

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03824361. X

[51] Int. Cl.

C08F 8/36 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

B01J 39/20 (2006.01)

B01J 41/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349927C

[22] 申请日 2003.8.2 [21] 申请号 03824361. X

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 16 [33] DE [31] 10237601. 8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/008600 2003. 8. 2

[87] 国际公布 WO2004/022611 德 2004. 3. 18

[85] 进入国家阶段日期 2005. 4. 18

[73] 专利权人 兰爱克谢斯德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 W·珀德斯曾 R·克里珀

D·彻伊斯肖夫

[56] 参考文献

WO02/062472A 2002. 8. 15

CN1321545A 2001. 11. 14

DE10061544A 2002. 6. 13

审查员 白玉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 李连涛

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

生产单分散凝胶型离子交换剂的方法

[57] 摘要

本发明涉及生产具有 5 – 500 μ m 的颗粒尺寸的单分散凝胶型离子交换剂的方法。所说的交换剂按以下获得：a) 在不含水的溶剂存在的条件下通过单烯键不饱和化合物的自由基引发的聚合生产具有 0.5 – 20 μ m 颗粒尺寸的非交联单分散晶种聚合物，b) 添加作为所说晶种聚合物的进料的含苯乙烯活性单体混合物，之后该单体混合物溶胀入晶种并且产物在高温下聚合，任选的步骤涉及重复一次或几次添加单体混合物，溶胀过程和聚合，在最后的添加中单体混合物包含 2 – 50 重量% 的交联剂和 c) 或者使用磺化剂官能化该聚合物成阳离子交换剂，或者通过氨基甲基化合随后的水解，或氯甲基化合随后的氨基化成阴离子交换剂。

1. 生产具有 5-500 μm 的颗粒尺寸的单分散凝胶型离子交换剂的方法, 特征在于

a) 在不含水的溶剂存在的条件下通过单烯键不饱和化合物的自由基引发的聚合生产, 具有 0.5-20 μm 颗粒尺寸的, 非交联单分散晶种聚合物,

b) 活化的含苯乙烯的单体混合物作为进料添加到这种晶种聚合物中, 该单体混合物能够渗入和溶胀晶种, 并且混合物在升温下聚合, 任选地, 单体混合物的添加, 渗入和溶胀, 和聚合步骤重复一次或多次, 并且在最后的添加中, 单体混合物包含 2-50 重量%的交联剂, 和

c) 产生的聚合物通过官能化转化成离子交换剂。

2. 权利要求 1 中的方法, 特征在于通过方法的步骤 c) 中的磺化生产阳离子交换剂。

3. 权利要求 1 的方法, 特征在于通过方法的步骤 c) 中的氨基甲基化和随后的水解生产阴离子交换剂。

4. 通过以下获得的具有 5-500 μm 颗粒尺寸的单分散离子交换剂凝胶

a) 在不含水的溶剂存在的条件下通过自由基引发的单烯键不饱和化合物的聚合生产具有 0.5-20 μm 颗粒尺寸的非交联单分散晶种聚合物,

b) 添加作为进料的活性含苯乙烯的单体混合物到该晶种聚合物中, 单体混合物能够渗入并溶胀该晶种, 和在升温下聚合混合物, 任选地一次或多次重复单体混合物的添加, 渗入和溶胀, 和聚合步骤, 在最后添加中, 单体混合物包含 2-50 重量%的交联剂, 和

c) 通过磺化剂官能化以产生阳离子交换剂或通过酰胺甲基化和随后的水解或通过氯甲基化和随后的氨基化以产生阴离子交换剂。

生产单分散凝胶型离子交换剂的方法

本发明涉及生产具有 5-500 μm 的颗粒尺寸的单分散凝胶型离子交换剂的方法。

离子交换剂通常通过交联的苯乙烯珠状聚合物的官能化获得。例如，为了生产阳离子交换剂，通过聚合物骨架的芳族单元与磺化剂，例如硫酸的反应产生共价结合的磺酸基团。阴离子交换剂包含共价结合的氨基基团或铵基团并且这些可以通过例如氯甲基化和随后的氨基化生产。

最近，越来越重视具有尽可能均一颗粒尺寸（在下文中术语称作“单分散”）的离子交换剂，因为由单分散离子交换剂形成的交换床的更有利的流体动力学特性在许多应用中可以取得成本优势。单分散离子交换剂可以通过官能化单分散珠状聚合物获得。

生产单分散珠状聚合物的一种方法已知为晶种/进料方法（seed/feed Verfahren），其后单分散珠状聚合物（“晶种”）在单体中溶胀，之后其被聚合。例如，在 EP 0 098 130 B1，和 EP 0 101 943 B1 中描述了这些晶种/进料方法。

EP-A 826 704 揭示了晶种/进料方法，其中使用微囊包封的交联散珠状聚合物作为晶种。

通过晶种/进料技术生产单分散离子交换剂的已知方法的一个问题是提供单分散晶种。经常使用的方法是具有常规，即宽的颗粒尺寸分布的珠状聚合物的分级。这种方法的缺点是随着单分散度增加，希望的目标级分的产率在筛分过程中显著下降了。

单分散珠状聚合物可以以受控的方式通过喷雾技术生产。例如，EP 0 046 535 B1 和 EP 0 051 210 B2 描述了适合于离子交换剂的喷雾方法。这些喷雾方法的常见特征是它们非常高的工程成本。喷雾方法通常产生了具有 500-1200 μm 颗粒尺寸的离子交换剂。不能生产具有更小颗粒尺寸的离子交换剂，或仅仅可以以显著高的成本生产。

EP 0 448 391 B1 揭示了生产具有 1-50 μm 均匀颗粒尺寸的聚合物颗粒的方法。在该方法中使用的晶种包括乳液聚合物，其颗粒尺寸优选是 0.05-5 μm 。

