



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00722**

(22) Data de depozit: **07/04/2015**

(30) Prioritate:

15/04/2014 US 61/97557

(41) Data publicării cererii:

30/06/2017 BOPI nr. **6/2017**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **US 2015/024609 07/04/2015**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2015/160562 22/10/2015**

(71) Solicitant:

• **ROHM AND HAAS COMPANY,**
100 INDEPENDENCE MALL WEST,
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA, US

(72) Inventatori:

• **TREJO O' REILLY JOSE A., 400 ARCOLA ROAD, COLLEGEVILLE, PENNSYLVANIA, US;**
• **FINCH JOHN DAVID, 400 ARCOLA ROAD, COLLEGEVILLE, PENNSYLVANIA, US;**
• **LIPFORD FAITH T., 400 ARCOLA ROAD, COLLEGEVILLE, PENNSYLVANIA, US**

(74) Mandatar:

ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(54) **SULFONAREA POLIMERILOR AROMATICI FOLOSIND
COMPUS BENZENIC FLUORURAT CA AGENT
DE GONFLARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de sulfonare a unui polimer aromatic. Metoda conform invenției constă în

reacția polimerului aromatic cu un agent de sulfonare, în prezența unui compus benzenic polifluorurat.

Revendicări: 12

Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



SULFONAREA POLIMERILOR AROMATICI FOLOSIND COMPUS BENZENIC FLUORURAT CA AGENT DE GONFLARE

DOMENIU

Invenția se referă la sulfonarea polimerilor aromatici, cum ar fi copolimerii reticulați ai stirenilui.

INTRODUCERE

Rășinile schimbătoare de ioni cu utilitate industrială sunt cunoscute în domeniu. US2366007 descrie prepararea rășinilor schimbătoare de cationi pe bază de copolimeri stiren-divinilbenzen sulfonați. US2500149 descrie un procedeu perfecționat de sulfonare folosind agenți de gonflare pentru gonflarea copolimerului înainte de sulfonare. Sunt descriși diferiți agenți de gonflare care includ: benzen, toluen, xilen, etilbenzen, izopropilbenzen, clorbenzen, tetracloretan și tetracloretilenă. US5248435 descrie utilizarea agenților de gonflare suplimentari, care includ: dicloretan, diclorpropan, nitrobenzen și nitrometan, descriși de F. Helfferich, Ion Exchange, MacGraw-Hill Book Co. (1962). În ultimele câteva decenii, 1,2-dicloretanul sau "diclorura de etilenă" (EDC) este unul dintre agenții de gonflare cei mai uzuali. Totuși, problemele recente privind mediul înconjurător și siguranța au condus la eforturi de a elimina utilizarea acesteia. De exemplu, s-au elaborat un număr de tehnici de sulfonare denumite "fără solvent". A se vedea, de exemplu: US6228896, US6750259, US6784213 și US2005/0014853. Deși aceste tehnici, fără solvent, evită utilizarea agenților de gonflare, rășinile schimbătoare de ioni obținute prin aceste tehnici prezintă o serie de dezavantaje incluzând durate de sulfonare mai lungi, stabilitate mecanică și osmotică redusă și/sau caracteristici superficiale nedorite - și anume, suprafețe rugoase sau cu încrețituri (a se vedea Fig 1c-d).

EXPUNERE

Prezenta invenție se referă la o metodă de sulfonare a unui polimer aromatic prin reacția polimerului aromatic cu un agent de sulfonare, în prezența unui compus benzenic polifluorurat. În alte forme de realizare, metoda evită folosirea EDC sau a agenților de gonflare clorurați. În altă formă de realizare preferată, invenția conduce la o rășină schimbătoare de cationi sub formă de particule sau "perle" având o suprafață netedă.

SCURTĂ DESCRIERE A DESENELOR

Figurile 1a-b sunt micrografii ale rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ 120 Na; Figurile 1c-d sunt micrografii ale rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ SR1L; ambele descrise mai jos.

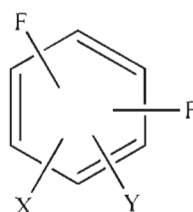
DESCRIEREA DETALIATĂ

Invenția se referă la o metodă de sulfonare a unui polimer aromatic. Alegerea polimerului aromatic nu este limitată în mod deosebit, totuși, invenția are utilitate deosebită pentru prepararea rășinilor schimbătoare de ioni (cationice). Termenul “rășină schimbătoare de ioni” descrie, în mare, particule de copolimer reticulat (de ex. perle) care s-au tratat chimic pentru a atașa sau a forma grupe funcționale cu capacitate de schimb de ioni. Termenul “funcționaliza” se referă la procedee de tratare chimică (de ex. sulfonare) a rășinilor copolimere reticulate pentru a atașa grupe schimbătoare de ioni, adică “grupe funcționale”. Copolimerul reticulat are rol de matrice, (substrat) sau catenă polimeră în timp ce grupa funcțională are rol de poziție activă capabilă de schimb de ioni cu un mediu fluid înconjurător. Exemplele de rășini schimbătoare de ioni și de tehnici de preparare a acestora sunt prezentate în: US 4.419.245; US 4.564.644; US 4.582.859; US 5.834.524; US 6.251.996; US 6.924.317 și US 2002/0042450. În forme de realizare preferate, polimerul aromatic cuprinde copolimeri reticulați ai stirenului sau stirenului substituit și un agent de reticulare, cum ar fi divinilbenzenul. Un copolimer stirenic preferat include cel puțin 7 procente molare (de ex. 7 până la 17 procente molare) de unități repetitive derivate de la divinilbenzen. Alți monomeri aplicabili sunt descriși mai în detaliu în continuare, incluzând tehnici de preparare a acestora împreună cu prepararea rășinilor schimbătoare de cationi corespunzătoare.

