

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-518016**(P2004-518016A)**

(43) 公表日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/20	C08J 5/20 C E T	4 D O 2 5
B01J 31/10	B01J 31/10 M	4 F O 7 1
B01J 39/04	B01J 39/04 H	4 G O 6 9
B01J 39/20	B01J 39/20 G	4 J O 2 6
C02F 1/42	B01J 39/20 Z A B F	4 J 1 0 0
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-562471 (P2002-562471)	(71) 出願人	591063187
(86) (22) 出願日	平成14年1月23日 (2002.1.23)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成15年8月5日 (2003.8.5)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/000612		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02002/062472		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成14年8月15日 (2002.8.15)		Germany
(31) 優先権主張番号	101 05 103.4	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成13年2月5日 (2001.2.5)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状陽イオン交換体の製造法

(57) 【要約】

種 - 流入量法によって、ビニル芳香族化合物、ジビニルベンゾール、メチルアクリレートおよびラジカル開始剤からなる流入量を用いて製造された球状のコポリマーは、膨潤剤の不在下でのスルホン化によって高い安定性および純度を有するゲル状陽イオン交換体に変換されることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高い安定性および純度を有する単分散のゲル状陽イオン交換体の製造法において、

- a) 種ポリマーの懸濁液を連続水相中で形成させ、
- b) 種ポリマーを活性モノマー混合物中で膨潤させ、
- c) モノマー混合物を種ポリマー中で重合し、
- d) 形成されたコポリマーを膨潤剤の不在下でのスルホン化によって官能化させ、その際活性化されたモノマー混合物は、
 - i) ビニル芳香族化合物 71 ~ 95 . 95 質量%、
 - ii) ジビニルベンゾール 3 ~ 20 質量%、
 - iii) メチルアクリレート 1 ~ 6 質量%および
 - iv) ラジカル開始剤 0 . 05 ~ 1 質量% からなることを特徴とする、ゲル状陽イオン交換体の製造法。

10

【請求項 2】

種ポリマーは、体積分布関数の 90 % の値と 10 % の値との商が 2 未満である粒径分布を有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

種ポリマーが 0 . 5 ~ 6 % の DVB 含量を有する架橋されたポリマーである、請求項 1 または 2 記載の方法。

20

【請求項 4】

種ポリマーがマイクロカプセル化されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

種ポリマーとモノマー混合物との比が 1 : 0 . 5 ~ 1 : 12 である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

- a) 種ポリマーの懸濁液を連続水相中で形成させ、
- b) 種ポリマーを活性化されたモノマー混合物中で膨潤させ、
- c) モノマー混合物を種ポリマー中で重合させ、
- d) 形成されたコポリマーを膨潤剤の不在下でのスルホン化によって官能化することによって得ることができ、その際活性化されたモノマー混合物は、
 - i) ビニル芳香族化合物 71 ~ 95 . 95 質量%、
 - ii) ジビニルベンゾール 3 ~ 20 質量%、
 - iii) メチルアクリレート 1 ~ 6 質量%および
 - iv) ラジカル開始剤 0 . 05 ~ 1 質量% からなるモノ分散のゲル状陽イオン交換体。

30

【請求項 7】

陽イオン交換体が酸の形からナトリウムの形への転位によって変換されたものである、請求項 6 記載の陽イオン交換体。

【請求項 8】

ナトリウムの形の陽イオン交換体を清浄化する方法において、この陽イオン交換体を脱イオン水または塩水溶液で処理することを特徴とする、ナトリウムの形の陽イオン交換体を清浄化する方法。

40

【請求項 9】

飲料水の精製のため、純水の製造のため、糖のクロマトグラフィー処理による分離のためまたは化学反応の触媒としての請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項に記載の陽イオン交換体の使用。

【請求項 10】

マイクロチップの製造のため、ビスフェノール A の製造のためまたは糖分離のための方法において、これらの処理の間に請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項に記載の陽イオン交換体を使用することを特徴とする、マイクロチップの製造のため、ビスフェノール A の製造

50

のためまたは糖分離のための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、高い安定性および純度を有するゲル状陽イオン交換体の製造法に関する。

【0002】

陽イオン交換体は、架橋されたスチロール - パール重合体を官能化することによって得ることができる。

【0003】

イオン交換体のための出発物質として適している単分散のパール重合体を製造する方法の1つは、所謂種 / 供給原料法にあり、それによれば、単分散のポリマー（"種"）は、モノマー中で膨潤され、次にこのポリマーは、重合される。即ち、欧州特許第0098130号明細書B1には、供給原料を重合条件下でジビニルベンゾール0.1~3質量%で架橋された種に添加するような種 / 供給原料法によってゲル状スチロールポリマーを製造することが記載されている。欧州特許第0101943号明細書には、異なる組成を有する多数の流入量を順次に重合条件下で種に添加するような種 / 供給原料法が開示されている。米国特許第5068255号明細書には、第1のモノマー混合物を10~80%の変換率になるまで重合させ、引続き第2のモノマー混合物を本質的にラジカル開始剤を含まないように供給原料として重合条件下で添加するような種 / 供給原料法が記載されている。

10

【0004】

欧州特許出願公開第1000659号明細書には、アクリルニトリル含有コポリマーを種 / 供給原料法および硫酸での官能化により製造し、陽イオン交換体に変えることが記載されている。欧州特許出願公開第1000659号明細書の1つの利点は、アクリルニトリル含有コポリマーを膨潤剤なしに官能化することができることにある。しかし、官能化の場合には、ニトリル基は、カルボン酸基に鹸化され、部分的にはアミド基にも鹸化される。陽イオン交換体中でのアミド基の存在は、多数の観点から好ましくない：アミド基は、交換体の機能を有さず、したがって交換体の能力を低減させる。アミド基は、使用の際にアンモニアまたはアンモニウム化合物の痕跡を遊離させる可能性があり、このことは、若干の使用にとって欠点となりうる。更に、アクリルニトリルを取り扱うことは、その毒性の潜在性のために多大な工業的費用を必要とする。

20

【0005】

更に、公知の陽イオン交換体の問題は、必ずしも十分ではない機械的安定性および浸透安定性にある。即ち、陽イオン交換体のパールは、希釈の際にスルホン化後に発生する浸透力によって破碎される。パール形で存在する交換体が体型を維持しなければならず、使用の間に部分的にかまたは全体的にも分解されないか、或いは崩壊されて破片に変わってはならないことは、陽イオン交換体の全ての使用に当てはまることである。破片およびパール重合体の細片は、精製の間に精製すべき溶液中に到達し、この溶液自体を汚染させうる。更に、損傷されたパール重合体は、カラム法で使用される陽イオン交換体自体の機能形式にとって不利である。細片は、カラム系の高められた圧力損失をまねき、したがってカラムへの精製すべき液体の通過量を低減させる。

30

【0006】

本発明の課題は、高い安定性および純度を有するゲル状陽イオン交換体の簡単で頑強な製造法を提供することである。

40

【0007】

本発明の範囲内の純度は、第1に陽イオン交換体が流出しないことを意味している。流出は、イオン交換体で処理された水の伝導率の上昇の形で現れる。

【0008】

ところで、コポリマーを種 - 流入量法によってビニル芳香族化合物、ジビニルベンゾール、メチルアクリレートおよびラジカル開始剤からなるモノマー混合物を使用しながら流入量として得ることができ、形成されたコポリマーをスルホン化によって膨潤剤なしに高い安定性および純度を有するゲル状陽イオン交換体に変換しうることが見い出された。

50

【0009】

本発明の対象は、高い安定性および純度を有するゲル状陽イオン交換体の製造法であり、この方法は、

- a) 種ポリマーの懸濁液を連続水相中で形成させ、
- b) 種ポリマーを活性モノマー混合物中で膨潤させ、
- c) 活性化されたモノマー混合物を種ポリマー中で重合し、
- d) 形成されたコポリマーを膨潤剤の不在下でのスルホン化によって官能化させ、その際活性化されたモノマー混合物は、
 - i) ビニル芳香族化合物 71 ~ 95 . 95 質量%、
 - ii) ジビニルベンゾール 3 ~ 20 質量%、
 - iii) メチルアクリレート 1 ~ 8 質量%および
 - iv) ラジカル開始剤 0 . 05 ~ 1 質量% からなることによって特徴付けられている。