US 6 239 224 B1 描述了生产可扩展的具有至少 $200\ \mu\text{m}$ 颗粒尺寸的聚苯乙烯珠子的晶种/进料方法。

EP 0 288 006 B1 揭示了具有 $1\text{-}30\ \mu\text{m}$ 颗粒尺寸 of 交联单分散珠状聚合物。这些珠状聚合物通过晶种/进料方法获得，其中使用交联晶种颗粒。

尽管以前已经分别描述了制备单分散珠状聚合物和单分散离子交换剂的大量方法，但目前还没有任何可行的受控生产具有 $5\text{-}500\ \mu\text{m}$ 颗粒尺寸的单分散离子交换剂的方法。

本发明提供了具有 $5\text{-}500\ \mu\text{m}$ 颗粒尺寸的单分散离子交换剂凝胶的方法，特征在于

a) 在不含水的溶剂存在的条件下通过单烯键不饱和化合物的自由基引发的聚合生产具有 $0.5\text{-}20\ \mu\text{m}$ 颗粒尺寸的非交联单分散晶种聚合物，

b) 活化的含苯乙烯的单体混合物作为进料添加到这种晶种聚合物中，该单体混合物能够渗入和溶胀晶种，并且混合物在升温下聚合，任选地，单体混合物的添加，渗入和溶胀，和聚合步骤重复一次或多次，并且在最后的添加中单体混合物包含 $2\text{-}50$ 重量%的交联剂，和

c) 产生的聚合物通过官能化转化成离子交换剂。

本发明的离子交换剂的颗粒尺寸是 $5\text{-}500\ \mu\text{m}$ ，优选 $10\text{-}400\ \mu\text{m}$ ，特别优选 $20\text{-}300\ \mu\text{m}$ 。常规方法，例如筛析或镜象分析，对于测定平均颗粒尺寸和颗粒尺寸分布是合适的。体积分布的 90% 值 ($\bar{D}(90)$) 与 10% 值 ($\bar{D}(10)$) 的比率作为本发明离子交换剂颗粒尺寸分布宽度的测定。 90% 值 ($\bar{D}(90)$) 给出了大于 90% 的颗粒直径的直径。相应地， 10% 的颗粒具有小于 10% 值 ($\bar{D}(10)$) 直径的直径。为了本发明的目的，单分散颗粒尺寸分布意思是 $\bar{D}(90) / \bar{D}(10) \leq 1.5$ ，优选 $\bar{D}(90) / \bar{D}(10) \leq 1.25$ 。

为了在方法的步骤 a) 中制备非交联晶种聚合物，使用单烯键不饱和化合物，但不使用多烯键不饱和化合物或交联剂。

为了本发明的目的，单烯键不饱和化合物是：苯乙烯，乙烯基甲苯， α -甲基苯乙烯，氯苯乙烯，丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸异丙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸己酯，丙烯酸 2-乙基己基酯，

甲基丙烯酸乙基己基酯，甲基丙烯酸癸基酯，甲基丙烯酸十二烷基酯，丙烯酸硬脂基甲基酯，或异冰片基甲基丙烯酸酯。优选使用苯乙烯，丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯。不同的单烯键不饱和化合物的混合物也具有良好的合适性。

在制备非交联晶种聚合物中，以上提到的单烯键不饱和化合物在不含水的溶剂存在的条件下使用引发剂聚合。

在本发明中合适的不含水的溶剂是：二噁烷，丙酮，乙腈，二甲基甲酰胺或醇。优选醇，特别是甲醇，乙醇，正-丙醇，异丙醇，正-丁醇，和叔-丁醇。不同溶剂的混合物也具有良好的合适性，特别是不同醇的混合物。如合适，醇也可以包含最高 50 重量%的水，优选最高 25 重量%的水。如果使用溶剂混合物，也可以以最高 50 重量%的比例相伴使用非极性溶剂，特别是烃，例如己烷，庚烷和甲苯。

单烯键不饱和化合物与溶剂的比率是 1: 2-1: 30，优选 1: 3-1: 15。

晶种聚合物优选在溶解于溶剂中的高分子量分散剂存在的条件下制备。

合适的高分子量分散剂是天然的和合成的大分子化合物。例子是纤维素衍生物，例如甲基纤维素，乙基纤维素，羧基丙基纤维素，聚乙酸乙烯基酯，部分水解的聚乙酸乙烯基酯，聚乙烯基吡咯烷酮，乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯基酯的共聚物，和苯乙烯与马来酸酐的共聚物。在本发明中优选聚乙烯基吡咯烷酮。高分子量分散剂的含量是 0.1-20 重量%，优选 0.2-10 重量%，基于溶剂。

除了分散剂，也可以使用离子和非离子表面活性剂。合适的表面活性剂的例子是磺基丁二酸的钠盐，甲基三辛基铵氯化物，或乙氧基化的壬基酚。优选具有 4-20 个环氧乙烷单元的乙氧基化的壬基酚。可以使用的表面活性剂的量是基于溶剂的 0.1-2 重量%。

为了制备晶种聚合物合适的引发剂是当增加温度时形成自由基的化合物。可以提到的例子是：过氧化物，例如二苯甲酰过氧化物，二月桂酰过氧化物，双（对-氯苯甲酰）过氧化物，二环己基过氧二碳酸酯，或叔-戊基过氧-2-乙基己烷，和偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮双（异丁腈）或 2,2'-偶氮双（2-甲基异丁腈）。如果溶剂包含一定比例的水，则合适的引发剂也是过二硫酸钠或过二硫酸钾。

脂族过氧酯也具有良好的合适性。这些的例子是叔-丁基过氧乙酸酯，叔-丁基过氧异丁酸酯，叔-丁基过氧新戊酸酯，叔-丁基过氧辛酸酯，叔-丁基 2-乙基过氧己酸酯 (hexanonate)，叔-丁基过氧新癸酸酯，叔-戊基过氧新戊酸酯，叔-戊基过氧辛酸酯，叔-戊基 2-乙基过氧己酸酯，叔-戊基过氧新癸酸酯，2,5-双(2-乙基己酰基过氧)-2,5-二甲基己烷，2,5-二新戊酰基-2,5-二甲基己烷，2,5-双(2-新癸酰基过氧)-2,5-二甲基己烷，二-叔-丁基过氧壬二酸酯，或二-叔-戊基过氧壬二酸酯。