Metoda implică reacția unui polimer aromatic cu un agent de sulfonare. Alegerea agentului de sulfonare nu este limitată în mod deosebit. Agenții de sulfonare reprezentativi includ: acid sulfuric (concentrat, fumans), oleum, trioxid de sulf și acid clorsulfonic. Condițiile de reacție nu sunt limitate în mod deosebit, dar, de preferință, includ încălzirea amestecului de reacție, de ex. de la 65°C la 200°C, și mai preferat de la 65°C până la 140°C. Presiunea poate varia, de ex. de la 0,1 până la 1 MPa. Durata de reacție este, de preferință, de la 1 oră până la 6 ore sau până când capacitatea de schimb gravimetrică a polimerului sulfonat este de cel puțin 5 echiv/kg (adică, o grupă sulfonică per grupă aromatică).

Reacția de sulfonare se efectuează în prezența unui compus benzenic polifluorurat care are rol de agent de gonflare. Termenul “compus benzenic polifluorurat” se referă la un fragment benzenic substituit cu cel puțin doi și, de preferință, trei sau patru atomi de fluor. Compusul benzenic polifluorurat poate fi reprezentat prin Formula 1.

Formula 1



în care: X este ales dintre: halogen și hidrogen; și Y este ales dintre: halogen, hidrogen și nitro, în care substituenții pot fi poziționați în orice poziție din ciclu.

Intr-un subset de forme de realizare, X este ales dintre hidrogen, fluor, brom sau clor. In alt subset preferat al formelor de realizare nu sunt prezenți alți substituenți în ciclu (alții decât hidrogenul). Speciile preferate includ: 1,4-difluorbenzen; 1,2,3-trifluorbenzen și 1,2,4-trifluorbenzen. In alt subset al formelor de realizare, Y este ales dintre hidrogen, fluor, brom, clor sau nitro. In alt subset preferat al formelor de realizare, în ciclu nu sunt prezenți alți substituenți decât X. Speciile preferate includ: tetrafluorbenzen (de ex. 1,2,4,5-tetrafluorbenzen) și trifluornitrobenzen (de ex. 3,4,5-trifluornitrobenzen și 2,3,5-trifluornitrobenzen). Se pot folosi combinații de agenți de gonflare.

Agentii de gonflare preferați sunt recuperabili, după reacția de sulfonare, în proporție de cel puțin 50% și, mai preferat, cel puțin 75%, de ex. agentul de gonflare poate fi recuperat și reutilizat în reacții de sulfonare ulterioare. Pentru a fi recuperabil, agentul de gonflare trebuie să fie stabil în condițiile reacției de sulfonare (adică, pH acid, temperatură ridicată) și să se separe cu ușurință de polimerul aromatic după sulfonare. Agentul de gonflare are, de preferință, o temperatură de fierbere, determinată la 0,1 MPa (1 bar), de la 40°C până la 180°C, mai preferat de la 70°C până la 140°C și chiar mai preferat de la 85°C până la 120°C și, de preferință, o temperatură de topire, determinată la 0,1 MPa (1 bar), de la 10°C până la -60°C, mai preferat de la 0°C până la -60°C și încă mai preferat de la -5°C până la -20°C. Compușii benzenici polifluorurați conform invenției îndeplinesc, de preferință, una

sau mai multe dintre proprietățile precedente și mai preferat toate proprietățile respective. Astfel, metoda conform invenției poate include, în plus, după reacția de sulfonare, etapa de recuperare a cel puțin 50% gr., și mai preferat cel puțin 75% compus benzenic polifluorurat. Recuperarea compușilor benzenici polifluorurați se poate realiza în mod similar tehnicilor curente utilizate pentru recuperarea agenților de gonflare convenționali (de tip EDC), de ex. distilarea sub vid. După recuperare, compusul benzenic polifluorurat poate fi reutilizat în reacții de sulfonare ulterioare.

Când se folosește pentru prepararea rășinilor schimbătoare de cationi sub formă de perle, metoda conform invenției conduce, de preferință, la o rășină având o suprafață exterioară rugoasă, comparabilă cu aceeași rășină sulfonată folosind EDC ca agent de gonflare. O tehnică preferată pentru măsurarea rugozității suprafeței utilizează microscopia confocală cu scanare laser (CLSM), rugozitatea fiind indicată ca valoare "S10z", în care S10z este diferența medie între cele mai înalte 5 puncte și cele mai joase 5 puncte de pe suprafață raportate la planul mediu per aria suprafeței probei (de ex. 283 um x 212 um). Referitor la Figuri, Figurile 1a-b sunt micrografiile ale rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ 120 Na accesibilă de la The Dow Chemical Company. Rășina are o matrice de copolimer stiren-divinilbenzen reticulat sulfonat cu H₂SO₄, folosind EDC ca agent de gonflare (solvent). Figurile 1c-d sunt micrografiile ale rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ SR1L accesibilă tot de la The Dow Chemical Company. Rășina este practic similară cu AMBERLITE 120 Na, totuși, această rășină s-a sulfonat cu H₂SO₄ fără solvent. Suprafețele ambelor rășini schimbătoare de cationi s-au analizat prin microscopie confocală cu scanare laser (CLSM) (microscop Keyence VK-9700 ocular VK-H1V1E cu lentile obiectiv 50x și rezoluție superfină) folosind o sursă de lumină laser violet de scanare (408 nm) pentru profilarea cu rezoluție înaltă a suprafeței confocale. Combinat cu o sursă de lumină albă adițională, sistemul a furnizat simultan culoarea, intensitatea laser și informații privind înălțimea pentru a genera imagini de înaltă rezoluție. CLSM s-a operat la o rezoluție z de 1 nm și rezoluție spațială de 130 nm furnizând imagini similare SEM cu o lărgime de 7mm în intervalul focalizat. Rugozitatea suprafeței (valoarea S10z) a rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ 120 Na, prezentată în Figurile 1a-b, a fost de 4,08 μm, în timp ce valoarea S10z a rășinii schimbătoare de cationi AMBERLITE™ SR1L, prezentată în Figurile 1b-c, a fost de 12,01 μm.

Intr-o formă de realizare preferată, rășina schimbătoare de cationi conform prezentei invenții este sub formă de perle cu o suprafață exterioară având o valoare

S10z mai mică de 8 μm , mai mică de 6 μm , mai mică de 4 μm și chiar mai preferat mai mică de 3 μm .