10

【0010】

種ポリマーは、ビニルモノマーと架橋剤とから構成されている球状ポリマーである。ビニルモノマーは、1分子当たり1個のラジカル重合可能なC=C-二重結合を有する化合物である。この種の好ましい化合物は、芳香族モノマー、例えばベンゾールのビニル誘導体およびビニリデン誘導体ならびにナフタリンのビニル誘導体およびビニリデン誘導体、例えばビニルナフタリン、ビニルトルオール、エチルスチロール、-メチルスチロール、クロルスチロール、スチロール、ならびに非芳香族ビニル化合物および非芳香族ビニリデン化合物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸-C₁~C₈-アルキルエステル、メタクリル酸-C₁~C₈-アルキルエステル、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデンまたは酢酸ビニルを含む。特に、非芳香族モノマーは、芳香族モノマーに対して従属量、有利に0.1~50質量%、殊に0.5~20質量%の量で種ポリマー中に含有されている。しかし、多くの場合には、専ら芳香族モノマーが使用される。

20

【0011】

種ポリマーの架橋は、重合導入された化合物の含量に基づき、この場合この化合物は、1分子当たり2個以上、有利に2~4個のラジカル重合可能な二重結合を含有する。例示的に次のものが挙げられる：ジビニルベンゾール、ジビニルトルオール、トリビニルベンゾール、ジビニルナフタリン、トリビニルナフタリン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、オクタジエン-1,7、ヘキサジエン-1,5、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートまたはメチレン-N,N'-ビスアクリルアミド。ジビニルベンゾールが好ましい。種ポリマー中に重合導入された化合物、殊にジビニルベンゾールの含量は、有利に0.5~6質量%、特に有利に0.8~5質量%である。

30

【0012】

種ポリマーの粒径は、5~500μm、有利に20~400μm、特に有利に100~300μmである。粒径分布曲線の形は、望ましい陽イオン交換体の場合に相当しなければならない。それに応じて、狭く分布されたかまたは単分散のイオン交換体の製造のために、狭く分布されたかまたは単分散の種ポリマーが使用される。本発明の好ましい実施態様においては、単分散の種ポリマーが使用される。単分散は、本発明の範囲内で、体積分布関数の90%の値と10%の値との商が2未満、有利に1.5未満、特に有利に1.25未満であることを意味する。

40

【0013】

更に、本発明の特殊な実施態様において、種ポリマーはマイクロカプセル化されている。

【0014】

マイクロカプセル化には、この使用目的にとって公知の全ての物質、殊にポリエステル、天然のポリアミドおよび合成ポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素がこれに該当する。天然のポリアミドとしては、ゼラチンが特に好適である。このゼラチンは、殊にコアセルベートまたは複合体コアセルベートとして使用される。ゼラチン含有の複合体コアセルペー

50

トは、本発明の範囲内で、なかんずくゼラチンと合成ポリ電解質との組合せ物である。適当な合成ポリ電解質は、例えばマレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミドの組み込まれた単位を有するコポリマーである。ゼラチン含有カプセルは、通常の硬化剤、例えばホルムアミドまたはグルタルジアルデヒドで硬化させることができる。種ポリマーとして適している球状ポリマーの製造は、例えば欧州特許第0046535号明細書B1に詳細に記載されている。ゼラチン含有の複合体コアセルベートでのマイクロカプセル化は、好ましい。

【0015】

種ポリマーは、水相中で懸濁され、この場合ポリマーと水との比は、2 : 1 ~ 1 : 20の間にあることができる。好ましいのは、1 : 2 ~ 1 : 10である。助剤、例えば界面活性剤または保護コロイドの使用は、不必要である。懸濁は、例えば普通の攪拌機を用いて行なうことができ、この場合には、低度ないし中程度の剪断力が使用される。4 lの容量を有する実験室用反応器の場合には、例えば80 ~ 300 rpm (毎分回転数) が使用される。

10

【0016】

また、種ポリマーを懸濁重合の処理形式により製造し、その際に得られた懸濁液を後処理なしに本発明による方法に利用することも可能である。

【0017】

懸濁された種ポリマーには、ビニル芳香族化合物、ジビニルベンゾールおよびメチルアクリレートからなる活性化されたモノマー混合物添加され、この場合モノマー混合物は、種ポリマー中で膨潤される。"活性化"は、本発明の範囲内でモノマー混合物がラジカル開始剤を含有していることを意味する。モノマー混合物の添加は、低い温度、例えば室温ならびに使用されるラジカル開始剤が活性であるような高められた温度で行なうことができる。添加速度は、低い温度の場合には重要ではない。高められた温度の場合には、モノマー混合物は、0.5 ~ 10時間の亘って供給される。モノマー混合物の添加速度および/または組成を添加の間、変えることは、可能である。

20

【0018】

ビニル芳香族化合物は、本発明の範囲内でラジカル重合可能な芳香族化合物を意味する。例示的に、スチロール、ビニルナフタリン、ビニルトルオール、エチルトルオール、メチルスチロールおよびクロルスチロールが挙げられる。スチロールが好ましい。

30

【0019】

モノマー混合物中のビニル芳香族化合物の含量は、71 ~ 95.95質量%、有利に79.2 ~ 92.9質量%である。

【0020】

モノマー混合物中のジビニルベンゾールの含量は、モノマー混合物に対して3 ~ 20質量%、有利に5 ~ 14質量%である。

【0021】

メチルアクリレートは、モノマー混合物に対して1 ~ 8質量%、有利に2 ~ 6質量%の量で使用される。

【0022】

本発明による方法に適したラジカル開始剤は、例えばアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)または2,2'-アゾビス(2-メチルイソブチロニトリル)またはペルオキシ化合物、例えばジベンゾイルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ビス(p-クロルベンゾイルペルオキシド)、ジシクロヘキシルペルオキシジカルボネート、第三ブチルペルオクトエート、2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンまたは第三アミルペルオキシ-2-エチルヘキサンである。勿論、種々のラジカル開始剤、例えば異なった崩壊温度を有するラジカル開始剤の混合物を使用することは、可能であり、多くの場合に好ましい。ラジカル開始剤は、一般にモノマー混合物に対して0.05 ~ 1質量%、有利に0.1 ~ 0.8質量%の量で使用される。

40

50

【0023】

種ポリマーと添加されたモノマー混合物との比（種／供給原料の比）は、一般に1：0.5～1：12、有利に1：1～1：8、特に有利に1：1.5～1：6である。添加された混合物は、種ポリマー中で膨潤される。種によって完全に吸収される、“供給原料”と呼称されるモノマー混合物の最大量は、種の架橋剤含量に著しく依存する。種ポリマーの規定される粒径の場合には、生成されるコポリマーまたはイオン交換体の粒径は、種／供給原料の比によって調節することができる。

【0024】

コポリマーへの膨潤された種ポリマーの重合は、1つ以上の保護コロイドの存在および場合によっては緩衝系の存在で行なわれる。保護コロイドとしては、本発明の範囲内で、天然の水溶性ポリマーまたは合成水溶性ポリマー、例えばゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸または（メタ）アクリル酸もしくは（メタ）アクリル酸エステルからのコポリマーが適している。また、セルロース誘導体、殊にセルロースエステルまたはセルロースエーテル、例えばカルボキシメチルセルロースまたはヒドロキシエチルセルロースが極めて好適である。セルロース誘導体は、保護コロイドとして好ましい。保護コロイドの使用量は、一般に水相に対して0.05～1質量%、有利に0.1～0.5質量%である。

10

【0025】

本発明の特殊な実施態様において、重合は、緩衝系の存在で実施される。好ましいのは、水相のpH値を重合の開始時に14～6、特に13～9の値に調節する緩衝系である。前記の条件下でカルボン酸基を有する保護コロイドは、全部または部分的に存在する。こうして、保護コロイドの作用は、有利に影響を及ぼされる。特に好ましい緩衝系は、本発明の範囲内で磷酸塩または硼酸塩を含有する。

20

【0026】

水相には、場合によっては抑制剤が添加されうる。抑制剤としては、本発明の範囲内で無機物質ならびに有機物質がこれに該当する。無機抑制剤の例は、窒素化合物、例えばヒドロキシルアミン、ヒドラジン、亜硝酸ナトリウムまたは亜硝酸カリウムである。有機抑制剤の例は、フェノール系化合物、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、レゾルシン、焦性カテキン、第三ブチル焦性カテキン、フェノールとアルデヒドとの縮合生成物である。他の有機抑制剤は、窒素含有化合物、例えばジエチルヒドロキシルアミンまたはイソプロピルヒドロキシルアミンである。抑制剤の濃度は、水相に対して5～1000ppm、有利に10～5000ppm、特に有利に20～250ppmである。

30

【0027】

有機相と水相との比は、膨潤された種の重合の場合に1：0.6～1：10、有利に1：1～1：6である。

【0028】

膨潤された種ポリマーの重合の場合の温度は、使用される開始剤の崩壊温度により左右される。この温度は、一般に50～150の間、有利に60～130の間にある。重合は、1時間～数時間継続される。重合を低い温度、例えば60で開始し、重合の変換を進行させながら反応温度を上昇させるような温度プログラムを使用することは、有効であることが判明した。こうして、確実な反応経過および高い重合変換による要求は、極めて良好に満たすことができる。好ましくは、本発明による方法は、プロセス制御される装置で実施される。