通常使用的引发剂的量是 0.05-6.0 重量%，优选 0.2-4.0 重量%，基于单烯键不饱和化合物。

可以使用溶解在溶剂中的阻聚剂 (Inhibitor)。合适的阻聚剂的例子是酚化合物，例如氢醌，氢醌一甲基醚，间苯二酚，邻苯二酚，叔-丁基邻苯二酚，酚与醛的缩合物。其它的有机阻聚剂是含氮化合物，例如二乙基羟基胺和异丙基羟基胺。优选间苯二酚作为阻聚剂。阻聚剂的浓度是 0.01-5 重量%，优选 0.1-2 重量%，基于单烯键不饱和化合物。

聚合温度取决于引发剂的分解温度，也取决于溶剂的沸点，通常在 50-150℃ 的范围，优选 60-120℃。伴随框式搅拌器的连续搅拌在溶剂的沸点聚合是有利的。使用低的搅拌速度。例如，在 4-升实验室反应器中框式搅拌器的搅拌速度是 50-250rpm，优选 100-150 rpm (rpm = 转/分钟)。

聚合时间通常是两小时或更长，例如 2-30 小时。

在本发明方法的步骤 a) 中产生的晶种聚合物是高度单分散的并具有 0.5-20 μm ，优选 2-15 μm 的颗粒尺寸。特别地，在本发明工作的上下文中已经发现颗粒尺寸可以通过溶剂的选择被影响。因此，更高级醇，例如正-丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇和叔-丁醇产生的颗粒尺寸比甲醇的大。颗粒尺寸可以通过溶剂中一定比例的水或己烷转移到较低的值。甲苯的添加增加了颗粒尺寸。

晶种聚合物可以通过常规方法，例如沉淀，离心或过滤分离。用醇和/或水洗涤以除去分散剂，并干燥。

在方法的步骤 b) 中，晶种聚合物与作为进料的活化的含苯乙烯的单体混合物混合。在本文中，含苯乙烯意思是混合物包含 50-99.9

重量%，优选 80-99.9 重量%的苯乙烯。混合物的其它组分是共聚单体，交联剂和用于活化过程的引发剂。

合适的共聚单体是可与苯乙烯共聚的化合物，例如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸羟基乙基酯或丙烯腈。

交联剂是分子中具有两个或多个可聚合的烯键不饱和双键的化合物。例如，可以提到的是二乙烯基苯，甲基丙烯酸烯丙基酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸丁二醇酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，丁二醇二乙烯基醚和辛二烯。优选二乙烯基苯。使用的二乙烯基苯可以具有商购质量，其包含二乙烯基苯的异构体和乙基乙烯基苯。

对于方法的步骤 b) 可以使用的引发剂是在方法的步骤 a) 中描述的自由基发生剂。通常使用的引发剂的量是 0.1-4.0 重量%，优选 0.5-2.5 重量%，基于单体混合物。当然，也可以使用以上提到的自由基发生剂的混合物，例子是具有不同分解温度的引发剂的混合物。

晶种聚合物与单体混合物的重量比是 1: 1-1: 1000，优选 1: 2-1: 100，特别优选 1: 3-1: 30。

单体混合物到晶种聚合物通常的添加模式是单体混合物的含水乳液被添加到晶种聚合物的含水分散体中。具有良好合适性的材料是具有 1-10 μm 的平均颗粒尺寸的细粒乳液，其可以在定子转子混合器或混合喷嘴的帮助下，使用乳化助剂，例如磺基丁二酸异辛基酯-钠盐制备。

单体混合物可以在低于引发剂的分解温度的温度下，例如在室温下添加。对于包含单体混合物的乳液经过相对长的时间段，例如经过 0.25-3 小时计量加入，同时伴随搅拌是有利的。所有的乳液已经被添加后再持续搅拌直到单体已经完全渗入到晶种颗粒中。这通常持续 0.5-2 小时并可以通过在光学显微镜下检查样品以简单的方式监控。在晶种聚合物悬浮液和单体混合物乳液的制备中使用的水的量在宽限内不是关键的。通常分别使用 10-50%浓度的悬浮液和乳液。

产生的由晶种聚合物，单体混合物和水形成的混合物与至少一种分散剂掺混，这里合适的材料是天然的和合成的水溶性聚合物，例如明胶，淀粉，聚乙烯基醇，聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，或（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸酯的共聚物。其它的具有非常好的合适性的材料是纤维素衍生物，特别是纤维素酯或纤维素

醚，例如羧基甲基纤维素或羟乙基纤维素。分散助剂使用的量通常是 0.05-1%，优选 0.1-0.5%，基于水相。

水相还可以包含缓冲体系，其设定水相的 pH 为 12-13，优选 10-4 的值。具有特别好的合适性的缓冲体系包含磷酸盐，乙酸盐，柠檬酸盐或硼酸盐。

使用溶解在含水相中的阻聚剂可是有利的。可以使用的阻聚剂是无机和有机物质。无机阻聚剂的例子是氮化合物，例如羟基胺，胂，亚硝酸钠和亚硝酸钾。有机阻聚剂的例子是酚化合物，例如氢醌，氢醌一甲基醚，间苯二酚，邻苯二酚，叔-丁基邻苯二酚，酚与醛的缩合物。其它的有机阻聚剂是含氮化合物，例如二乙基羟基胺或异丙基羟基胺。在本发明中优选间苯二酚作为阻聚剂。阻聚剂的浓度是 5-1000 μm ，优选 10-500 μm ，特别优选 20-250 μm ，基于含水相。