Așa cum s-a menționat mai sus, polimerii aromatici conform prezentei invenții sunt, de preferință, copolimeri utilizați la prepararea rășinilor schimbătoare de ioni. Un tip preferat de rășină se prepară prin polimerizare prin "însămânțare", uneori denumită discontinuă sau multi-discontinuu (așa cum s-a descris în general în EP 62088A1 și EP 179133A1); și polimerizare continuă sau semi-continuă (așa cum s-a descris, în general, în US 4.419.245; US 4.564.644 și US 5.244.926). Într-un procedeu de polimerizare prin însămânțare se adaugă, de regulă, monomerii în două sau mai multe incremente. Fiecare increment este urmat de polimerizarea completă sau substanțială a monomerilor înainte de adăugarea incrementului ulterior. Polimerizarea prin însămânțare se efectuează, în mod avantajos, ca o polimerizare în suspensie în care monomerii sau amestecurile de monomeri și particulele de însămânțare se dispersează și polimerizează într-un mediu de suspensie continuu. Într-un astfel de procedeu, polimerizarea în trepte se realizează cu ușurință prin formarea unei suspensii inițiale de monomeri, polimerizarea totală sau parțială a monomerilor pentru a forma particulele de însămânțare și în continuare adăugarea restului de monomeri în unul sau mai multe incremente. Fiecare increment poate fi adăugat deodată sau continuu. Datorită insolubilității monomerilor în mediul de suspensie și solubilitatea acestora în particulele de însămânțare, monomerii sunt îmbibați de particulele de însămânțare și polimerizați în acestea. Tehnicile de polimerizare în mai multe etape pot varia prin cantitatea și tipul monomerilor folosiți pentru fiecare etapă, precum și prin condițiile de polimerizare folosite.

Particulele de însămânțare folosite se pot prepara prin tehnici de polimerizare în suspensie cunoscute. În general, particulele de însămânțare se pot prepara prin formarea unei suspensii a unui prim amestec de monomeri într-un mediu de suspensie continuu, cu agitare, așa cum s-a descris de F. Helfferich în Ion Exchange, (McGraw-Hill 1962) la pp. 35-36. Primul amestec de monomeri cuprinde: 1) un prim monomer monovinilidenic, 2) un prim monomer de reticulare și 3) o cantitate eficientă dintr-un prim inițiator radicalic. Mediul de suspensie poate conține unul sau mai mulți agenți de suspensie folosiți, de regulă, în domeniu. Polimerizarea se inițiază prin încălzirea suspensiei la o temperatură, în general, de aproximativ 50-90°C. Suspensia se menține la o astfel de temperatură sau, opțional, la temperaturi crescute de aproximativ 90-150°C până când se obține gradul de conversie dorit al

monomerului la copolimer. Alte procedee de polimerizare adecvate sunt descrise în US 4.444.961; US 4.623.706; US 4.666.673; și US 5.244.926 - fiecare dintre acestea fiind încorporat în prezenta descriere în totalitate.

Monomerii aromatici monovinilidenici folosiți în prezenta sunt cunoscuți și se face referire la Polymer Processes, editată de Calvin E. Schildknecht, publicată în 1956 de Interscience Publishers, Inc., New York, Capitolul III, "Polymerization in Suspension" la pp. 69-109. Tabelul II (pp. 78-81) din Schildknecht enumeră diverse tipuri de monomeri care sunt adecvați pentru aplicarea prezentei invenții. Dintre monomerii enumerați, se preferă stirenul și stirenul substituit. Termenul "stiren substituit" include substituenți la oricare/sau la ambele dintre grupa viniliden și grupa fenil a stirenului și includ: vinil naftalină, stiren alfa alchil substituit (de ex., alfa-metil stiren), stireni alchilen-substituiți (în mod deosebit stireni monoalchil-substituiți cum ar fi viniltoluenul și etilvinilbenzenul) și stireni halo-substituiți, cum ar fi brom- sau clor-stirenul și clorura de vinilbenzil. Împreună cu monomerii aromatici monoviniliden pot fi incluși monomeri suplimentari, care includ monoviniliden non-stirenici cum ar fi: esterii ai acizilor carboxilici cu nesaturare α,β -etilenică, în mod particular acidul acrilic sau metacrilic, metacrilatul de metil, metacrilatul de izobornil, acrilatul de etil și butadiena, etilena, propilena, acrilonitrilul și clorura de vinil; și amestecuri de unu sau mai mulți dintre monomerii menționați. Monomerii monoviniliden preferați includ stirenul și stirenul substituit, cum ar fi etilvinilbenzenul. Termenul "monomer monoviniliden" include amestecuri omogene de monomeri și amestecuri de diferite tipuri de monomeri, de ex. stiren și metacrilat de izobornil. Componenta polimerică de însămânțare cuprinde, de preferință, un conținut stirenic mai mare de 50 procente molare și mai preferat mai mare de 75 și în unele forme de realizare mai mare de 95 procente molare (raportat la conținutul molar total). Termenul "conținut stirenic" se referă la cantitatea de unități monomere monoviniliden ale stirenului și/sau stirenului substituit utilizat pentru a forma copolimerul. "Stirenul substituit" include substituenți ai oricărei/sau ambelor grupe viniliden și fenil a stirenului, așa cum s-a descris mai sus. În forme de realizare preferate, primul amestec de monomeri utilizat pentru a forma prima componentă polimerică (de ex, de însămânțare) cuprinde cel puțin 75 procente molare, de preferință, cel puțin 85 procente molare și în unele forme de realizare cel puțin 95 procente molare de stiren.