40

【0029】

コポリマーは、重合後に常法で、例えば濾過または傾瀉によって分離されることができ、場合によっては1回以上の洗浄後に乾燥させることができ、必要に応じて篩別させることができる。

【0030】

陽イオン交換体へのコポリマーの変換は、スルホン化によって行なわれる。適当なスルホン化剤は、硫酸、三酸化硫黄およびクロルスルホン酸である。90～100%、特に有利

50

に 92 ~ 98 % の濃度を有する硫酸は、好ましい。スルホン化の際の温度は、一般に 50 ~ 200 、有利に 90 ~ 150 である。本発明によるコポリマーは、膨潤化剤（例えば、クロルベンゾール、ジクロルプロパンまたはジクロルエタン）の添加なしにスルホン化されることができ、その際に均一なスルホン化生成物を生じることが見い出された。

【0031】

スルホン化の場合、反応混合物は攪拌される。この場合、種々の型の攪拌機、例えば櫛形攪拌機、馬蹄形攪拌機、格子形攪拌機またはタービン羽根型攪拌機を使用することができる。

【0032】

本発明の特殊な実施態様において、スルホン化は、所謂 " 半バッチ法 " により行なわれる。この方法の場合、コポリマーは、温度調節された硫酸中に供給される。この場合、定量供給を少量ずつ実施することは、特に好ましい。

【0033】

スルホン化後にスルホン化生成物および残留酸からなる反応混合物は、室温に冷却され、最初に濃度を減少させる硫酸で希釈され、次に水で希釈される。

【0034】

望ましい場合には、本発明により得ることができる陽イオン交換体は、H形で精製のために脱イオン水で 70 ~ 145 、有利に 105 ~ 130 の温度で処理されることができ

【0035】

従って、本発明は、

- a) 種ポリマーの懸濁液を連続水相中で形成させ、
 - b) 種ポリマーを活性化されたモノマー混合物中で膨潤させ、
 - c) モノマー混合物を種ポリマー中で重合させ、
 - d) 形成されたコポリマーを膨潤剤の不在下でのスルホン化によって官能化することによって得ることができ、その際活性化されたモノマー混合物は、
 - i) ビニル芳香族化合物 71 ~ 95 . 95 質量%、
 - ii) ジビニルベンゾール 3 ~ 20 質量%、
 - iii) メチルアクリレート 1 ~ 6 質量% および
 - iv) ラジカル開始剤 0 . 05 ~ 1 質量% からなるモノ分散のゲル状陽イオン交換体にも
- 関する。

【0036】

多様な使用のためには、本発明により製造された陽イオン交換体は、酸の形からナトリウムの形に変換することが有利である。この転位は、例えば 10 ~ 60 %、有利に 40 ~ 50 % の濃度の苛性ソーダ液を用いて行なわれる。

【0037】

転位後、陽イオン交換体は、さらに精製のために脱イオン水または塩水溶液、例えば塩化ナトリウム溶液または硫酸ナトリウム溶液で処理されることができ。この場合、処理は、70 ~ 150 、有利に 120 ~ 135 で特に有効であり、陽イオン交換体の能力の低減を生じさせないことは見い出された。

【0038】

本発明による方法により得ることができる陽イオン交換体は、特に高い安定性および純度を示す。また、この陽イオン交換体は、長時間の使用後およびしばしばの再生後に球状のイオン交換体の欠陥および交換体の流出（浸出）を全く示さない。

【0039】

本発明による陽イオン交換体には、高い純度およびそれに基づく僅かな浸出挙動のために、多数の異なる使用が存在する。即ち、この本発明による陽イオン交換体は、例えば飲料水の精製の場合、純水の製造の場合（コンピューター産業のためのマイクロチップの製造の際に必要）、糖、殊にグルコースおよびフラクトースのクロマトグラフィー処理による分離のために使用されることができ、または種々の化学反応（例えば、フェノールおよ

10

20

30

40

50

びアセトンからのビスフェノール A の製造の場合) のための触媒として使用されることが
できる。これらの使用の多くの場合には、陽イオン交換体は、製造に由来しうるかまたは
使用の間にポリマー分解によって生成する不純物なしに環境に放出するという指定された
使命を果たすことが望ましい。陽イオン交換体から流出する水中での不純物の存在は、水
中での有機炭素の伝導率および / または含量 (T O C 含量) が高められることによって認
めることができる。

【 0 0 4 0 】

従って、本発明は、マイクロチップの製造のため、ビスフェノール A の合成のため、純水
の製造のためまたは糖、殊にグルコースおよびフラクトースの分離のための方法に関し、
この方法は、これらの処理の間に本発明による陽イオン交換体を使用することによって特
徴付けられる。

10

【 0 0 4 1 】

実施例

試験方法：

アルカリ転位による陽イオン交換体の安定性の測定

4 5 質量 % の苛性ソーダ液 5 0 m l 中に、室温でスルホン化されたコポリマーを H 形で攪
拌しながら搬入する。懸濁液を一晩中放置する。引続き、代表例の試料量を取り出す。鏡
検下で 1 0 0 個のパールを観察する。その中で、完全で損傷のないパールの数を測定する
。

【 0 0 4 2 】

20

陽イオン交換体の溶離液中での伝導率の測定

6 0 c m の長さおよび 2 c m の直径を有する 7 0 に温度調節されたガラスカラム中で、
吸引漏斗により湿潤された陽イオン交換体 1 0 0 m l を H 形で注入する。カラムに上方か
ら下向きに脱イオン水 4 8 0 m l を 2 0 m l / h (毎時間のベッド体積 0 . 2) の通過流
速度で導通する。下方でカラムから出る液体の伝導率を 2 0 0 m l の通過流 (ベッド体積
2 に相当) および 4 0 0 m l の通過流 (ベッド体積 4 に相当) の後に測定し、 1 c m 当た
りの μS で測定する。

【 0 0 4 3 】

例 1 (本発明による)

(1 a) 種ポリマーの製造

30

4 l のガラス反応器中に脱イオン水 1 9 6 0 m l を装入する。この中に、ジビニルベン
ゾール 1 . 0 質量 % 、エチルスチロール 0 . 6 質量 % (ジビニルベンゾールおよびエチル
スチロールとジビニルベンゾール 6 3 % とからなる市販の混合物として使用した) 、第三
ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0 . 5 質量 % およびスチロール 9 7 . 9 質
量 % からなるマイクロカプセル化された混合物 6 3 0 g を添加し、この場合このマイクロ
カプセルは、ゼラチンとアクリルアミド / アクリル酸 - コポリマーとからなる、ホルムアル
デヒドで硬化された複合体コアセルベートからなる。平均粒径は、 2 3 1 μm である。
混合物にゼラチン 2 . 4 g 、燐酸水素ナトリウム十二水和物 4 g および脱イオン水 8 0 m
l 中のレゾルシン 1 0 0 m g からなる溶液を添加し、緩徐に攪拌し、攪拌しながら 7 5
で 1 0 時間、重合させる。引続き、 9 5 への温度上昇によって十分に重合させる。パッ
チ量を 3 2 μm の篩を介して洗浄し、乾燥させる。平滑な表面を有する球状のマイクロカ
プセル化されたパール重合体 6 0 5 g を得ることができる。パール重合体は、目的に透明
に見え；平均粒径は、 2 2 0 μm である。

40

【 0 0 4 4 】

(1 b) コポリマーの製造

4 l のガラス反応器中に (1 a) からの種ポリマー 2 7 9 . 1 g ならびに脱イオン水 1
1 0 0 g 、硼酸 3 . 6 g および水酸化ナトリウム 1 g からなる水溶液を注入し、攪拌速度
を 2 2 0 r p m (毎分回転数) に調節する。 3 0 分間で、スチロール 7 7 5 . 3 g 、メチ
ルアクリレート 6 0 . 0 g 、ジビニルベンゾール 8 5 . 9 g (8 0 . 6 質量 %) 、第三ブ
チルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 3 . 3 g および第三ブチルペルオキシベンゾ

50

エート 2.3 g からなる混合物を添加する。混合物を室温で 60 分間攪拌し、その際ガス室を窒素で洗浄する。その後に、脱イオン水 120 g 中のメチルヒドロキシエチルセルロース 2.4 g の溶液を添加する。次に、バッチ量を 63 に加熱し、この温度で 11 時間放置し、引き続きバッチ量をオートクレーブ中に移し、3 時間 130 に加熱する。バッチ量を冷却後に徹底的に 40 μm の篩を介して脱イオン水で洗浄し、次に 80 で 18 時間、乾燥箱中で乾燥させる。420 μm の粒径を有する球状のコポリマー 1156 g を得ることができる。

