(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5503850号
(P5503850)

(45)発行日　平成26年5月28日(2014.5.28)　(24)登録日　平成26年3月20日(2014.3.20)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 8/30	(2006.01)	C08F	8/30	
B01J 45/00	(2006.01)	B01J	45/00	S
C02F 1/42	(2006.01)	C02F	1/42	H
B01J 13/08	(2006.01)	B01J	13/02	F

請求項の数 11　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2008-185223(P2008-185223)
(22)出願日　平成20年7月16日(2008.7.16)
(65)公開番号　特開2009-24171(P2009-24171A)
(43)公開日　平成21年2月5日(2009.2.5)
審査請求日　平成23年6月2日(2011.6.2)
(31)優先権主張番号　102007034733.4
(32)優先日　平成19年7月23日(2007.7.23)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　505422707
ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー
ドイツ・５０５６９・ケルン・ケネディプラッツ・１
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】単分散キレート樹脂を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アミノメチル化ポリマービーズをハロメチル窒素複素環と反応させてキレート交換樹脂を形成させることにより、官能基としてアミノメチル窒素複素環式基を含む単分散キレート樹脂を製造する方法であって、
ハロアルキル化中間体を避けて、フタルイミド法によりそれらを製造し、そして、ハロメチル窒素複素環との反応の際にｐＨを４～９の範囲内に維持することを特徴とする、方法。
【請求項２】
ａ）少なくとも１種のモノビニル芳香族化合物、少なくとも１種のポリビニル芳香族化合物、および１種の重合開始剤または重合開始剤の組合せのモノマーの微小液滴を反応させて、単分散架橋ポリマービーズを得ること、
ｂ）それらの単分散架橋ポリマービーズを、フタルイミド誘導体を用いて、アミドメチル化すること、
ｃ）前記アミドメチル化ポリマービーズを転化させてアミノメチル化ポリマービーズとすること、および
ｄ）前記アミノメチル化ポリマービーズをハロメチル窒素複素環と反応させて、後架橋させることなく、官能基としてアミノメチル窒素複素環式基を含むキレート交換樹脂を形成させることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】

前記モノマーの微小液滴がポロゲンを含み、重合させた後にはマクロポーラス架橋ポリマービーズを形成することを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記モノマーの微小液滴が、複合コアセルベートを用いてマイクロカプセル化されることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
方法工程ａ）が保護コロイドの存在下に実施されることを特徴とする、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
モノビニル芳香族化合物として、モノエチレン性不飽和化合物が使用されることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
方法工程ｂ）において、フタルイミドエーテルが最初に形成されることを特徴とする、請求項２～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
ａ）少なくとも１種のモノビニル芳香族化合物、少なくとも１種のポリビニル芳香族化合物、および１種の重合開始剤または重合開始剤の組合せのモノマーの微小液滴を反応させて、単分散架橋ポリマービーズを得る工程、
ｂ）それらの単分散架橋ポリマービーズを、フタルイミド誘導体を用いて、アミドメチル化する工程、
ｃ）前記アミドメチル化ポリマービーズを転化させてアミノメチル化ポリマービーズとする工程、および
ｄ）前記アミノメチル化ポリマービーズをハロメチル窒素複素環と、４～９の範囲内のｐＨを維持しながら反応させて、後架橋なしで、アニオン交換基としてアミノメチル窒素複素環式基を含むキレート交換樹脂を形成させる工程
により得られる、単分散キレート交換樹脂。
【請求項９】
アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属の水溶液もしくはそれらの蒸気から、アルカリ金属塩化物電気分解の塩性溶液から、塩酸水溶液から、廃水もしくは煙道ガススクラバー、地下水もしくは埋立て廃水から、液状またはガス状炭化水素、天然ガス、天然ガス凝縮液、鉱油から、およびさらには液状もしくはガス状ハロゲン化炭化水素から重金属または貴金属を除去するための、請求項８に記載のキレート交換樹脂の使用。
【請求項１０】
蒸気、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属の水溶液、アルカリ金属塩化物電気分解の塩性溶液、塩酸水溶液、廃水もしくは煙道ガススクラバー、地下水もしくは埋立て廃水、液状もしくはガス状炭化水素、カルボン酸、または液状もしくはガス状のハロゲン化炭化水素から重金属または貴金属を除去する方法であって、
請求項８に記載のキレート交換樹脂を使用することを特徴とする、方法。
【請求項１１】
前記除去される重金属または貴金属が、水銀、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、ウラン、バナジウム、白金族の元素、金または銀であることを特徴とする、請求項１０に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アミノメチル基および／またはアミノメチル窒素複素環式基を含む架橋ポリマービーズに基づく新規な単分散キレート樹脂を製造する方法に関し、これは、重金属に対する高い捕捉能力および高い速度論的性能（rapid kinetics）を有する。
【背景技術】
【０００２】