Exemplele de monomeri de reticulare adecvați (adică, compuși poliviniliden) includ aromatice polivinilidenice cum ar fi divinilbenzen, diviniltoluen, divinilxilen,

divinilnaftalină, trivinilbenzen, divinildifenilsulfonă, precum și diverși alchilen diacriilați și alchilen dimetacriilați. Monomerii de reticulare preferați sunt divinilbenzenul, trivinilbenzenul și dimetacrilatul de etilenglicol. Termenii "agent de reticulare," "reticulant" și "monomer de reticulare" se utilizează în prezenta descriere ca sinonime și includ atât specii singulare ale agentului de reticulare cât și combinații ale diferitelor tipuri de agenți de reticulare. Proporția monomerului de reticulare în particulele de copolimer de însămânțare este, de preferință, suficientă pentru a face particulele insolubile în etapele de polimerizare ulterioare (și de asemenea conversia la o rășină schimbătoare de ioni) și de a permite îmbibarea adecvată a unui diluant opțional de separare a fazelor și a monomerilor din al doilea amestec de monomeri. În unele forme de realizare, nu se folosește monomer de reticulare. În general, cantitatea adecvată de monomer de reticulare în particulele de însămânțare este mică, adică, de dorit de la aproximativ 0,01 până la aproximativ 12 procente molare raportată la molii totali de monomeri din primul amestec de monomeri utilizat la prepararea particulelor de însămânțare. Într-o formă de realizare preferată, prima componentă polimerică (de ex. particulele de însămânțare) este obținută prin polimerizarea unui prim amestec de monomeri, care cuprinde cel puțin 85 procente molare stiren (sau stiren substituit, cum ar fi etilvinilbenzenul) și de la 0,01 până la aproximativ 10 procente molare divinilbenzen.

Polimerizarea primului amestec de monomeri se poate efectua până aproape de conversia substanțial completă a monomerilor la copolimer sau, ca alternativă, până la conversia substanțial completă. Dacă se dorește conversie incompletă, particulele de însămânțare polimerizate parțial rezultate conțin, în mod avantajos, o sursă de radicali liberi capabilă de a iniția în continuare polimerizarea în etapele de polimerizare ulterioare. Termenul "sursă de radicali liberi" se referă la prezența radicalilor liberi, o cantitate reziduală de inițiator radicalic sau la ambele, care este capabilă de a induce polimerizarea în continuare a monomerilor cu nesaturare etilenică. În astfel de formă de realizare a invenției, se preferă ca de la aproximativ 20 până la aproximativ 95 procente în greutate din primul amestec de monomeri, raportat la greutatea monomerilor din acesta, să fie transformat în copolimer și mai preferat de la aproximativ 50 până la aproximativ 90 procente în greutate. Datorită prezenței sursei de radicali liberi, utilizarea unui inițiator radicalic într-o etapă de polimerizare ulterioară este opțională. Pentru forme de realizare în care conversia primului amestec de monomeri este substanțial completă, poate fi necesar să se

utilizeze un inițiator radicalic în etapele de polimerizare ulterioare.

Inițiatorul radicalic poate fi oricare sau o combinație de inițiatori convenționali pentru generarea de radicali liberi în polimerizarea monomerilor cu nesaturare etilenică. Inițiatorii reprezentativi sunt radiația UV și inițiatorii chimici, cum ar fi compușii azo, incluzând azobisisobutironitrilul și compușii cu peroxigen, cum ar fi peroxidul de benzoil, peroctoatul de t-butil, perbenzoatul de t-butil și percarbonatul de izopropil. Alți inițiatori adecvați sunt menționați în US 4.192.921; US 4.246.386 și US 4.283.499 – fiecare fiind încorporat în totalitate. Inițiatorii radicalici sunt folosiți în cantități suficiente pentru a induce polimerizarea monomerilor dintr-un anumit amestec de monomeri. Cantitatea variază, după cum se poate aprecia de un specialist în domeniu și depinde, în general, de tipul inițiatorilor folosiți, precum și de tipul și proporția monomerilor de polimerizat. În general, este adecvată o cantitate de la aproximativ 0,02 până la aproximativ 2 procente în greutate, raportată la greutatea totală a amestecului de monomeri.

Primul amestec de monomeri utilizat la prepararea particulelor de însămânțare se suspendă, în mod avantajos, cu agitare, într-un mediu de suspensie care cuprinde un lichid care este substanțial nemiscibil cu monomerii (de ex, de preferință, apă). În general, mediul de suspensie se folosește în cantitate de la aproximativ 30 până la aproximativ 70 și, de preferință, de la aproximativ 35 până la aproximativ 50 procente în greutate, raportată la greutatea totală a amestecului de monomeri și mediul de suspensie. Pentru a asista menținerea unei suspensii relativ uniforme a picăturilor de monomer în mediul de suspensie se folosesc, în mod convențional, diferiți agenți de suspensie. Agenții de suspensie ilustrativi sunt gelatina, alcoolul polivinilic, hidroxidul de magneziu, hidroxietilceluloza, metilhidroxietilceluloza, metilceluloza și carboximetil metilceluloza. Alți agenți de suspensie adecvați sunt descriși în US 4.419.245. Cantitatea de agent de suspensie utilizat poate varia în funcție de monomeri și de agenții de suspensie folosiți. Pentru a minimiza formarea latexului se pot utiliza inhibitori de latex, cum ar fi dicromatul de sodiu.

Particulele de însămânțare pot avea orice mărime convenabilă. În general, particulele de însămânțare au un diametru al particulei mediu volumetric de la aproximativ 75 până la aproximativ 1000 microni, de preferință, de la aproximativ 150 până la aproximativ 800 microni și mai preferat de la aproximativ 200 până la aproximativ 600 microni. Distribuția diametrelor particulelor poate fi gaussiană sau uniformă (de ex. cel puțin 90 procente volumetrice din particule au un diametru al

particulei de la aproximativ 0,9 până la aproximativ 1,1 ori diametrul particulei mediu volumetric).

Așa cum s-a descris anterior, particulele de copolimer se pot prepara prin furnizarea unei multitudini de particule de însămânțare și apoi adăugarea unui al doilea amestec de monomeri astfel încât amestecul se îmbibă în particulele de însămânțare și polimerizarea se efectuează în acestea. Această etapă se efectuează, de preferință, ca un procedeu cu însămânțare discontinuă sau ca un procedeu cu însămânțare discontinuă in situ, după cum se descrie în continuare. Al doilea amestec de monomeri se poate adăuga discontinuu sau continuu, în condiții de polimerizare, după cum s-a descris în US 4.564.644.