已经进入并溶胀晶种颗粒的单体混合物的聚合通过温度增加到引发剂的分解温度诱导，通常 60-130℃。聚合持续两小时或更长，例如 3-10 小时。

在本发明的一种特别实施方案中，在至少一种使用的引发剂是活性的温度下经过 1-6 小时相对长的时间段添加单体混合物。在该步骤中使用的温度通常是 60-130℃，优选 60-95℃。

进料步骤，即添加单体混合物，允许材料的渗入和溶胀，和聚合，可以重复一次或两次或多次，例如 2-10 次。这意味着在先前进料步骤中产生的产物被用作随后进料步骤的晶种聚合物。通过进料步骤重复两次或多次可以最终由具有 0.5-20 μm 颗粒尺寸的单分散晶种聚合物产生具有最高 500 μm 的颗粒尺寸的单分散聚合物。这里放大因子（Vergrößerungsfaktor）由晶种聚合物与单体混合物的重量比计算。这又是 1:1-1:1000，优选 1:2-1:100，特别优选 1:3-1:30。

为了本发明的目的，已经发现在单体混合物中交联剂的含量对于产生的离子交换剂的高单分散性是重要的。如果进料步骤重复两次或多次，交联剂仅用于最后的进料步骤。在最后的进料步骤中交联剂的量是 2-50 重量%，优选 3-20 重量%，在每一种情况下基于添加的活化的含苯乙烯的单体混合物。

聚合过程后，形成的聚合物可以使用通常的方法分离，例如通过过滤或离心，并且如合适在一次或多次洗涤后干燥，并且如需要，筛

分。

可以用已知的方法把方法的步骤 b) 中聚合物转化成方法的步骤 a) 中的离子交换剂。这样，阳离子交换剂通过磺化制备。这里合适的磺化剂是硫酸，三氧化硫和氯磺酸。优选使用硫酸，其浓度是 90-100%，特别优选 96-99%。磺化温度通常是 50-200℃，优选 90-130℃。如需要，在磺化过程中可以使用溶胀剂，例如氯苯，二氯乙烷，二氯丙烷或二氯甲烷。

在磺化过程中搅拌反应混合物。这里可以使用各种类型的搅拌器，例如叶片式，锚式，框式或叶轮式搅拌器。已经发现产生材料径向运动的双叶轮式搅拌器具有特别好的合适性。

磺化后，由磺化产物和剩余的酸构成的反应混合物被冷却到室温并首先用减少浓度的硫酸，之后用水稀释。

如需要，在本发明中获得的 H 形式的阳离子交换剂可以在 70-145℃，优选 105-130℃ 的温度下用去离子水纯化处理。

对于许多应用把阳离子交换剂由酸性形式转化成钠形式是有利的。该转化使用氢氧化钠溶液（其浓度是 10-60%，优选 40-50%）进行。为了本发明的目的，已经发现转化温度是重要的。已经发现在 60-120℃，优选 75-100℃ 的转化温度下，在离子交换剂珠上没有缺陷产生，并且纯度水平特别高。

阴离子交换剂可以，例如，通过本方法的步骤 b) 中的聚合物的酰胺烷基化和随后的水解获得。具有特别好的合适性的酰胺烷基化剂是 N-羟基甲基邻苯二甲酰亚胺和双（苯二甲酰亚氨基甲基）醚。

该反应产生了氨基甲基化的交联聚苯乙烯珠状聚合物，其是弱碱性的阴离子交换剂。

这些弱碱性的阴离子交换剂可以根据洛伊卡特/沃勒克反应（Leuckart/Wallach 反应）通过与甲酸/甲醛反应转化成具有适中碱性的阴离子交换剂，或通过与烷基卤化物，例如氯代甲烷或乙基氯化物的季铵化作用转化成强碱性的阴离子交换剂。

阴离子交换剂也可以通过本方法步骤 b) 的聚合物的卤代烷基化和随后的氨基化制备。优选的卤代烷基化剂是氯甲基甲基醚。弱碱性的阴离子交换剂可以由卤代烷基化的聚合物通过与仲胺，例如二甲基胺的反应获得。相应地，卤代烷基化的聚合物与叔胺，例如三甲基胺，

二甲基异丙基胺或二甲基氨基乙醇的反应产生了强碱性的阴离子交换剂。

由本发明的聚合物简单制备螯合树脂也是可以的。例如，卤代烷基化的聚合物与亚氯二乙酸反应产生亚氯二乙酸类型的螯合树脂。

通过本发明的方法获得的离子交换剂特征是高单分散性，特别高的稳定性和纯度。

适当的官能化产生了本发明的具有 5-500 μm 颗粒尺寸的单分散阳离子交换剂凝胶或单分散阴离子交换剂凝胶。

本发明因此提供了通过以下可获得的具有 5-500 μm 颗粒尺寸的单分散阴离子交换剂凝胶或单分散阳离子交换剂凝胶

a)在不含水的溶剂存在的条件下通过自由基引发的单烯键不饱和化合物的聚合生产具有 0.5-20 μm 颗粒尺寸的非交联单分散晶种聚合物，

b)添加作为进料的活性含苯乙烯的单体混合物到该晶种聚合物中，允许单体混合物渗入并溶胀该晶种，和在升温下聚合，如合适一次或多次重复单体混合物的添加步骤，渗入和溶胀，和聚合，其中，在最后添加中单体混合物包含 2-50 重量%的交联剂，和

c)通过磺化剂官能化以产生阳离子交换剂或通过酰胺甲基化和随后的水解或通过氯甲基化和随后的氨基化以产生阴离子交换剂。

在本发明中制备的阴离子交换剂用于

-从水溶液或有机溶液中或从它们的蒸汽中除去阴离子，

-从冷凝物中除去阴离子，

-从水溶液或有机溶液中或从它们的蒸汽中除去色料粒子，

-葡萄糖溶液，乳清 (Molken)，稀含明胶溶液，果汁，发酵前的果汁产品和糖，优选单糖或二糖，特别是蔗糖，甜菜糖溶液，果糖溶液的脱色和软化，例如在制糖业，乳制品，淀粉工业，和制药工业中，