かなり長い間、有価金属および重金属たとえば、スズ、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、ウラン、ビスマス、バナジウム、白金族の元素たとえば、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、白金、さらには貴金属の金および銀などを、特に水溶液の形態から除去するためには、イオン交換樹脂が使用されてきた。この目的のためには、カチオン交換樹脂またはアニオン交換樹脂に加えて、キレート樹脂もまた好適に使用される。

【０００３】

重金属または有価金属を除去するためにキレート樹脂を使用することに関しては、たとえば、（非特許文献１）に記載がある。特に、イミノ酢酸基を含むキレート樹脂が言及されている。キレート樹脂は、多くの場合、たとえば強い酸性のスルホン酸基を含むカチオン交換樹脂よりも、顕著に高い重金属選択性を示す。

【０００４】

通常のイオン交換樹脂は、ｐＨ＞４で、水溶液から重金属を吸収する。ｐＨが約４よりも低いと、それらの官能基がプロトン化されるために、重金属に対するキレート樹脂の選択性が低下する。しかしながら、約４～約１の範囲内の強酸性ｐＨを有する溶液または懸濁液から重金属を除去することには、高い工業的な関心が寄せられている。

【０００５】

重金属を回収するためには、硫酸を用いて岩石を処理する。岩石から有価金属を溶かし出すので、それらは強酸性の岩石－硫酸の懸濁液中に存在する。有価金属に加えて、岩石は多くの場合、鉄もまた含んでいるので、それは、鉄の３＋イオンとして溶解した形で存在している。イオン交換樹脂は、鉄３＋イオンを容易には吸収するものの、次いでそのイオン交換樹脂を再生させても、同じ程度で放出することはない。そのために、鉄イオンが、そのイオン交換樹脂の交換性能を妨害することになる。

【０００６】

酸性の溶液または懸濁液から、４～約１のｐＨ範囲で、鉄イオンよりもかなり高い選択性で有価金属を吸収することが可能なイオン交換樹脂が求められている。

【０００７】

（特許文献１）および（特許文献２）には、メチルアミノピリジン基を担持するキレート樹脂の記載がある。

【０００８】

それらは、スチレンおよびジビニルベンゼンに基づくポリマービーズをハロメチル化することによって製造されるが、その場合芳香族環１個あたり平均して０．１～１．０個のハロメチル基を、アミノメチルピリジンキレート官能性を追加するための反応性基として導入する。

【０００９】

ポリマービーズのハロメチル化の程度を限定することは、キレート樹脂中のアミノメチルピリジン基の量、ひいては、そのキレート樹脂の交換性能を限定することにもなる。

【００１０】

（特許文献１）に記載の官能基を導入するためのハロメチル化方法は、官能化の程度を限定するという欠点を有している。その欠点については、（特許文献３）に記載がある。たとえば、ハロメチル化の際に、後架橋が起こるために、ハロメチル基の損失が生じる。アミノメチルピリジンと反応させるべきハロメチル基に損失が生じた結果、得られるキレート樹脂では有価金属を回収するために使用される官能基が減り、そのために冶金におけるそれらの使用がかなり限定される。