În așa numitul procedeu "cu însămânțare discontinuă", particulele de însămânțare care cuprind de la aproximativ 10 până la aproximativ 50 procente în greutate copolimer sunt, de preferință, în suspensie într-un mediu de suspensie continuu. Al doilea amestec de monomeri, care conține un inițiator radicalic, se adaugă apoi la suspensia de particule de însămânțare, se îmbibă de către acestea și apoi se polimerizează. Deși mai puțin preferat, particulele de însămânțare pot fi îmbibate cu un al doilea amestec de monomeri, înainte de a fi în suspensie în mediul de suspensie continuu. Al doilea amestec de monomeri poate fi adăugat deodată sau în etape. Al doilea amestec de monomeri este, de preferință, îmbibat de particulele de însămânțare în condiții astfel încât nu are loc polimerizarea până când amestecul nu este substanțial complet îmbibat de particulele de însămânțare. Timpul necesar pentru a îmbiba substanțial monomerii depinde de compoziția particulelor de copolimer de însămânțare și de monomerii îmbibați de acestea. Totuși, gradul de îmbibare poate fi determinat, în general, prin examinarea microscopică a particulelor de însămânțare sau a mediilor de suspensie, particulele de însămânțare și picăturile de monomer. Al doilea amestec de monomeri conține, de dorit, de la aproximativ 0,5 până la aproximativ 25 procente molare, de preferință de la aproximativ 2 până la aproximativ 17 procente molare și mai preferat de la 2,5 până la aproximativ 8,5 procente molare monomer de reticulare, raportat la greutatea totală a monomerilor din al doilea amestec de monomeri, restul fiind un monomer monovinilidenic, în care alegerea monomerului de reticulare și a monomerului monovinilidenic sunt la fel cum s-a descris mai sus cu referire la prepararea primului amestec de monomeri (adică, la prepararea particulelor de însămânțare). În ceea ce privește prepararea particulelor de însămânțare, monomerul monovinilidenic preferat include stirenul

și/sau un stiren substituit. Într-o formă de realizare preferată, a doua componentă polimerică (adică, al doilea amestec de monomeri sau componenta polimerică "îmbibată") are un conținut de stiren mai mare de 50 procente molare și, mai preferat, cel puțin 75 procente molare (raportat la conținutul molar total al celui de al doilea amestec de monomeri). Într-o formă de realizare preferată, a doua componentă polimerică rezultă din polimerizarea unui al doilea amestec de monomeri care cuprinde cel puțin 75 procente molare de stiren (și/sau stiren substituit, cum ar fi etilvinilbenzenul) și de la aproximativ 1 până la 20 procente molare divinilbenzen.

Într-un procedeu cu însămânțare discontinuă in situ, particulele de însămânțare care cuprind de la aproximativ 10 până la aproximativ 80 procente în greutate produs copolimeric IPN se formează, inițial, prin polimerizarea în suspensie a primului amestec de monomeri. Particulele de însămânțare pot conține o sursă de radicali, așa cum s-a descris anterior, care este capabilă de a iniția polimerizarea în continuare. Opțional, se poate adăuga un inițiator de polimerizare cu al doilea amestec de monomeri, atunci când particulele de însămânțare nu conțin o sursă adecvată de radicali liberi sau când se dorește inițiator suplimentar. În această formă de realizare, prepararea particulelor de însămânțare și etapele ulterioare de polimerizare se efectuează in situ într-un singur reactor. Se adaugă, apoi, un al doilea amestec de monomeri la particulele de însămânțare în suspensie, se îmbibă în acestea și polimerizează. Al doilea amestec de monomeri se poate adăuga în condiții de polimerizare, dar, ca alternativă, poate fi adăugat la mediul de suspensie în condiții în care nu are loc polimerizarea până când amestecul nu este îmbibat în mod substanțial total în particulele de însămânțare. Compoziția celui de al doilea amestec de monomeri corespunde, de preferință, descrierii formei de realizare anterioare cu însămânțare discontinuă.

Condițiile folosite pentru polimerizarea monomerilor cu nesaturare etilenică sunt cunoscute în domeniu. În general, monomerii se mențin la o temperatură de la aproximativ 50 până la 150°C un timp suficient pentru a obține un grad de conversie dorit. De regulă, se menține o temperatură intermediară, de aproximativ 60 - 80°C, până când conversia monomerului în copolimer este substanțial completă și apoi temperatura se crește pentru desăvârșirea reacției. Particulele de copolimer rezultate pot fi recuperate din mediul de suspensie prin metode convenționale.

Particulele de copolimer conform prezentei invenții se prepară, de preferință, prin polimerizarea în suspensie a unei faze organice fin divizată, care cuprinde

monomeri monovinilidenici cum ar fi stirenul, monomeri de reticulare cum ar fi divinilbenzenul, un inițiator radicalic și, opțional, un diluant de separare a fazelor. Copolimerul reticulat poate fi macroporos sau de tip gel. Termenii “de tip gel” și “macroporos” sunt cunoscuți în domeniu și descriu, în general, natura porozității particulelor de copolimer. Termenul “macroporos”, utilizat de regulă în domeniu, înseamnă că copolimerul are atât macropori cât și mezopori. Termenii “microporos”, “gelular”, “gel” și “de tip gel” sunt sinonime care descriu particule de copolimer având mărimea porilor mai mică de aproximativ 20 Angstromi Å, în timp ce particulele de copolimer macroporos au atât mezopori de la aproximativ 20 Å până la aproximativ 500 Å cât și macropori mai mari de aproximativ 500 Å. Particulele de copolimer de tip gel și macroporos, precum și prepararea acestora, sunt descrise în continuare în US4256840 și US5244926.

Particulele de copolimer au, de preferință, o structură de perle cu un diametru mediu al particulei de la 200 până la 800 microni. Particulele de copolimer reticulat pot avea o distribuție Gaussiană a mărimii particulelor dar, de preferință, au o distribuție a mărimii particulelor relativ uniformă, adică “monodispersă”, adică cel puțin 90 procente volumetrică a perlelor au un diametru al particulei de la aproximativ 0,9 până la aproximativ 1,1 ori diametrului mediu volumetric al particulei.