-从水溶液中除去有机组分，例如从表面水除去腐殖酸。

本发明的阴离子交换剂还可以用于化工业和电子业中的水的纯化和处理，特别是用于生产非常高的纯度的水。

本发明的阴离子交换剂还可以与凝胶和/或大孔类型的阳离子交换剂混合用于水溶液和/或冷凝物的完全软化，特别在制糖业中。

对于在本发明中制备的阳离子交换剂有多种不同的应用。例如，

它们也可以用于例如处理饮用水，生产非常高的纯度的水（对于计算机业在生产微芯片中需要），色谱分离葡萄糖和果糖，和作为各种化学反应的催化剂（例如在由苯酚和丙酮制备双酚 A 中）。对于这些应用的大多数，阳离子交换剂执行它们被希望的任务而未释放杂质到它们的环境中是理想的，这些杂质可能衍生自它们的生产或通过使用过程中的聚合物降解产生。在从阳离子交换剂流出的水中杂质的存在可通过水的电导率和/或其有机碳含量（TOC 含量）的增加辨别。

本发明的阳离子交换剂对于水的完全软化也具有极好的合适性。即使在软化设备延长操作时间后仍未观察到电导率增加。尽管对于本发明的阳离子交换剂结构-特性关联性未详细知晓，但很可能有利的浸出性归因于特别的网络结构。

本发明因此提供了本发明的阳离子交换剂的应用

- 从水溶液或有机溶液和冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物中除去阳离子，色料粒子，或有机成分，

- 在中性交换方法中软化水溶液或有机溶液和冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物，

- 纯化和处理化工业，电子工业中和发电厂的水，

- 水溶液和/或冷凝物的完全软化(Vollentsalzung)，特征在于这些材料与凝胶和/或大孔类型的阴离子交换剂混合使用，

- 乳清，稀含明胶溶液，果汁，发酵前的果汁产品（Fruchtmosten）和糖的水溶液的脱色和软化。

本发明因此也提供了

- 水溶液和/或冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物的完全软化的方法，特征在于本发明的单分散阳离子交换剂与凝胶和/或大孔类型的多相分散或单分散阴离子交换剂结合使用，

- 本发明产生的单分散阳离子交换剂与凝胶类型和/或大孔类型的多相分散或单分散阴离子交换剂结合用于水溶液和/或冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物的完全软化，

- 纯化和处理化工业或电子工业中的水或发电厂的水的方法，特征在于使用本发明的单分散阳离子交换剂，

- 从水或有机溶液和冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物中除去阳离子，色料粒子或有机成分的方法，特征在于使用本发明的单分

散阳离子交换剂，

-软化水溶液或有机溶液和冷凝物，例如过程冷凝物或涡轮冷凝物的中性交换方法，特征在于使用本发明的单分散阳离子交换剂，

-乳清，稀含明胶溶液，果汁，发酵前的果汁产品，和制糖业，淀粉工业或制药工业或乳制品中的糖的水溶液的脱色和软化方法，特征在于使用本发明中产生的单分散阳离子交换剂。

测试方法

通过添加到碱中（durch Alkalisturz）测定阳离子交换剂的稳定性

2ml H 形式的磺化共聚物被加入到 50ml 45 重量%浓度的氢氧化钠溶液中，在室温下伴随搅拌。使悬浮液静止过夜。之后除去代表性的样品量。在显微镜下检查 100 颗珠子。测定这些珠子中完好的，未受损的珠子的数量。

测定氨基甲基化的、交联的聚苯乙烯珠状聚合物中碱性氨基甲基基团的数量

100ml 氨基甲基化的、交联的珠状聚合物在夯实体积计（Stampfvolumeter）中通过水下摇动压紧，之后转移到玻璃柱中。通过树脂在 1 小时 40 分钟内过滤 1000ml 2 重量%浓度的氢氧化钠溶液。之后通过树脂过滤完全软化水直到从树脂中出现并与酚酞混合的 100ml 流出液需要不超过 0.05ml 的 0.1 标准氢氟酸用于滴定。

在玻璃烧杯中 50ml 的树脂与 50ml 完全软化水和 100ml 1N 的氢氟酸混合。在室温下搅拌悬浮液 30 分钟，之后冲洗入交换柱。排出液体。通过树脂在 20 分钟内过滤另外 100ml 1N 的氢氟酸。之后通过树脂过滤 200ml 甲醇。收集和混合所有的洗脱液并用 1N 的氢氧化钠水溶液滴定，使用甲基橙作为指示剂。

通过下面的公式计算 1 升氨基甲基化的交联的聚苯乙烯珠状聚合物中氨基甲基基团的数量：

$$(200-V) \times 20 = \text{每升树脂中氨基甲基基团的 mol.}$$

通过氨基甲基基团测定交联的聚苯乙烯珠状聚合物中芳环的取代

度。

通过以上的方**法**测定在总量树脂中氨基甲基基团的数量。

通过依据分子量划分珠状聚合物的数量计算珠状聚合物的数量中芳环的摩尔数。

180g 珠状聚合物用于生产 568ml 具有 1.38mol 氨基甲基基团的氨基甲基化的交联的聚苯乙烯珠状聚合物。

568ml 氨基甲基化的交联的聚苯乙烯珠状聚合物包含 1.69mol 的芳环。之后每一个芳环包含 $1.38/1.69=0.82$ mol 的氨基甲基基团。

之后在交联的聚苯乙烯珠状聚合物中芳环的取代度是 0.82。

生产后完好的珠子的数量

在显微镜下检查 100 颗珠子。测定开裂的或分裂的珠子的数量。由 100 和受损的珠子的数量的差值计算完好的珠子的数量。

由辊试验测定树脂的稳定性

要测试的珠状聚合物分布于两合成布之间以产生均匀的层厚度。布被放在牢固的水平基材上并在辊装置中经受 20 个循环。循环包括辊的前进和返回。滚动后通过使用各自 100 颗珠子的代表性的样品，在显微镜下计数测定未受损的珠子的数量。