【特許文献１】米国特許第４，０９８，８６７号明細書
【特許文献２】米国特許第４，０３１，０３８号明細書
【特許文献３】ＥＰ－Ａ０　４８１　６０３
【非特許文献１】Ｒ．ヘリング（Ｒ．Ｈｅｒｉｎｇ）『Ｃｈｅｌａｔｂｉｌｄｅｎｄｅ Ｉｏｎｅｎｔａｕｓｃｈｅｒ』［キレート形成性イオン交換樹脂］（アカデミー・フェルラーク（Ａｋａｄｅｍｉｅ　Ｖｅｒｌａｇ）、ベルリン（Ｂｅｒｌｉｎ）、１９６７年、

１５０～１５７頁
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明の目的は、低ｐＨであっても安定で、鉄イオンの存在下でさえも酸性の水溶液から有価金属を効率的に吸収する高度に官能化された高容量キレート樹脂を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
その目的、したがって本発明の主題の解決法は、官能基としてのアミノメチル基および／またはアミノメチル窒素複素環式基を含む単分散キレート樹脂であって、ハロアルキル化中間体を避けて、フタルイミド法によってそれらを製造することを特徴とする。
【００１３】
意外なことには、フタルイミド法によって製造したキレート交換樹脂は、後架橋を示さず、その結果、官能基を用いた芳香族環の置換がより高いレベルで達成され、そのために最終製品においてより高い交換容量が得られるということが見出された。さらに、従来技術によって最終製品を製造した場合に比較して、使用したモノマーを基準にした最終製品の収率が顕著に向上する。最後に、本発明のキレート樹脂は、従来技術に比較して、より好適な速度論的挙動と、より良好な分離効率を示す。
【００１４】
好ましい実施態様においては、本発明は、アミノメチル基および／またはアミノメチル窒素複素環式基を含む単分散キレート交換樹脂を製造する方法に関し、本方法は、
ａ）少なくとも１種のモノビニル芳香族化合物、少なくとも１種のポリビニル芳香族化合物、および１種の重合開始剤または重合開始剤の組合せ、さらには場合によってはポロゲンのモノマーの微小液滴を反応させて、単分散架橋ポリマービーズを得ること、
ｂ）それらの単分散架橋ポリマービーズを、フタルイミド誘導体を用いて、アミドメチル化すること、
ｃ）そのアミドメチル化ポリマービーズを転化させてアミノメチル化ポリマービーズとすること、および
ｄ）そのアミノメチル化ポリマービーズをハロメチル窒素複素環と、４～９の範囲内のｐＨを維持しながら反応させて、後架橋なしで、アニオン交換基としてアミノメチル基および／またはアミノメチル窒素複素環式基を含むキレート交換樹脂を形成させることを特徴とする。
【００１５】
しかしながら、本発明はさらに、以下の工程：
ａ）少なくとも１種のモノビニル芳香族化合物、少なくとも１種のポリビニル芳香族化合物、および１種の重合開始剤または重合開始剤の組合せ、さらには場合によってはポロゲンのモノマーの微小液滴を反応させて、単分散架橋ポリマービーズを得る工程、
ｂ）それらの単分散架橋ポリマービーズを、フタルイミド誘導体を用いて、アミドメチル化する工程、
ｃ）そのアミドメチル化ポリマービーズを転化させてアミノメチル化ポリマービーズとする工程、および
ｄ）そのアミノメチル化ポリマービーズを、４～９の範囲内にｐＨを維持しながら、ハロメチル窒素複素環と反応させて、後架橋なしで、アニオン交換基としてアミノメチル基および／またはアミノメチル窒素複素環式基を含むキレート交換樹脂を形成させる工程
により得られる単分散キレート交換樹脂にも関する。
【００１６】
本発明においては、工程ｄ）の後で得られるキレート交換樹脂は、－ＣＨ$_2$－ＮＨ$_2$および／または－ＣＨ$_2$－Ｎ（Ｒ）$_X$の構造の官能基を有するが、ここでＲが、水素またはメチル窒素複素環式基であり、Ｘが１、２または３である。本発明のキレート交換樹脂は