【0045】

(1c) 陽イオン交換体の製造

2 l の四口フラスコ中に 97.32 質量%の硫酸 1800 ml を装入し、100 に加熱する。4 時間で (1b) からなる無水コポリマー全部で 400 g の 10 個の分量で攪拌しながら搬入する。引き続き、100 で 4 時間さらに攪拌する。冷却後、懸濁液をガラスカラム中に移す。濃度を減少させる硫酸を最初に 90 質量%で上方からカラムを介して濾過し、最後に純水を上方からカラムを介して濾過する。陽イオン交換体 1980 ml を H 形で得ることができる。

【0046】

【表 1】

安定性の試験／アルカリ転位 完全な球状物の数	99/100
ベッド体積 2 または 4 による溶出液中での伝導率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	94/62

20

【0047】

(1d) 陽イオン交換体の転位

H 形からナトリウム形への転位のために、(1c) からのスルホン化された生成物 1700 ml および脱イオン水 (Ede l w a s s e r) 850 ml を室温で 4 l のガラス反応器中に装入する。懸濁液を 80 に加熱し、30 分間 45 質量%の苛性ソーダ水溶液 480 g を添加する。引き続き、さらに 80 で 15 分間攪拌する。冷却後、生成物を脱イオン水で洗浄する。陽イオン交換体 1577 ml を Na 形で得ることができる。

30

【0048】

例 2 (本発明による)

(2b) コポリマーの製造

4 l のガラス反応器中に (1a) からの種ポリマー 279.1 g ならびに脱イオン水 1100 g、硼酸 3.6 g および水酸化ナトリウム 1 g からなる水溶液を注入し、攪拌速度を 220 rpm に調節する。30 分間で、スチロール 745.5 g、メチルアクリレート 60.0 g、ジビニルベンゾール 115.7 g (80.6 質量%)、第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート 3.3 g および第三ブチルペルオキシベンゾエート 2.3 g からなる混合物を添加する。混合物を室温で 60 分間攪拌し、その際ガス室を窒素で洗浄する。その後に、脱イオン水 120 g 中のメチルヒドロキシエチルセルロース 2.4 g の溶液を添加する。次に、バッチ量を 63 に加熱し、この温度で 11 時間放置し、引き続きバッチ量をオートクレーブ中に移し、3 時間 130 に加熱する。バッチ量を冷却後に徹底的に 40 μm の篩を介して脱イオン水で洗浄し、次に 80 で 18 時間、乾燥箱中で乾燥させる。420 μm の粒径を有する球状のコポリマー 1186 g を得ることができる。

40

【0049】

(2c) 陽イオン交換体の製造

2 l の四口フラスコ中に 97.5 質量%の硫酸 1800 ml を装入し、100 に加熱する。4 時間で (2b) からなる無水コポリマー全部で 400 g の 10 個の分量で攪拌し

50

ながら搬入する。引続き、100 で4時間さらに攪拌する。冷却後、懸濁液をガラスカラム中に移す。濃度を減少させる硫酸を最初に90質量%で上方からカラムを介して濾過し、最後に純水を上方からカラムを介して濾過する。陽イオン交換体1715mlをH形で得ることができる。

【0050】

【表2】

安定性の試験／アルカリ転位 完全な球状物の数	98/100
ベッド体積2または4による溶出液中での伝導率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	92/64

10

【0051】

例3（本発明による）

（3b）コポリマーの製造

4 lのガラス反応器中に（1a）からの種ポリマー279.1gならびに脱イオン水1100g、硼酸3.6gおよび水酸化ナトリウム1gからなる水溶液を注入し、攪拌速度を220rpmに調節する。30分間で、スチロール772.4g、メチルアクリレート48.0g、ジビニルベンゾール100.8g（80.6質量%）、第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート3.3gおよび第三ブチルペルオキシベンゾエート2.3gからなる混合物を添加する。混合物を室温で60分間攪拌し、その際ガス室を窒素で洗浄する。その後、脱イオン水120g中のメチルヒドロキシエチルセルロース2.4gの溶液を添加する。次に、バッチ量を63 に加熱し、この温度で11時間放置し、引き続きバッチ量をオートクレーブ中に移し、3時間130 に加熱する。バッチ量を冷却後に徹底的に40 μm の篩を介して脱イオン水で洗浄し、次に80 で18時間、乾燥箱中で乾燥させる。420 μm の粒径を有する球状のコポリマー1186gを得ることができる。

20

【0052】

（3c）陽イオン交換体の製造

2 lの四口フラスコ中に97.5質量%の硫酸1800mlを装入し、100 に加熱する。4時間で（3b）からなる無水コポリマー全部で400gの10個の分量で攪拌しながら搬入する。引続き、100 で4時間さらに攪拌する。冷却後、懸濁液をガラスカラム中に移す。濃度を減少させる硫酸を最初に90質量%で上方からカラムを介して濾過し、最後に純水を上方からカラムを介して濾過する。陽イオン交換体1815mlをH形で得ることができる。

30

【0053】

【表3】

安定性の試験／アルカリ転位 完全な球状物の数	98/100
ベッド体積2または4による溶出液中での伝導率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	95/54

40

【0054】

例4（本発明による）

a）種ポリマーの製造

4 lのガラス反応器中に脱イオン水1989.6g、メチルヒドロキシエチルセルロース1.9gおよび燐酸水素ナトリウム十二水和物8.5gを装入する。この300rpm

50

(毎分回転数)で攪拌した装入物中に、室温で30分以内で、スチロール712.8g、ジビニルベンゾール37.2g(80.6質量%)および過酸化ジベンゾイル5.55g(75質量%)からなる混合物を定量供給する。この混合物を66で6時間重合させ、15分間の加熱時間の間にガス室を窒素で洗浄し、引き続き95で十分に重合させ、次に冷却する。

【0055】

(1b) コポリマーの製造

220rpmで攪拌した種装入物a)中に、室温で30分間で、スチロール511.4g、ジビニルベンゾール163.6g(55質量%)、メチルアクリレート75.0gおよび過酸化ジベンゾイル6.0g(75質量%)からなるモノマー混合物を供給する。

10

【0056】

次に、50に加熱し、その際15分間の加熱時間の間にガス室を窒素で洗浄し、引き続き50で2時間攪拌する。脱イオン水497.4g、メチルヒドロキシエチルセルロース0.48g、磷酸水素ナトリウム十二水和物2.13gおよびレゾルシン0.25gからなる分散剤溶液を添加する。更に、50で1時間後、66で6時間重合させ、95で4時間十分に重合させる。冷却後、パッチ量を315μmの篩を介して脱イオン水で徹底的に洗浄し、乾燥箱中で一晩中乾燥させる。315~630μmの目的粒径範囲内での収量は、球状のコポリマー1189.1gである。

【0057】

(1c) 陽イオン交換体の製造

500mlの平面研削容器中に、H₂SO₄ 78質量%の含量を有する硫酸91.6gを装入する。4bからのコポリマーを80で攪拌しながら添加する。引き続き、硫酸274.8g(100質量%)をさらに添加する。1時間内で110に加熱し、この温度を3時間維持する。次に、1時間内で140に加熱し、140で4時間攪拌する。引き続き、30に冷却し、酸をガラスフリットを有するカラムを介して分離する。2つのベッド体積ごとに濃度を減少させる新しい酸でカラムを介して濾過し、最後に脱イオン水を用いてカラムを介して濾過する。陽イオン交換体220mlをH形で円形の黒色パールとして得ることができる。

20

【0058】

【表4】

30

安定性の試験／アルカリ転位 完全な球状物の数	98/98
ベッド体積2または4による溶出液中での伝導率 μS/cm	88/66

【0059】

(4d) 陽イオン交換体の転位

H形の陽イオン交換体162mlをガラスフリットを有するカラム中に移す。苛性ソーダ水溶液600g(4質量%)を遅滞なく滴加して通過させる。引き続き、最初に緩徐に、次に急速に脱イオン水を滴加して通過させる。最終的に、脱イオン水で下方から再洗浄し、したがって微細含量を分級する。Na形の陽イオン交換体の収量は、150mlである。

40

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062472 A1(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 39/20,
C08F 257/02MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00612

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Januar 2002 (23.01.2002)(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 05 103.4 5. Februar 2001 (05.02.2001) DE**Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— *Inwieweit der Berechtigte des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
CH, CI, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESellschaft (DE/DE);
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PODSZUN, Wolf-
gang (DE/DE); Ruggendorferstr. 55, 51061 Köln (DE);
SCHNEGG, Ulrich (DE/DE); Nietzschestr. 8, 51377
Leverkusen (DE); KLIPPER, Reinhold (DE/DE);
Geilenkircher Str. 29, 50933 Köln (DU); SCHMID, Clau-
dia (DE/DE); Niederweg 12, 42799 Leichlingen (DU).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DU).**Veröffentlicht:**
mit internationalem Recherchenbericht(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

WO 02/062472 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GEL-TYPE CATION EXCHANGERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GELFÖRMIGEN KATIONENAUSTAUSCHERN

(57) Abstract: The invention relates to spherical shaped copolymers produced by means of a seed-supply method with a supply of vinyl aromatic, divinylbenzol, methylacrylate and radical starters, which can be transformed into gel-type cation exchangers with a high stability and purity by sulfonation without the need for a swelling agent.