EXEMPLE

S-a sulfonat o serie de copolimeri stirenici disponibili comercial (poli(stiren-co-etilbenzen– co-divinilbenzen), preparați cu nivele diferite de divinilbenzen, folosind o varietate de agenți de gonflare, conform următorului procedeu: într-un reactor din sticlă de 1 litru s-au încărcat 50 grame copolimer, 250 g acid sulfuric (96%) și diferite nivele a diferiților agenți de gonflare, în funcție de gradul de reticulare al copolimerului (vezi Tabelul 1). Amestecul s-a agitat la 100 rpm și temperatura s-a menținut la 40°C, timp de 1 oră. După prima oră, s-a crescut temperatura la temperatura de sulfonare și durata s-a menținut funcție de cantitatea de agent de reticulare (divinilbenzen) utilizat la prepararea copolimerului. Înainte de etapa de hidratare, solventul de gonflare s-a recuperat prin distilare.

Tabelul 1

DVB în copolimer (% gr.)	Agent de gonflare (ml)	Temperatura de sulfonare (°C)	Durata (ore)
2	15	129	2
10	22	136	3
16	26	139	5

Probele s-au hidratat apoi prin adăugare de acid, la concentrații diferite, în timp ce acidul s-a îndepărtat din reactor cu scăderea globală a concentrației de acid. Frațiile de acid sulfuric utilizate pentru hidratare au fost de 70% în greutate, 50% în greutate, 25% în greutate și 12% în greutate. S-a utilizat apă deionizată în exces în ultima etapă de hidratare cu acid până când pH-ul în reactor a fost aproximativ 3. Rășina s-a uscat pe Buchner. Capacitatea de reținere a umidității (MHC), Capacitatea volumetrică (VC), Capacitatea gravimetrică (WC) și Perla perfectă (PB) s-au calculat după cum se descrie în continuare. Agentul de gonflare s-a recuperat prin distilare și condensare și este prezentat ca procent din șarja inițială de reacție.

Capacitatea de reținere a umidității (MHC) s-a măsurat prin umectarea unui volum specific de rășină și îndepărtarea excesului apă cu o pâlnie Buchner. După îndepărtarea excesului de apă, s-a înregistrat greutatea rășinii umede. Rășina s-a uscat apoi în etuvă la 105°C, timp de 12 ore și s-a înregistrat greutatea în stare uscată. MHC s-a calculat din ecuația 1.

Ecuția 1:

$$\text{MHC (\%)} = 100 * [1 - (W_D/W_M)]$$

în care:

MHC = Capacitatea de reținere a umidității, prezentată procentual

W_D = Greutatea rășinii uscate (grame)

W_M = Greutatea apei îndepărtate în timpul uscării

Caracteristici suplimentare ale unei colecții de perle de rășină s-au evaluat după cum urmează. Capacitatea volumetrică (Cap.Vol.) s-a măsurat prin determinarea volumului rășinii în forma acidă. Protonii formei acide a copolimerului s-au eluat cu Na și cantitatea de protoni s-a determinat prin titrare cu NaOH. Capacitatea volumetrică s-a calculat din ecuația 2.

Ecuția 2:

$$\text{VC(ech/L)} = 10 * (V_{\text{NaOH}} - V_{\text{mator, NaOH}}) * N_{\text{NaOH}} / V_M$$

Capacitatea gravimetrică (Cap.W.) s-a măsurat pe baza rășinii uscate, calculată din ecuația 3.

Ecuția 3:

$$W.Cap.(ech/kg) = 10 * ((V_{NaOH(ml)} - V_{martor, NaOH (ml)}) * N_{NaOH (ech/L)} / W_{umid.(g)} * (1 - MHC(\%)) / 100)$$

în care:

VC = Capacitatea volumetrică (Cap.Vol.) (echivalenți per litru (ech./L))

V_{NaOH} = Volumul soluției de NaOH utilizat pentru neutralizare (mililitri)

$V_{Martor,NaOH}$ = Volumul soluției de NaOH utilizat pentru neutralizarea probei martor (ml)

N_{NaOH} = concentrația NaOH utilizat pentru titrare (ech/L)

$W_{umid.} = W_u$ = greutatea apei prezente în rășina umedă

V_M = Volumul rășinii umede (ml)

“10” se utilizează în ecuația 3 pentru cazul unei probe de 100 ml pentru titrare din 1.000 ml eluent pentru schimbul cationic pe rășină.

Alte caracteristici ale perlelor de copolimer s-au evaluat după cum urmează. Perla perfectă (PB) s-a definit prin lipsa de fragmente, fisuri și defecte majore observate prin microscopie optică. Perla integrală (WB) s-a definit ca fiind perlele fără părți lipsă din structura de sferă completă.

Perla perfectă include și conținutul de aglomerări de perle (cluster). Un minimum de 100 perle s-au plasat în câmpul microscopului pentru observare și în 4 cvadrantii ai unei cutii Petri. WB și PB sunt prezentate în ecuațiile 4 și 5.

Ecuția 4:

$$WB_{cvadrant} = 100 ((1 - N_{fragmentat} / N_{total})$$

Ecuția 5:

$$PB_{cvadrant} = 100((1 - N_{imperfect} / N_{total})$$

WB și PB s-au calculat din 4 cvadrantii diferiți folosind ecuațiile 6 și 7.

Ecuția 6:

$$WB_{mediu} = (WB_1 + WB_2 + WB_3 + WB_4) / 4$$

Ecuția 7:

$$PB_{mediu} = (PB_1 + PB_2 + PB_3 + PB_4) / 4$$

Exemplele de comparație 1 până la 10: Sulfonarea copolimerilor stirenici (10 % în greutate DVB) folosind agenți de gonflare nehalogenați. De remarcat diferența dramatică a agentului de gonflare recuperat.

