt reakcióhőmérsékletre. Ezután szakaszosan, vagy – előnyösen – lehetőleg folyamatosan olyan sebességgel vezetjük be az etilén-oxidot, amely mellett a hőmérséklet megbízhatóan szabályozható. Emellett a pH-értéket állandóan kontrolláljuk, és megfelelő, erős szerves sav, például kénsav, foszforsav, sósav vagy egyéb sav hozzáadásával $pK_a < 2$ értéken tartjuk az igényelt tartományban, és előnyösen a reakció teljes lejárásáig tartjuk, és előnyösen a reakció teljes lejátszódása alatt. A hozzáadandó sav össztömege általában 0,4–0,6, előnyösen 0,48–0,52 mol a kiindulási anyag aminocsoportjaira vonatkoztatva.

Ha a terciér aminocsoportokat lehetőleg kvantitatív módon kvaterner ammóniumcsoporttá akarjuk alakítani, célszerűen 1 mól terciér aminocsoportra vonatkoztatva legfeljebb 3, előnyösen 1,05–1,5 mól etilén-oxidot alkalmazunk. Az etilén-oxid hozzáadásának befejeztével még megfelelő időn keresztül hagyjuk az utóreakciót lejátszódni. Emellett a reakció lefolyását a reakcióelegyből vett minta analízisével nyomon követhetjük. A reakció befejeződése után a maradék etilén-oxidot ledesztilláljuk, a reakcióterméket vízzel mossuk, és adott esetben vizes sóoldattal klorid, hidroxid vagy szulfát formába alakítjuk át. A találmány szerinti eljárással a terciér aminocsoportok kvaterner ammóniumcsoporttá történő átalakulásának foka 95% feletti, előnyösen 98% feletti, különösen előnyösen 99% feletti.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal kívánjuk szemléltetni. A százalékos értékek minden esetben tömeg%-ot jelentenek.

1. példa

3000 l N,N-dimetil-amino-metil-polisztirolt 4000 l teljesen sómentesített vízben keverés közben szuszpendálunk. A szuszpenziót 70 °C-ra felmelegítjük, és összesen 477 kg etilén-oxidot vezetünk bele 2 óra alatt. A reakcióhőmérsékletet eközben 70–75 °C-on tartjuk. Az etilén-oxid hozzáadása alatt a reakcióelegy pH-értékét folyamatosan ellenőrizzük. 250–350 l 96 t%-os kénsav egyidejű folyamatos hozzáadásával a pH-értéket 8 és 10 közötti tartományban tartjuk. Az etilén-oxid hozzáadása után a reakcióelegyet 70 °C-on még 2 órán keresztül keverjük. A reagálatlan etilén-oxidot a reakcióelegyből nitrogénbefúvással, és végül körülbelül 200 hPa-ra történő nyomáscsökkentéssel távolítjuk el. Ezután a terméket perforált aljú mosótoronyba visszük át, és teljesen sómentesített vízzel mossuk. Körülbelül 4000 l 20 t%-os vizes konyhasóoldatot adunk hozzá, és 2 órán keresztül abban hagyjuk. Ezután a terméket teljesen sómentes vízzel semlegesre mossuk. Az összkapacitást val/l-ben mérjük, ami a bázikus csoportok tömegének felel meg mol/l ioncserélőre vonatkoztatva.

Hozam:	4500 l
Összkapacitás:	1,15 val/l
Kvaternizálási fok:	99,5%
Alacsonyabb móltömegű polimertartalom:	nem kimutatható.

2. példa

Összehasonlító példa pH-kontroll nélkül

3000 l N,N-dimetil-amino-metil-polisztirolt 4000 l teljesen sómentesített vízben keverés közben szuszpendálunk. A szuszpenziót 70 °C-ra felmelegítjük, és összesen 550 kg etilén-oxidot vezetünk bele 4 óra alatt. A reakcióhőmérsékletet eközben 70–75 °C-on tartjuk. A reagálatlan etilén-oxidot a reakcióelegyből nitrogénbefúvással, és végül körülbelül 200 hPa-ra történő nyomáscsökkentéssel távolítjuk el. Az etilén-oxidot azért alkalmazzuk feleslegben, mivel az etilén-oxid egy része hajlamos önpolimerizációval poli(etilén-glikol)-lá alakulni. A reakciót oly módon szabályozzuk, hogy az ioncserélő teljesen etoxileződjön. Ezután a terméket perforált aljú mosótoronyba visszük át, és teljesen sómentesített vízzel mossuk. Körülbelül 4000 l 20 t%-os vizes konyhasóoldatot adunk hozzá, és 2 órán keresztül abban hagyjuk. Ezután a terméket teljesen sómentes vízzel semlegesre mossuk.

Hozam:	400 l
Összkapacitás:	1,00 val/l
Kvaternizálási fok:	88,1%
Kis móltömegű térhálósítatlan polimertartalom:	2,5 g/ml.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

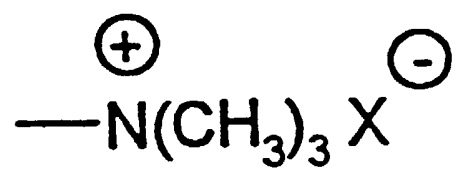
1. Eljárás térhálós vinilaromás polimerizátum alapú, erősen bázikus anioncserélő előállítására terciér aminocsoportot hordozó, gyengén bázikus anioncserélő eti-

lén-oxiddal történő reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy a gyengén bázikus anioncserélőt az etilén-oxiddal 70–75 °C-on, pH 7–11 tartományban reagáltatjuk.

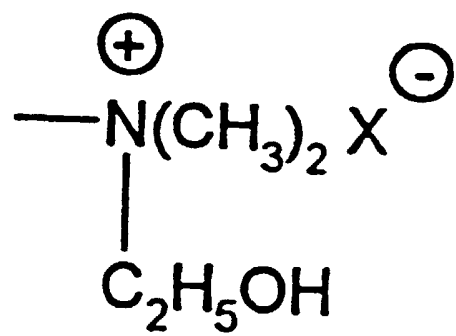
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pH-értéket a reakció teljes lefolyása alatt 7 és 11 közötti tartományban tartjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a gyengén bázikus anioncserélőt etilén-oxiddal 8 és 10 közötti pH-tartományban reagáltatjuk.

5 4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a pH-értéket kénsav folyamatos hozzáadásával állítjuk be.



(I)



(II)