(57) Zusammenfassung: Kugelförmige Copolymerisate, die durch ein Saat-Zulauf-Verfahren mit einem Zulauf aus Vinylaromat, Divinylbenzol, Methylacrylat und Radikalstarter hergestellt wurden, lassen sich durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmitels in gelförmige Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit überführen.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit.

Kationenaustauscher lassen sich durch Funktionalisieren von vernetzten Styrol-Perl-polymerisaten erhalten.

Eine der Möglichkeiten, monodisperse Perlpolymerisate, die als Ausgangsmaterialien für Ionenaustauscher geeignet sind, herzustellen, besteht im sog. seed/feed-Verfahren, wonach ein monodisperses Polymerisat („Saat“) im Monomer gequollen und dieses dann polymerisiert wird. So beschreibt die EP 0 098 130 B1, die Herstellung von gelförmigen Styrolpolymerisaten durch ein seed/feed-Verfahren, bei dem der Feed unter polymerisierenden Bedingungen zu einer mit 0,1 – 3 Gew.% Divinylbenzol vernetzten Saat zugesetzt wird. Die EP-0 101 943 B1 offenbart ein seed/feed-Verfahren, bei dem mehrere Zläufe mit unterschiedlicher Zusammensetzung nacheinander unter polymerisierenden Bedingungen zur Saat zugesetzt werden. Die US 5 068 255 beschreibt ein Seed/feed-Verfahren, bei dem ein erstes Monomergemisch bis zu einem Umsatz von 10 bis 80 % polymerisiert und anschließend mit einem zweiten Monomergemisch im wesentlichen frei von Radikalinitiator als Feed unter polymerisierenden Bedingungen versetzt wird.

Die EP-A 1 000 659 beschreibt die Herstellung acrylnitrilhaltiger Copolymerisate nach einem Seed/feed-Verfahren und deren Funktionalisierung mit Schwefelsäure zu Kationenaustauschern. Ein Vorteil der EP-A 1 000 659 besteht darin, dass die acrylnitrilhaltigen Copolymerisate ohne Quellmittel funktionalisiert werden können. Allerdings werden bei der Funktionalisierung die Nitrilgruppen zu Carbonsäuregruppen und teilweise auch zu Amidgruppen verseift. Die Anwesenheit von Amidgruppen im Kationenaustauscher ist im mehrfachen Hinsicht unvorteilhaft: Die Amidgruppen haben keine Austauscherfunktion und reduzieren somit die Kapazität

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 2 -

des Austauschers. Die Amidgruppen können beim Gebrauch Spuren von Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen freisetzen, was für einige Anwendungen nachteilig sein kann. Darüber hinaus erfordert der Umgang mit Acrylnitril wegen dessen toxischen Potentials einen erheblichen technischen Aufwand.

- 5 Ein weiteres Problem der bekannten Kationenaustauscher besteht in ihrer nicht immer ausreichenden mechanischen und osmotischen Stabilität. So können Kationenaustauscherperlen bei der Verdünnung nach der Sulfonierung durch die auftretenden osmotischen Kräfte zerbrechen. Für alle Anwendungen von Kationen-
- 10 austauschern gilt, dass die in Perlförmigkeit vorliegenden Austauscher ihren Habitus behalten müssen und nicht während der Anwendung teilweise oder auch gänzlich abgebaut werden oder in Bruchstücke zerfallen dürfen. Bruchstücke und Perl-
- 15 polymerisatsplitter können während der Reinigung in die zu reinigenden Lösungen gelangen und diese selbst verunreinigen. Ferner ist das Vorhandensein von geschädigten Perlpolymerisaten für die Funktionsweise der in Säulenverfahren eingesetzten Kationenaustauscher selbst ungünstig. Splitter führen zu einem erhöhten Druck-
- 20 verlust des Säulensystems und vermindern damit den Durchsatz an zu reinigender Flüssigkeit durch die Säule.
- 20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen robusten Verfahrens zur Herstellung geförmiger Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit.

- 25 Unter Reinheit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist in erster Linie gemeint, dass die Kationenaustauscher nicht ausbluten. Das Ausbluten äußert sich in einem Anstieg der Leitfähigkeit von mit dem Ionenaustauscher behandeltem Wasser.

- 30 Es wurde nun gefunden, dass Copolymerisate durch ein Saat-Zulauf-Verfahren unter Verwendung eines Monomergemisches aus Vinylaromat, Divinylbenzol, Methylacrylat und Radikalstarter als Zulauf erhalten werden können und die gebildeten

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 3 -

Copolymerisate durch Sulfonierung ohne Quellungsmittel in gelförmige Kationenaustauscher mit hoher Stabilität und Reinheit überführt werden können.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit, dadurch gekennzeichnet, das man

- a) eine Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase ausbildet,
- 10 b) das Saatpolymerisat in einem aktivierten Monomergemisch quellen lässt,
- c) das aktivierte Monomergemisch im Saatpolymerisat polymerisiert,
- d) und das gebildete Copolymerisat durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels funktionalisiert mit der Maßgabe,

15 dass das aktivierte Monomergemisch aus

- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 8 Gew.-% Methylacrylat und
- 20 iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter

besteht.

25 Das Saatpolymerisat ist ein kugelförmiges Polymerisat, welches aus Vinylmonomeren und Vernetzer aufgebaut ist. Vinylmonomere sind Verbindungen mit einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung pro Molekül. Bevorzugte Verbindungen dieser Art umfassen aromatische Monomere wie beispielsweise Vinyl- und Vinylidenderivate des Benzols und des Naphthalins, wie beispielsweise Vinyl-naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrole, Styrol, sowie

30 nicht-aromatische Vinyl- und Vinylidenverbindungen, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, Methacrylsäure-C₁-C₈-alkyl-

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 4 -

ester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Vinylacetat. Vorzugsweise sind die nicht-aromatischen Monomeren in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf aromatische Monomere, im Saatpolymerisat enthalten. In den meisten Fällen wird man jedoch ausschließlich aromatische Monomere verwenden.

Die Vernetzung des Saatpolymerisates beruht auf einem Anteil an einpolymerisierten Verbindungen, die zwei oder mehr, vorzugsweise zwei bis vier radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthalten. Beispielhaft seien genannt: Divinylbenzol, Divinylnitrobenzol, Trivinylbenzol, Divinylnaphthalin, Trivinyl-naphthalin, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Allylmethacrylat oder Methylen-N,N'-bisacrylamid. Divinylbenzol ist bevorzugt. Der Anteil an im Saatpolymer einpolymerisierten Verbindungen, insbesondere Divinylbenzol, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-%.

Die Teilchengröße des Saatpolymerisates beträgt 5 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 400 µm, besonders bevorzugt 100 bis 300 µm. Die Form der Teilchengrößenverteilungskurve muss der des gewünschten Kationenaustauschers entsprechen. Zur Herstellung eines engverteilten bzw. monodispersen Ionenaustauschers wird demnach ein engverteiltes bzw. monodisperses Saatpolymerisat verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein monodisperses Saatpolymerisat eingesetzt. Monodispers im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Quotient aus dem 90 %-Wert und dem 10 %-Wert der Volumenverteilungsfunktion weniger als 2, bevorzugt weniger als 1,5, besonders bevorzugt weniger als 1,25 beträgt.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Saatpolymerisat mikroverkapselt.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 5 -

Für die Mikroverkapselung kommen alle für diesen Einsatzzweck bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe. Als natürliches Polyamid ist Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat oder Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine und synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Herstellung von kugelförmigen Polymerisaten, als Saatpolymerisat geeignet sind wird beispielsweise in EP-0 046 535 B1 eingehend beschrieben. Die Mikroverkapselung mit gelatinehaltigem Komplexkoazervat ist bevorzugt.