Tabelul 2

Ex.de comp	Agent de gonflare	Agent de gonflare recuperat (%)	WB (%)	PB (%)	MHC (%)	WC (ech/Kg)	VC (ech/L)
1	Lipsă	0	100	0	44,6	4,04	1,81
2	Acetat de etil	0	99	29	35,9	3,02	1,52
3	Dimetilcarbonat	0	100	5	14,3	1,00	0,63
4	Dietil carbonat	0	100	0	25,3	2,01	1,16
5	2,3-dimetilbutan	67	100	0	44,8	4,81	2,15
6	1,4-dimetilciclohexan	22	100	0	42,1	4,24	1,94
7	Metilciclohexan	0	100	0	43,4	4,53	2,07
8	Cicloheptan	0	99	0	45,3	4,72	2,04
9	1,3,5-triizopropil benzen	0	100	0	37,6	3,56	1,75
10	Ciclohexan	93	98	0	46,8	5,07	2,03

Exemplele de comparație 11-20: Sulfonarea copolimerilor stirenici folosind agenți de gonflare clorurați.

Exemplele de comparație 11-13 s-au preparat folosind un copolimer de stiren cu conținut de 2% în greutate DVB, în timp ce Exemplele de comparație 14-20 au inclus 10% în greutate DVB. Condițiile de sulfonare au fost ca cele descrise mai sus.

Tabelul 3

Ex.de comp.	Agent de gonflare	Agent de gonflare recuperat (%)	WB (%)	PB (%)	MHC (%)	WC (ech/Kg)	VC (ech/L)
Copolimer cu 2 % în greutate DVB							
11	1,2-diclorețan	56	100	100	78,4	6,31	0,94
12	1,2-dicloropropan	47	100	100	78,3	5,22	0,78
13	1,1,2-triclorețan	57	100	100	79,4	5,22	0,77
Copolimer cu 10% în greutate DVB							
14	1,2-diclorețan	80	100	97	49,2	5,15	2,13
15	1,2-dicloropropan	58	98	85	48,5	5,07	2,06
16	2,3-diclorbutan	0	NA*	NA	NA	NA	NA
17	1,4-diclorbutan	0	NA	NA	NA	NA	NA
18	1,5-dicloropentan	0	NA	NA	NA	NA	NA
19	1,6-diclorhexan	31	98	84	47,5	5,12	2,12
20	1,1,2-triclorețan	84	100	97	49,2	5,12	2,06

*NA = copolimerul s-a rupt în particule mici care nu au permis măsurarea.

Exemplele 1 până la 7 și exemplele de comparație 21 până la 26: Sulfonarea cu diferiți compuși benzenici fluorurați ca agenți de gonflare. De remarcat valorile recuperării agentului de gonflare și ale perlei perfecte.

Tabelul 4

Exemplul Nr.	Agent de gonflare	Agent de gonflare recuperat (%)	WB (%)	PB (%)	MHC (%)	WC (echiv/Kg)	VC (echiv/L)
1 (2% DVB)	1,2,3-trifluorbenzen	42	99	99	77,8	5,17	0,79
2 (10% DVB)	1,2,3-trifluorbenzen	80	100	99	46,7	5,12	2,1
3 (16% DVB)	1,2,3-trifluorbenzen	73	98	97	40,2	5,14	2,57
4 (10% DVB)	1,2,3,4-tetrafluorbenzen	76	100	50	47,4	5,09	2,12
5(10% DVB)	1,4-difluorbenzen	58	NA*	10	NA	NA	NA
6(10% DVB)	1-clor 2,4-difluorbenzen	0	0	0	49,6	5,08	2,13
7(10% DVB)	1,3-difluorbenzen	0	NA	10	NA	NA	NA
Comp 21	2,4-difluortoluen	0	100	0	28,9	2,6	1,45

(10% DVB)							
Comp 22 (10% DVB)	2-fluor-1,3-dimetilbenzen	0	100	0	33,9	3,09	1,61
Comp 23 (10% DVB)	2,4-dibrom-1-fluorbenzen	0	0	0	48,3	5,1	2,05
Comp 24 (10% DVB)	1-clor-4-fluorbenzen	22	NA	NA	NA	NA	NA
Comp 25 (10% DVB)	O-fluortoluen	0	100	0	37,0	3,57	1,77
Comp 26 (10% DVB)	Perfluorhexan	78	100	0	44,9	4,81	2,14

*NA = copolimerul s-a rupt în particule mici care nu au permis măsurarea.

Sulfonarea copolimerilor stirenici folosind diferiți agenți de gonflare. Copolimerul (10% în greutate DVB) și condițiile de sulfonare au fost ca mai sus. Rugozitatea suprafeței s-a determinat prin metoda CSLM (valorile S10z prezentate în continuare).

Tabelul 5

Exemplul Nr.	Agent de gonflare	S10z (μm)
de comparație 1	lipsă	8,41
de comparație 14	1,2-diclorețan	1,45
de comparație 15	2,3-diclorpropan	2,57
de comparație 16	1,4-diclorbutan	11,13
de comparație 10	Ciclohexan	6,34
Exemplul 2	1,2,3-trifluorobenzen	1,29

Rășinile schimbătoare de cationi comerciale s-au obținut de la Dow Chemical Company. Rugozitatea suprafeței s-a determinat prin metoda CSLM (valorile S10z prezentate în continuare).

Tabelul 6

Exemplul	Agent de gonflare	S10z (μm)
AMBERLITE™ SR1LNa (Vezi fig. 1c-d)	lipsă	13,38
AMBERLITE™ IR120H	1,2 diclorețan	4,73
AMBERLYST™ 121	1,2 diclorețan	2,56

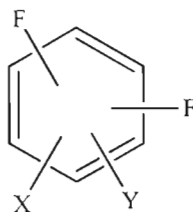
REVENDICĂRI

1. Metodă de sulfonare a unui polimer aromatic prin reacția polimerului aromatic cu un agent de sulfonare în prezența unui compus benzenic polifluorurat.

2. Metodă conform revendicării 1 în care compusul benzenic polifluorurat cuprinde un ciclu benzenic substituit cu cel puțin doi atomi de fluor.