溶胀稳定性试验

25ml 氯化物形式的阴离子交换剂被填充到柱中。4 重量%浓度的氢氧化钠水溶液，完全软化水，6 重量%浓度的氢氟酸，和再次完全软化水依次添加到交换柱中，其中，氢氧化钠溶液和氢氟酸从上面流过树脂，而完全软化水从下面由泵打入通过树脂。通过控制装置以时间循环进行处理。一个循环需要 1 小时。进行 20 个循环。一旦循环结束，从树脂样品中数出 100 颗珠子。测定未被开裂或分裂而受损的完好的珠子的数量。

测定阴离子交换剂中弱和强碱性基团的数量

在 1 小时 40 分钟内在玻璃柱中用 1000ml 2 重量%浓度的氢氧化钠溶液处理 100ml 阴离子交换剂。之后用完全软化水洗涤树脂以除去

过量的氢氧化钠溶液。

NaCl 数量的测定

50ml 游离碱形式并洗涤至中性的交换剂被放入柱中并用 950ml 2.5 重量%浓度的氯化钠水溶液处理。收集洗脱液，用完全软化水定容至 1 升，并用 0.1N 氢氯酸 (=0.1 标准氢氯酸) 滴定 50ml 的该物料。树脂用完全软化水洗涤。

消耗的 0.1N 氢氯酸 ml 数 $\times 4/100$ =NaCl 的 mol 数/升树脂

NaNO₃ 数量的测定

之后通过材料过滤 950ml 2.5 重量%浓度的硝酸钠溶液。洗脱液用完全软化水定容至 1000 ml。取 10 ml 等份的这种材料并通过用硝酸汞溶液滴定测定其氯化物含量。

消耗的 Hg (NO₃) 溶液的 ml 数 $\times$ 因子/17.75= NaNO₃ 的 mol 数/升树脂

HCl 数量的测定

用完全软化水洗涤树脂并冲洗入玻璃烧杯中。用 100ml 1N 氢氯酸处理并使之静止 30 分钟。冲洗全部悬浮液入玻璃交换柱中。通过树脂再过滤 100ml 氢氯酸。用甲醇洗涤树脂。洗脱液用完全软化水定容至 1000ml。用 1N 氢氧化钠溶液滴定 50ml 的该材料。

(20-消耗的 1N 氢氧化钠溶液 ml 数/5=HCl 的 mol 数/升树脂

强碱性基团的数量等于 NaNO₃ 数量和 HCl 数量的总和。

弱碱性基团的数量等于 HCl 数量。

螯合树脂中螯合基团的数量测定-总容量的测定

100ml 要研究的螯合树脂被加入到玻璃柱中并在 1.5 小时内用 3 重量%浓度的氢氯酸溶液洗脱。之后用完全软化水洗涤该材料直到洗脱液呈中性。

50ml 要研究的螯合树脂被加入到玻璃交换柱中并用 0.1 标准氢氧化钠溶液处理。在 250ml 玻璃烧瓶中收集洗脱液并使用甲基橙以 1 标准氢氯酸滴定总量洗脱液。

用 1 标准氢氧化钠溶液处理直到 250ml 洗脱液需要 24.5-25ml 的 1 标准氢氟酸。一旦试验结束，测定钠形式的交换剂的体积。

总容量 (TC) = $8X \cdot 25 - \Sigma V$ - 3mol/升树脂

X=洗脱液馏分的数量

ΣV =在洗脱液的滴定中消耗的 1 标准氢氟酸的总毫升数

实施例

实施例 1

a) 晶种聚合物的制备

2325g 正-丁醇, 75g 甲苯, 180g 聚乙烯基吡咯烷酮 (Luviskol K30) 在 4 升三颈烧瓶中搅拌 20 分钟产生均相溶液, 该三颈烧瓶用 20 l/h 的氮气流冲洗。之后添加 300g 苯乙烯, 3.75g 磺基丁二酸异辛基酯的钠盐和 4.5g 间苯二酚, 同时继续以 150rpm(每分钟转数)搅拌, 混合物被加热到 80℃。由 3g 偶氮二异丁酸和 117g 正-丁醇组成的溶液在温控 40℃下一次添加到混合物中, 该混合物在 80℃下保持 20h。之后反应混合物被冷却到室温, 产生的聚合物通过离心分离并用甲醇洗涤两次和用水洗涤两次。这产生了 950g 具有 20 重量%固体含量的含水分散体。颗粒尺寸是 4.5μm, $\phi(90)/\phi(10)$ 是 1.08。

b1) 第一进料步骤

300g 苯乙烯, 9.24g 75 重量%浓度的二苯甲酰过氧化物, 500g 水, 3.62g 乙氧基化的壬酚 (Arkopal N060), 0.52g 磺基丁二酸异辛基酯的钠盐和 2g 3,3',3'',5,5',5''-六-叔-丁基- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -(1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三基)三-对-甲酚 (Irganox 1330 阻聚剂) 用于以 Ultraturax (3 分钟, 速度 13 500) 在塑料容器中产生细粒乳液 I。

由 2300g 去离子水中的 5g 甲基羟基乙基纤维素和 200g 来自 a) 的含水分散体组成的溶液被加入到 4 升三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶用 20 l/h 的氮气流冲洗。在室温下, 在 3 小时的时间段内通过泵以恒定速率, 伴随搅拌添加细粒乳液 I。之后混合物在室温下再保持 3 小时并之后加热到 80℃保持 9 小时。之后反应混合物冷却到室温, 产生的聚合物通过离心分离并用水洗涤两次, 并在水中分散。这产生了 1500g 具有 20 重量%固体含量的含水分散体。颗粒尺寸是 8.8μm, $\phi(90)/\phi(10)$ 是

1.10.