Das Saatpolymerisat wird in einer wässrigen Phase suspendiert, wobei das Verhältnis von Polymerisat und Wasser zwischen 2 : 1 und 1 : 20 liegen kann. Bevorzugt wird 1 : 2 bis 1 : 10. Die Anwendung eines Hilfsmittels, beispielsweise eines Tensides oder eines Schutzkolloides ist nicht notwendig. Das Suspendieren kann beispielsweise mit Hilfe eines normalen Rührers erfolgen, wobei niedrige bis mittlere Scherkräfte angewendet werden. Bei Laborreaktoren mit 4 l-Volumen werden beispielsweise 80 bis 300 rpm (Umdrehungen pro Minute) angewandt.

Es ist auch möglich das Saatpolymerisat nach der Verfahrensweise der Suspensionspolymerisation herzustellen und die dabei erhaltene Suspension ohne weitere Aufarbeitung für das erfindungsgemäße Verfahren zu nutzen.

Zu dem suspendierten Saatpolymerisat wird ein aktiviertes Monomergemisch aus Vinylaromat, Divinylbenzol und Methacrylat zugesetzt, wobei das Monomergemisch in das Saatpolymerisat einquillt. "Aktiviert" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Monomergemisch einen Radikalstarter enthält. Die Zugabe des Monomergemisches kann sowohl bei einer niedrigen Temperatur, bei

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 6 -

spielsweise bei Raumtemperatur als auch bei einer erhöhten Temperatur, bei der der verwendete Radikalstarter aktiv ist, erfolgen. Die Zugabegeschwindigkeit ist bei niedriger Temperatur unkritisch. Bei erhöhter Temperatur wird das Monomergemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden zudosiert. Es ist möglich die Zugabegeschwindigkeit und/oder die Zusammensetzung des Monomergemisches während der Zugabe zu variieren.

Vinylaromat bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine radikalisch polymerisierbare aromatische Verbindung. Beispielfhaft seien genannt Styrol, Vinyl-naphthalin, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol und Chlorstyrole. Styrol ist bevorzugt.

Der Anteil der Vinylaromaten im Monomergemisch beträgt 71 bis 95,95 Gew.-%, bevorzugt 79,2 bis 92,9 Gew.-%.

Der Anteil an Divinylbenzol im Monomergemisch beträgt 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 14 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch.

Methylacrylat wird in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch eingesetzt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Radikalstarter sind beispielsweise Azoverbindungen, wie beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril) oder Peroxyverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Di-laurylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoctoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan. Es ist natürlich möglich und in vielen Fällen vorteilhaft, Mischungen von verschiedenen Radikalstartern, beispielsweise von Radikalstartern mit unterschiedlicher Zerfallstemperatur einzusetzen. Die Radikalstarter werden im allgemeinen in Mengen von 0.05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% bezogen auf das Monomergemisch angewendet.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 7 -

Das Verhältnis von Saatpolymerisat zum zugesetzten Monomergemisch (seed/feed-Verhältnis) beträgt im allgemeinen 1 : 0,5 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 8, besonders bevorzugt 1 : 1,5 bis 1 : 6. Die zugesetzte Mischung quillt in das Saatpolymerisat ein. Die maximale Menge des als "feed" bezeichneten Monomergemisches, die von der Saat vollständig aufgenommen wird, hängt in erheblichem Maße vom Vernetzergehalt der Saat ab. Bei gegebener Teilchengröße des Saatpolymerisates lässt sich durch das seed/feed-Verhältnis die Teilchengröße des entstehenden Copolymerisates bzw. des Ionenaustauschers einstellen.

Die Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisats zum Copolymerisat erfolgt in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide und gegebenenfalls eines Puffersystems. Als Schutzkolloide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie beispielsweise Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern geeignet. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivat, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose oder Hydroxyethylcellulose. Cellulosederivate sind als Schutzkolloid bevorzugt. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Wasserphase, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der Wasserphase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 13 und 9 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders bevorzugte Puffersysteme im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten Phosphat- oder Boratsalze.

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 8 -

Der wässrigen Phase kann gegebenenfalls ein Inhibitor zugesetzt werden. Als Inhibitoren kommen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen wie beispielsweise Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000, vorzugsweise 10 - 500, besonders bevorzugt 20 - 250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

Das Verhältnis von organischer Phase zur Wasserphase beträgt bei der Polymerisation der gequollenen Saat 1 : 0,6 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6.

Die Temperatur bei der Polymerisation des gequollenen Saatpolymerisates richtet sich nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten Initiators. Sie liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 150°C, vorzugsweise zwischen 60 und 130°C. Die Polymerisation dauert 1 bis einige Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz die Reaktionstemperatur gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Bevorzugt führt man das erfindungsgemäße Verfahren in einer prozessgesteuerten Anlage durch.

Nach der Polymerisation kann das Copolymerisat mit üblichen Methoden beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren isoliert und gegebenenfalls nach ein oder mehreren Wäschen getrocknet und falls gewünscht gesiebt werden.

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 9 -

Die Umsetzung der Copolymerisate zum Kationenaustauscher erfolgt durch Sulfonierung. Geeignete Sulfonierungsmittel sind Schwefelsäure, Schwefeltrioxid und Chlorsulfonsäure. Bevorzugt wird Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90 bis 100 %, besonders bevorzugt von 92 bis 98 %. Die Temperatur bei der Sulfonierung liegt im allgemeinen bei 50 bis 200°C, bevorzugt bei 90 bis 150°C. Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Copolymerisate ohne Zusatz von Quellungsmitteln (wie z.B. Chlorbenzol, Dichlorpropan oder Dichlorethan) sulfoniert werden können und dabei homogene Sulfonierungsprodukte liefern.

Bei der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch gerührt. Dabei können verschiedene Rührertypen, wie Blatt-, Anker-, Gitter- oder Turbinenrührer eingesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Sulfonierung nach dem sogenannten „Semibatchverfahren“. Bei dieser Methode wird das Copolymerisat in die temperierte Schwefelsäure eindosiert. Dabei ist es besonders vorteilhaft, die Dosierung portionsweise durchzuführen.

Nach der Sulfonierung wird das Reaktionsgemisch aus Sulfonierungsprodukt und Restsäure auf Raumtemperatur abgekühlt und zunächst mit Schwefelsäuren abnehmenden Konzentrationen und dann mit Wasser verdünnt.

Falls gewünscht kann der erfindungsgemäß erhältliche Kationenaustauscher in der H-Form zur Reinigung mit entionisiertem Wasser bei Temperaturen von 70 - 145°C, vorzugsweise von 105 - 130°C behandelt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch die monodispersen gelförmigen Kationenaustauscher erhältlich durch

- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
- b) Quellen des Saatpolymerisates in einem aktivierten Monomergemisch,

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 10 -

- c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels

5 mit der Maßgabe, dass das aktive Monomergemisch aus

- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
- 10 iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter

besteht.

15 Für viele Anwendungen ist es günstig, die erfindungsgemäß hergestellten Kationenaustauscher von der sauren Form in die Natrium-Form zu überführen. Diese Umladung erfolgt beispielsweise mit Natronlauge einer Konzentration von 10 - 60 %, vorzugsweise 40 - 50 %.

20 Nach der Umladung können die Kationenaustauscher zur weiteren Reinigung mit entionisiertem Wasser oder wässrigen Salzlösungen, beispielsweise mit Natriumchlorid- oder Natriumsulfatlösungen, behandelt werden. Dabei wurde gefunden, dass die Behandlung bei 70 - 150°C, vorzugsweise 120- 135°C besonders effektiv ist und keine Verringerung der Kapazität des Kationenaustauschers bewirkt.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kationenaustauscher zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität und Reinheit aus. Sie zeigen auch nach längerem Gebrauch und vielfacher Regeneration keine Defekte an den Ionenaustauscherkugeln und kein Ausbluten (Leaching) des Austauschers.

30 Für die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher gibt es aufgrund ihrer hohen Reinheit und des darin begründeten geringen Leachingverhaltens eine Vielzahl unter-

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 11 -

5 schiedlicher Anwendungen. So können sie beispielsweise bei der Trinkwasseraufbereitung, bei der Herstellung von Reinstwasser (notwendig bei der Mikrochip-Herstellung für die Computerindustrie), zur chromatographischen Trennung von Zuckern, insbesondere Glucose und Fructose, oder als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen (wie beispielsweise bei der Bisphenol-A-Herstellung aus Phenol und Aceton) eingesetzt werden. Für die meisten dieser Anwendungen ist erwünscht, dass die Kationenaustauscher die ihnen zugeordneten Aufgaben erfüllen, ohne Verunreinigungen, die von ihrer Herstellung herrühren können oder während des Gebrauchs durch Polymerabbau entstehen, an ihre Umgebung abzugeben. Das
10 Vorhandensein von Verunreinigungen im vom Kationenaustauscher abfließenden Wasser macht sich dadurch bemerkbar, dass die Leitfähigkeit und/oder der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC Gehalt) im Wasser erhöht ist/sind.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch Verfahren zur Mikrochip-Herstellung, zur Bisphenol-A-Synthese, zur Reinstwasserherstellung oder zur Trennung von Zucker, insbesondere von Glucose und Fructose, dadurch gekennzeichnet, dass während dieser Prozesse die erfindungsgemäßen Kationenaustauscher eingesetzt werden.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 12 -

Beispiele**Untersuchungsmethoden:****Bestimmung der Stabilität von Kationenaustauschern durch Alkalisturz.**

5

In 50 ml 45 gew.-%ige Natronlauge werden bei Raumtemperatur 2 ml sulfoniertes Copolymerisat in der H-Form unter Rühren eingetragen. Man lässt die Suspension über Nacht stehen. Anschließend wird eine repräsentative Probenmenge entnommen. Unter dem Mikroskop werden 100 Perlen betrachtet. Ermittelt wird hiervon die Anzahl perfekter, ungeschädigter Perlen.