3. Metodă conform revendicării 1 în care compusul benzenic polifluorurat cuprinde un ciclu benzenic substituit cu cel puțin trei atomi de fluor.

4. Metodă conform revendicării 1 în care compusul benzenic polifluorurat este reprezentat de:



în care: X este ales dintre: halogen și hidrogen; și Y este ales dintre: halogen, hidrogen și nitro.

5. Metodă conform revendicării 1 în care compusul benzenic polifluorurat cuprinde un compus benzenic polifluorurat ales dintre cel puțin unul dintre: 1,4-difluorbenzen; 1,2,3-trifluorbenzen; 1,2,4-trifluorbenzen; 1,2,4,5-tetrafluorbenzen; 3,4,5-trifluornitrobenzen și 2,3,5-trifluornitrobenzen.

6. Metodă conform revendicării 1 în care compusul benzenic polifluorurat este caracterizat prin temperatura de fierbere, determinată la 100 kPa (1 bar), de la 40°C până la 180°C și temperatura de topire, determinată la 100 kPa (1 bar), de la 10°C până la -60°C.

7. Metodă conform revendicării 1 în care: i) agentul de sulfonare cuprinde cel puțin unul dintre: acid sulfuric, oleum, trioxid de sulf și acid clorsulfonic;

ii) polimerul aromatic cuprinde un copolimer reticulat stiren și divinilbenzen; și iii) reacția se efectuează la o temperatură de la 65 °C până la 150 °C.

8. Metodă conform revendicării 7 în care polimerul aromatic cuprinde cel puțin 7 procente molare de unități repetitive derivate din divinilbenzen.

9. Metodă conform revendicării 1 în care polimerul aromatic cuprinde o rășină schimbătoare de cationi.

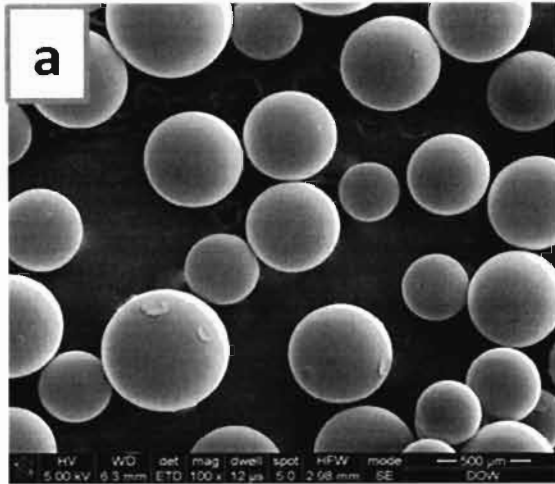
10. Metodă conform revendicării 9 în care rășina schimbătoare de cationi este sub formă de perle cu o suprafață exterioară având o valoare S10z mai mică de 8 μm.

11. Metodă conform revendicării 9 în care rășina schimbătoare de cationi este sub formă de perle cu o suprafață exterioară având o valoare S10z mai mică de 6 μm.

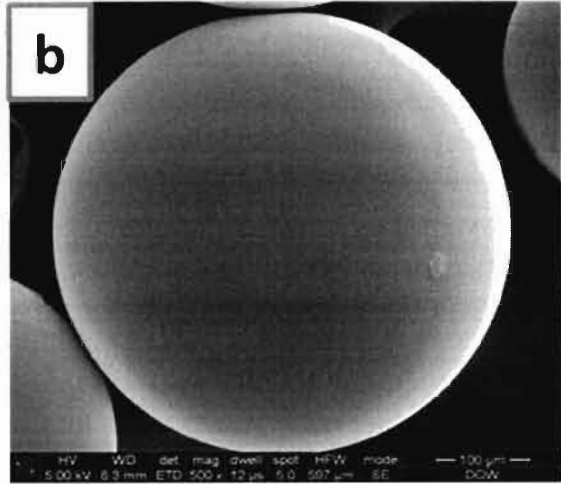
12. Metodă conform revendicării 1 în care cel puțin 40% în greutate din compusul benzenic polifluorurat este recuperat după reacție.

1/1

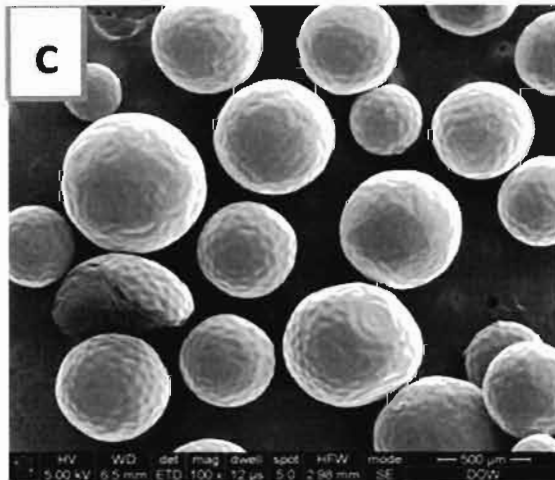
Figura 1a-d



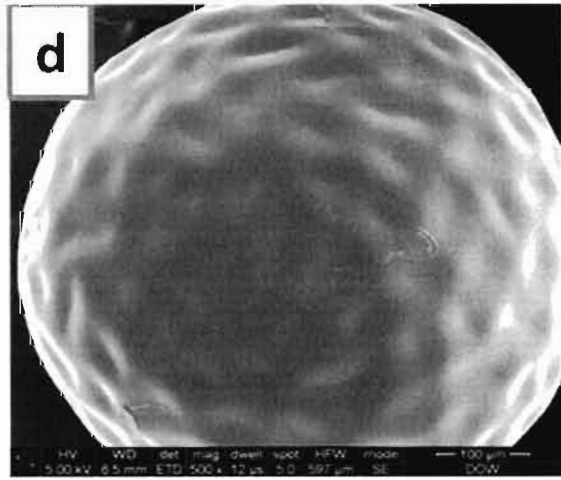
IER-100na: Mag 100



IER-100na: Mag 500



IER-SR1L: Mag 100



IER-SR1L: Mag 500