b2) 第二进料步骤

288g 苯乙烯, 12g 80 重量%浓度的二乙烯基苯, 9.24g 二苯甲酰过氧化物, 500g 水, 3.62g 乙氧基化的壬酚 (Arkopal N060), 0.52g 磺基丁二酸异辛基酯的钠盐和 2g 3,3',3'',5,5',5''-六-叔-丁基- $\alpha, \alpha', \alpha''$ -(1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三基)三-对-甲酚 (Irganox 1330 阻聚剂) 用于以 Ultraturax (3 分钟, 速度 13 500) 在塑料容器中产生细粒乳液 I。

c)

由 2300g 去离子水中的 5g 甲基羟基乙基纤维素和 200g 来自 b1) 的含水分散体组成的溶液被加入到 4 升三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶用 20 l/h 的氮气流冲洗。在室温下, 通过泵在 3 小时的时间段内以恒定速率, 伴随搅拌添加来自 b2) 的细粒乳液。之后混合物在室温下再保持 3 小时并之后加热到 80℃保持 9 小时。之后反应混合物被冷却到室温, 产生的聚合物通过离心分离并用水洗涤三次, 并在 80℃下干燥。这产生了 312g 具有 16 μ m 颗粒尺寸的珠状聚合物, $\phi(90)/\phi(10)$ 是 1.15。

d) 阳离子交换剂的生产

900ml 97.32 重量%浓度的硫酸被用于 2 升四颈烧瓶中的初始添加并被加热至 100℃。来自 c) 的总共 200g 干燥共聚物在 4 小时内伴随搅拌分 10 部分加入, 伴随搅拌。之后混合物在 100℃下再搅拌 4 小时。冷却后, 悬浮液被转移到玻璃柱中。通过柱从上面过滤减少浓度水平的硫酸, 开始用 90 重量%, 最后用纯水。这产生了 1090ml H 形式的阳离子交换剂。颗粒尺寸是 20 μ m, $\phi(90)/\phi(10)$ 是 1.15。

稳定性试验/添加到碱中 (Alkalisturz)	100/100
完好珠子的数量	

实施例 2

a) 晶种聚合物的制备

如实施例 1 a) 制备具有 $4.5\mu\text{m}$ 颗粒尺寸的单分散晶种聚合物。

b1) 第一进料步骤

300g 苯乙烯, 9.24g 75 重量%浓度的二苯甲酰过氧化物, 500g 水, 3.62g 乙氧基化的壬酚 (Arkopal N060), 0.52g 磺基丁二酸异辛基酯的钠盐, 和 2g 3,3',3'',5,5',5''-六-叔-丁基- α,α',α'' -(1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三基)三-对-甲酚 (Irganox 1330 阻聚剂) 用于以 Ultraturax (3 分钟, 速度 13 500) 在塑料容器中产生细粒乳液 I。

由 2300g 去离子水中的 5g 甲基羟基乙基纤维素, 和 200g 来自 a) 的含水分散体组成的溶液被加入到 4 升三颈烧瓶中, 该三颈烧瓶用 20 l/h 的氮气流冲洗。在室温下, 在 3 小时的时间段内通过泵以恒定速率, 伴随搅拌添加细粒乳液 I。之后混合物在室温下再保持 3 小时并之后加热到 80°C 保持 9 小时。之后反应混合物冷却到室温, 产生的聚合物通过离心分离并用水洗涤两次并在水中分散。这产生了 1500g 具有 20 重量%固体含量的含水分散体。颗粒尺寸是 $8.5\mu\text{m}$, $\text{Ø}(90)/\text{Ø}(10)$ 是 1.10。

b2) 第二进料步骤

进行第二进料步骤, 维持第一进料步骤的条件并使用 813.38g 乳液 I 和来自 b1) 的 200g 含水分散体。洗涤和干燥产生的珠状聚合物。这产生了 308g 具有 $15.5\mu\text{m}$ 颗粒尺寸的珠状聚合物。 $\text{Ø}(90)/\text{Ø}(10)$ 是 1.15。

b3) 第三进料步骤

进行第三进料步骤, 维持第二进料步骤的条件并使用 813.38g 乳液 I 和 40g 来自 b2) 的含水分散体。洗涤和干燥产生的珠状聚合物。这产生了 315g 具有 $26\mu\text{m}$ 颗粒尺寸的珠状聚合物。 $\text{Ø}(90)/\text{Ø}(10)$ 是 1.15。

b4) 第四进料步骤

进行第四进料步骤, 维持第三进料步骤的条件并使用 813.38g 乳液 I 和 40g 来自 b3) 的含水分散体。洗涤和干燥产生的珠状聚合物。

这产生了 318g 具有 49 μ m 颗粒尺寸的珠状聚合物。Ø(90)/Ø(10)是 1.18.

b5) 第五进料步骤

进行第五进料步骤, 维持第四进料步骤的条件并使用 813.38g 乳液 II, 该乳液由 270g 苯乙烯, 30g 80 重量%浓度的二乙烯基苯, 9.24g 二苯甲酰过氧化物, 500g 水, 3.62g 乙氧基化的壬酚 (Arkopal N060), 0.52g 磺基丁二酸异辛基酯的钠盐, 和 2g 3,3',3'',5,5',5''-六-叔-丁基- α,α',α'' -(1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三基)三-对-甲酚 (Irganox 1330 阻聚剂) 组成以及来自 b4) 的珠状聚合物。洗涤和干燥产生的珠状聚合物。这产生了 325g 具有 99 μ m 颗粒尺寸的珠状聚合物。Ø(90)/Ø(10)是 1.2.

e) 阳离子交换剂的生产

900ml 98 重量%强度的硫酸在室温下被初始添加到 2 升四颈烧瓶中。在 15min 的时间段内伴随搅拌计量加入 200g 来自 b5) 的干燥共聚物。之后混合物在 3 小时内被加热到 120℃并在 120℃下再搅拌 4 小时。冷却后, 悬浮液被转移到玻璃柱中。通过柱从上面过滤减少浓度水平的硫酸, 开始用 80 重量%, 最后用纯水。这产生了 950ml H 形式的阳离子交换剂。颗粒尺寸是 150 μ m, Ø(90)/Ø(10)是 1.15.