10

Bestimmung der Leitfähigkeit im Eluat von Kationenaustauschern

15

In eine auf 70°C temperierte Glassäule mit 60 cm Länge und 2 cm Durchmesser werden 100 ml nutschfeuchter Kationenaustauscher in der H-Form eingefüllt. Durch die Säule werden von oben nach unten 480 ml entionisiertes Wasser mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 20 ml/h (0, 2 Bettvolumen pro Stunde) geleitet. Die Leitfähigkeit der unten aus der Säule austretenden Flüssigkeit werden nach 200 ml Durchfluss (entsprechend 2 Bettvolumina) und nach 400 ml Durchfluss (entsprechend 4 Bettvolumina) ermittelt und in μS pro cm gemessen.

20

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)**(1a) Herstellung eines Saatpolymerisates**

- 5 In einem 4 l Glasreaktor werden 1.960 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. Hierin werden 630 g einer mikroverkapselten Mischung aus 1,0 Gew.-% Divinylbenzol, 0,6 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Gemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 63 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 97,9 Gew.-% Styrol gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit
- 10 Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Acrylamid/Acrylsäure-Copolymerisat besteht. Die mittlere Teilchengröße beträgt 231 µm. Die Mischung wird mit einer Lösung aus 2,4 g Gelatine, 4 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 100 mg Resorcin in 80 ml entionisiertem Wasser versetzt, langsam gerührt und unter Rühren 10 h bei 75°C polymerisiert. Anschließend wird
- 15 durch Temperaturerhöhung auf 95°C auspolymerisiert. Der Ansatz wird über ein 32 µm-Sieb gewaschen und getrocknet. Man erhält 605 g eines kugelförmigen, mikroverkapselten Perlpolymerisats mit glatter Oberfläche. Die Perlpolymerisate erscheinen optisch transparent; die mittlere Teilchengröße beträgt 220 µm.

20 (1b) Herstellung eines Copolymerisates

- In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 rpm (Umdrehungen pro Minute)
- 25 eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 775,3 g Styrol, 60,0 g Methylacrylat, 85,9 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden
- 30 bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 14 -

überführt und 3 Stunden auf 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1156 g eines kugelförmigen Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 420 µm.

5

(1c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,32 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (1b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1980 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

15

Stabilitätstest / Alkalisturz.	99/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina µS/cm	94/62

(1d) Umladung eines Kationenaustauschers

Zur Umladung des Kationenaustauschers aus der H- in die Natriumform werden 1700 ml sulfoniertes Produkt aus (1c) und 850 ml Edewasser bei Raumtemperatur in einem 4 l-Glasreaktor vorgelegt. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt und in 30 Minuten mit 480 g 45 gew.-%iger, wässriger Natronlauge versetzt. Anschließend wird weitere 15 Minuten bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit entionisiertem Wasser gewaschen. Man erhält 1577 ml Kationenaustauscher in der Na-Form.

25

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)**(2b) Herstellung eines Copolymerisates**

5 In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 upm eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 745,5 g Styrol, 60,0 g Methylacrylat, 115,7 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-

10 Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven überführt und 3 Stunden auf

15 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1186 g eines kugelförmigen, Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 420 µm.

20 (2c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,5 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (2b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird

25 weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1715 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 16 -

Stabilitätstest / Alkalisturz.	98/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina $\mu\text{S}/\text{cm}$	92/64

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

5

(3b) Herstellung eines Copolymerisates

10 In einem 4 l Glasreaktor werden 279,1 g Saatpolymerisat aus (1a) und eine wässrige Lösung aus 1100 g entionisiertem Wasser, 3,6 g Borsäure und 1 g Natriumhydroxid eingefüllt und die Rührgeschwindigkeit auf 220 upm eingestellt. Innerhalb von 30 min wird ein Gemisch aus 772,4 g Styrol, 48,0 g Methylacrylat, 100,8 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig), 3,3 g tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 2,3 g tert.-Butylperoxybenzoat zugesetzt. Das Gemisch wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei der Gasraum mit Stickstoff gespült wird. Danach wird eine Lösung

15 von 2,4 g Methylhydroxyethylcellulose in 120g entionisiertem Wasser zugesetzt. Der Ansatz wird nun auf 63°C aufgeheizt und 11 Stunden bei dieser Temperatur belassen, anschließend wird der Ansatz in einen Autoklaven überführt und 3 Stunden auf 130°C erwärmt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen gründlich über ein 40 μm -Sieb mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann 18 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 1186 g eines kugelförmigen, Copolymerisats mit einer Teilchengröße von 420 μm .

20

(3c) Herstellung eines Kationenaustauschers

25 In einem 2 l Vierhalskolben werden 1800 ml 97,5 gew.-%ige Schwefelsäure vorgelegt und auf 100°C erhitzt. In 4 Stunden werden in 10 Portionen - insgesamt 400 g trockenes Copolymerisat aus (3b), unter Rühren eingetragen. Anschließend wird

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 17 -

weitere 4 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension in eine Glassäule überführt. Schwefelsäuren abnehmender Konzentrationen, beginnend mit 90 Gew.-%, zuletzt reines Wasser werden von oben über die Säule filtriert. Man erhält 1815 ml Kationenaustauscher in der H-Form.

5

Stabilitätstest / Alkalisturz.	98/100
Anzahl perfekter Kugeln	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina µS/cm	95/54

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

a) Herstellung eines Saatpolymerisates

10

In einem 4 l Glasreaktor wird eine Vorlage aus 1989,6 g entionisiertem Wasser, 1,9 g Methylhydroxyethylcellulose und 8,5 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat vorgelegt. In die bei 300 Upm (Umdrehungen pro Minute) gerührte Vorlage wird bei Raumtemperatur binnen 30 min. ein Gemisch aus 712,8 g Styrol, 37,2 g Divinylbenzol (80,6 gew.-%ig) und 5,55 g Dibenzoylperoxid (75 gew.-%ig) dosiert. Es wird 6 Stunden bei 66°C polymerisiert, wobei während 15 min. der Aufheizzeit der Gasraum mit Stickstoff gespült wird, und anschließend bei 95°C auspolymerisiert, dann abgekühlt.

15

20

b) Herstellung eines Copolymerisates

In die mit 220 Upm gerührte Saatvorlage a) wird bei Raumtemperatur innerhalb 30 min. ein Monomergemisch bestehend aus 511,4 g Styrol, 163,6 g Divinylbenzol (55 gew.-%ig), 75,0 g Methylacrylat und 6,0 g Dibenzoylperoxid (75 gew.-%ig) eindosiert.

25

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 18 -

Nun wird auf 50°C aufgeheizt, wobei während 15 min der Aufheizzeit der Gasraum mit Stickstoff gespült wird, und anschließend 2 h bei 50°C gerührt. Es erfolgt die Zugabe einer Dispergatorlösung, bestehend aus 497,4 g entionisiertem Wasser, 0,48 g Methylhydroxyethylcellulose, 2,13 g Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,25 g Resorcin. Nach einer weiteren Stunde bei 50°C wird 6 Stunden bei 66°C polymerisiert und bei 95°C 4 Stunden auspolymerisiert. Nach Abkühlen wird der Ansatz über ein 315 - µm-Sieb mit entionisiertem Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Die Ausbeute im Zielgrößenbereich von 315-630 µm beträgt 1189,1 g kugelförmigen Copolymerisates.

c) Herstellung eines Kationenaustauschers

In einem 500 mL-Planschiffgefäß werden 91,6 g einer Schwefelsäure mit einem Gehalt von 78 Gew.-% H₂SO₄ vorgelegt. 50 g trockenes Copolymeriat aus 4b werden bei 80°C unter Rühren zugegeben. Anschließend werden 274,8 g Schwefelsäure (100 gew.-%ig) nachgesetzt. Innerhalb 1 Stunde wird auf 110°C aufgeheizt und diese Temperatur für 3 Stunden beibehalten. Dann wird binnen 1 Stunde auf 140°C aufgeheizt und 4 Stunden bei 140°C gerührt. Anschließend wird auf 30°C abgekühlt und die Säure über eine Säule mit Glasfritte abgetrennt. Es wird mit je zwei Bettvolumina frischer Säuren abnehmender Konzentrationen, abschließend mit entionisiertem Wasser über die Säule filtriert. Es werden 220 ml Kationenaustauscher in der H-Form als runde, schwarze Perlen erhalten.

Stabilitätstest / Alkalisturz	98 / 98
Anzahl perfekter Perlen	
Leitfähigkeit im Eluat nach 2 bzw. 4 Bettvolumina	88 / 66
µS / cm	

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 19 -

d) Umladung eines Kationenaustauschers

5 162 ml der Kationenaustauscher – H-Form werden in eine Säule mit Glasfritte überführt. Man läßt 600 g einer NatronlaugeLösung (4 gew.-%ig) zügig hindurchtropfen. Anschließend läßt man erst langsam, dann schneller werdend, entionisiertes Wasser hindurchtropfen. Abschließend wird mit entionisiertem Wasser von unten rückgespült, so dass der Feinanteil klassiert wird. Die Ausbeute an Kationenaustauscher in der Na-Form beträgt 150 ml.

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 20 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von monodispersen gelförmigen Kationenaustauschern mit hoher Stabilität und Reinheit dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5
- a) eine Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase ausbildet,
- b) das Saatpolymerisat in einem aktivierten Monomergemisch quellen lässt,
- 10
- c) das Monomergemisch im Saatpolymerisat polymerisiert und,
- d) das gebildete Copolymerisat durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels funktionalisiert mit der Maßgabe,
- dass das aktivierte Monomergemisch aus
- 15
- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
- iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter
- 20
- besteht.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat eine Teilchengrößenverteilung besitzt, bei der der Quotient aus dem
- 25
- 90 %-Wert und dem 10 %-Wert der Volumenverteilungsfunktion weniger als 2 beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat ein vernetztes Polymerisat mit einem DVB-Anteil von 0,5 bis
- 30
- 6 % ist.

WO 02/062472

PCT/EP02/00612

- 21 -

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Saatpolymerisat mikroverkapselt ist.
5. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Saatpolymerisat zu Monomergemisch 1:0,5 bis 1:12 beträgt.
6. Monodisperse geförmige Kationenaustauscher erhältlich durch
- a) Ausbilden einer Suspension von Saatpolymerisat in einer kontinuierlichen wässrigen Phase,
- b) Quellen des Saatpolymerisates in einem aktivierten Monomergemisch,
- c) Polymerisieren des Monomergemisches im Saatpolymerisat,
- d) Funktionalisieren des gebildeten Copolymerisates durch Sulfonierung in Abwesenheit eines Quellungsmittels
- mit der Maßgabe, dass das aktivierte Monomergemisch aus
- i) 71 – 95,95 Gew.-% Vinylaromat
- ii) 3 – 20 Gew.-% Divinylbenzol
- iii) 1 – 6 Gew.-% Methylacrylat und
- iv) 0,05 bis 1 Gew.-% Radikalstarter
- besteht.
7. Kationenaustauscher gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese durch Umladung von der sauren Form in die Natrium-Form überführt wurden.
8. Verfahren zur Reinigung der Kationenaustauscher in der Natrium-Form gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese mit entionisiertem Wasser oder wässrigen Salzlösungen behandelt werden.

WO 02/062472

PCT/EP02/00642

- 22 -

9. Verwendung der Kationenaustauscher gemäß der Ansprüche 6 bis 8 zur
Trinkwasseraufbereitung zur Herstellung von Reinstwasser, zur chromato-
graphischen Trennung von Zuckern oder als Katalysatoren für chemische
5 Reaktionen.
10. Verfahren zur Mikrochip-Herstellung, zur Bisphenol-A-Herstellung oder zur
Zuckertrennung, dadurch gekennzeichnet, dass während dieser Prozesse
Kationenaustauscher gemäß der Ansprüche 6 bis 8 eingesetzt werden.
- 10

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/00612
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J39/20 C08F257/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 101 943 A (DOW CHEMICAL CO) 7 March 1984 (1984-03-07) cited in the application examples 1,3,7,9,13	1-10
A	FR 2 005 711 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12 December 1969 (1969-12-12) example 7	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *d* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 May 2002		Date of mailing of the international search report 28/05/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rouault, Y

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International Application No. PCT/EP 02/00612	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0101943 A	07-03-1984	AU 567296 B2	19-11-1987	
		AU 1744283 A	09-02-1984	
		BR 8304137 A	13-03-1984	
		CA 1207950 A1	15-07-1986	
		DE 3381844 D1	04-10-1990	
		EP 0101943 A2	07-03-1984	
		ES 524651 D0	01-06-1985	
		ES 8602068 A1	01-03-1986	
		JP 1771457 C	30-06-1993	
		JP 59098117 A	06-06-1984	
		JP 62011005 B	10-03-1987	
		SG 98290 G	14-02-1991	
		US 5068255 A	26-11-1991	
		US 4564644 A	14-01-1986	
		ZA 8305529 A	27-03-1985	
		FR 2005711 A	12-12-1969	DE 1917090 A1
FR 2005711 A5	12-12-1969			
GB 1255237 A	01-12-1971			
NL 6905307 A ,B	08-10-1969			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Inte alles Aktenzeichen PC 1/1' 02/00612
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J39/20 C08F257/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B01J C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^{a)}	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in der Bezeichnung kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP 0 101 943 A (DOW CHEMICAL CO) 7. März 1984 (1984-03-07) In der Anmeldung erwähnt Beispiele 1, 3, 7, 9, 13	1-10
A	FR 2 005 711 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 12. Dezember 1969 (1969-12-12) Beispiel 7	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>^{a)} Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in der Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefallen)</p> <p>* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Beratung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* "I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Grundlage betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Grundlage betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. Mai 2002		Ausstellungsdatum des internationalen Rechercheberichts 28/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Parislaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT			
Angaben zu Veröffentlichung		die zur selben Patentfamilie gehören	
		Info des Aktenzeichens PC 1/EP 02/00612	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0101943 A	07-03-1984	AU 567296 B2	19-11-1987
		AU 1744283 A	09-02-1984
		BR 8304137 A	13-03-1984
		CA 1207950 A1	15-07-1986
		DE 3381844 D1	04-10-1990
		EP 0101943 A2	07-03-1984
		ES 524651 D0	01-06-1985
		ES 8602068 A1	01-03-1986
		JP 1771457 C	30-06-1993
		JP 59098117 A	06-06-1984
		JP 62011005 B	10-03-1987
		SG 98290 G	14-02-1991
		US 5068255 A	26-11-1991
		US 4564644 A	14-01-1986
		ZA 8305529 A	27-03-1985
FR 2005711 A	12-12-1969	DE 1917090 A1	06-11-1969
		FR 2005711 A5	12-12-1969
		GB 1255237 A	01-12-1971
		NL 6905307 A ,B	08-10-1969

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 8/36	C 0 2 F 1/42	B
C 0 8 F 257/02	C 0 8 F 8/36	
// C 0 8 L 51:00	C 0 8 F 257/02	
	C 0 8 L 51:00	

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 ヴォルフガング ポズン

ドイツ連邦共和国 ケルン ロゲンドルフシュトラッセ 5 5

(72) 発明者 ウルリヒ シュネッグ

ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ニーチェシュトラッセ 8

(72) 発明者 ラインホルト クリッパー

ドイツ連邦共和国 ケルン ガイレンキルヒャー シュトラッセ 2 9

(72) 発明者 クラウディア シュミット

ドイツ連邦共和国 ライヒリンゲン フリーダーヴェーク 1 2

F ターム (参考) 4D025 AA03 AB02 BA08

4F071 AA22 AA22X AA33X AA77 AA78 AB23 AD07 FA01 FA05 FB01
FC12 FC13 FD04

4G069 AA02 AA08 AA09 BA24A BA24B BA38 BD08A BD08B BE02A BE02B
BE37A BE37B CB25 EA04X FA01 FB27 FC08

4J026 AA17 AA18 AC31 BA05 BA07 BA27 BB04 CA10 DA03 DA05
DA07 DA15 DB03 DB07 DB08 DB15 DB23 DB24 EA09 EA10
FA02 FA07 FA09 GA02 GA06 GA08

4J100 BA56H EA03 HA61 HB39 HB52 HG12 JA16