稳定性试验/添加到碱中 完好珠子的数量	100/100
------------------------	---------

实施例 3

弱碱性和强碱性阴离子交换剂的制备

装置:

四颈烧瓶, 水分离器, 温度计, 滴液漏斗, pH 电极, pH 值控制泵, 冷凝器。

3a) N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺

853.6g 1,2-二氯乙烷, 279.2g 邻苯二甲酰亚胺和 201.1 福尔马林 (28.9%重量%浓度的甲醛) 在室温下用作初始添加。混合物被加热

到回流温度。一旦达到该温度，用 pH 控制泵通过 50 重量%浓度的氢氧化钠溶液调整 pH 到 5.5-6。产生混浊溶液后 30 分钟，取样并通过薄层色谱法分析组成。

N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺：95.0%

邻苯二甲酰亚胺：3%

邻苯二甲酸：2%

3b) 双(邻苯二甲酰亚氨基甲基)醚

在分离器中除去反应混合物中存在的所有的的水后，添加 20.5g 硫酸一水合物。一旦结束添加，获得的溶液是清澈的。之后在随后反应中形成的水通过分离器除去。之后，取样并通过薄层色谱法分析组成。

N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺：2.6%

邻苯二甲酰亚胺：5.5%

邻苯二甲酸：1.6%

双(邻苯二甲酰亚氨基甲基)醚：90.3%

3c) N-乙基甲基邻苯二甲酰亚胺

产生的双(邻苯二甲酰亚氨基甲基)醚的悬浮液被控温到 60℃。之后在 5 分钟的时间段内添加 96.9g 乙酸酐。结束添加后，获得的溶液是清澈的。混合物在 60℃下搅拌 15 分钟，之后加热到 80℃并在此温度下搅拌 10 分钟。之后，取样并通过薄层色谱法分析组成。

N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺：2%

邻苯二甲酰亚胺：4.5%

邻苯二甲酸：2%

双(邻苯二甲酰亚氨基甲基)醚：0.2%

N-乙基甲基邻苯二甲酰亚胺：91.3%

3d) N-乙基甲基邻苯二甲酰亚胺与珠状聚合物的缩合

产生的 N-乙基甲基邻苯二甲酰亚胺溶液被冷却到 45-50℃。之后在 30 分钟内加入 180g 来自实施例 2b5 的珠状聚合物。混合物在 45-50℃下搅拌 30 分钟。之后在 1 小时的时间段内加入 71.9g 硫酸一水合物。混合物在 45 分钟内加热到 80℃并在该温度下搅拌 7 小时。冷却后，

珠状聚合物被转移到玻璃烧结的吸滤器中。缩合溶液通过抽吸去除。珠状聚合物用甲醇重复洗涤。之后珠状聚合物被加入到 1820ml 20 重量%浓度的氯化钠水溶液中。加热悬浮液到回流温度并通过蒸馏除去残留的 1,2-二氯乙烷和甲醇。冷却产生的珠状聚合物并之后用水洗涤。

树脂产量: 650ml

3e) 用氨溶液处理邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物

650 ml 邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物和 592g 氨溶液在室温下用作烧瓶中的初始添加并被加热到 90℃, 在该温度下搅拌 4h。

树脂产量: 635ml

组成的元素分析:

碳: 76.1 重量%

氢: 5.1 重量%

氮: 5.0 重量%

氧: 13.8 重量%

3f) 邻苯二甲酰亚胺甲基化的珠状聚合物与氢氧化钠溶液反应制备弱碱性阴离子交换剂的氨基甲基化的珠状聚合物

610ml 来自 3e) 的树脂和 281g 50 重量%浓度的氢氧化钠溶液在室温下用作高压釜中的初始添加并在 2 小时的时间段内加热到 180℃, 伴随着搅拌。混合物在 180℃下搅拌 6 小时。冷却后, 用水洗涤树脂。

树脂产量: 550ml

碳: 81.7 重量%

氢: 8.1 重量%

氮: 7.7 重量%

氧: 2.5 重量%

HCl 数量: 2.43mol/l

取代度: 0.82

稳定性:

初始条件: 全部珠子的 99%

滚动试验后: 全部珠子的 97%

溶胀稳定性后: 全部珠子的 98%

3g) 氨基甲基化的珠状聚合物与氯代甲烷反应(季铵化作用)产生强碱性的阴离子交换剂

320ml 氨基甲基化的珠状聚合物, 538ml 完全软化水, 和 179.7g 50 重量%浓度的氢氧化钠溶液在室温下用作高压釜中的初始添加。之后在高压釜中加入 144g 氯代甲烷。混合物被加热到 40℃并在该温度下搅拌 16 小时。搅拌速度是 400rpm。

冷却后, 在筛子上洗涤树脂直到中性并转移到玻璃柱中。通过材料从上面过滤 2000ml 3 重量%浓度的含水氢氟酸。

树脂产量: 530ml

HCl 数量: 0.08mol/l

NaCl 数量: 1.35mol/l

NaNO₃ 数量: 0.96mol/l

稳定性:

初始条件: 全部珠子的 99%

滚动试验后: 全部珠子的 98%

溶胀稳定性后: 全部珠子的 98%

实施例 4:

具有亚胺二乙酸基团的螯合树脂的生产

500ml 产生自实施例 3f) 中的弱碱性阴离子交换剂悬浮于 800ml 完全软化水中。在 30 分钟内在悬浮液中加入 339.8g 一氯乙酸钠。混合物在室温下再搅拌 30 分钟。之后使用 20 重量%浓度的氢氧化钠溶液将悬浮液设定至 pH 10。之后在 2 小时内加热悬浮液到 80℃。混合物在该温度下再搅拌 10 小时。在此时间内通过添加 20 重量%浓度的氢氧化钠溶液, pH 保持在 10。

冷却后, 过滤掉树脂并用完全软化水洗涤直到不含氯化物。

树脂产量: 928ml

树脂的总容量: 2.53mol/l