マクロポーラス構造を有していることが好ましい。

【００１７】

方法工程ａ）による単分散架橋ビニル芳香族基本ポリマーは、文献によって公知の方法により製造することができる。たとえば、そのような方法は、米国特許第４　４４４　９６１号明細書、ＥＰ－Ａ０　０４６　５３５、米国特許第４　４１９　２４５号明細書または国際公開第９３／１２１６７号パンフレットに記載されている（それらの特許の内容を、方法工程ａ）に関して本発明の出願に援用する）。

【００１８】

方法工程ａ）においては、少なくとも１種のモノビニル芳香族化合物および少なくとも１種のポリビニル芳香族化合物が使用される。しかしながら、２種以上のモノビニル芳香族化合物の混合物、および２種以上のポリビニル芳香族化合物の混合物を使用することもまた可能である。

【００１９】

本発明の意味合いにおいて、方法工程ａ）におけるモノビニル芳香族化合物としては、好ましくはモノエチレン性不飽和化合物、特に好ましくはスチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、α－メチルスチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを使用する。

【００２０】

スチレンまたは、スチレンと上述のモノマーとの混合物を使用するのが特に好ましい。

【００２１】

本発明の意味合いにおいて、方法工程ａ）におけるポリビニル芳香族化合物としては、好ましくは多官能エチレン性不飽和化合物、特に好ましくはジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリビニルナフタレン、１，７－オクタジエン、１，５－ヘキサジエン、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またはメタクリル酸アリルが挙げられる。

【００２２】

それらのポリビニル芳香族化合物は、モノマーまたは他のモノマーとのその混合物を基準にして、好ましくは１～２０重量％、特に好ましくは２～１２重量％、特に好ましくは４～１０重量％の量で使用する。ポリビニル芳香族化合物（架橋剤）のタイプは、そのポリマービーズの後の使用法に関連させて選択する。多くの場合、ジビニルベンゼンが特に好ましい。多くの用途においては、ジビニルベンゼンの異性体に加えてさらにエチルビニルベンゼンを含んでいるような市販されているジビニルベンゼンの品質で充分である。

【００２３】

本発明の好ましい実施態様においては、方法工程ａ）において、マイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴を使用するが、ここでそのモノマーの微小液滴をマイクロカプセル化するためには、複合コアセルベートとして使用される公知の物質、特にポリエステル、天然および合成ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレアが考えられる。

【００２４】

天然ポリアミドとしては、ゼラチンを使用するのが好ましい。これは特に、コアセルベートおよび複合コアセルベートとして使用される。ゼラチン含有複合コアセルベートは、本発明の意味合いにおいては、ゼラチンと合成高分子電解質との組合せを特に意味することを想定している。好適な合成高分子電解質は、たとえば、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を組み込んだコポリマーである。アクリル酸およびアクリルアミドを使用するのが特に好ましい。ゼラチン含有カプセルは、慣用される硬化剤、たとえばホルムアルデヒドまたはグルタルジアルデヒドを使用して硬化させることができる。ゼラチン、ゼラチン含有コアセルベートおよびゼラチン含有複合コアセルベートを用いたモノマーの微小液滴のカプセル化については、ＥＰ－Ａ０　０４６　５３５に詳しい記載がある。合成ポリマーを使用してカプセル化する方法は公知である。たとえば、界面縮合法が極めて好適であるが、その方法においては、モノマー微小液滴中に溶解させた反応性成分（たとえばイソシアネートまたは酸塩化物）を、水相の中に

溶解させた第二の反応性成分（たとえばアミン）と反応させる。

【００２５】

場合によってはマイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴には、重合を開始させるための、重合開始剤、または重合開始剤の混合物が含まれる。本発明の方法において好適な重合開始剤は、好ましくはペルオキシ化合物、特に好ましくは、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス（ｐ－クロロベンゾイル）ペルオキシド、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルペルオクトエート、ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ－２－エチルヘキサノエート、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ｔｅｒｔ－アミルペルオキシ－２－エチヘキサン、ならびにさらにはアゾ化合物、特に好ましくは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）などである。

【００２６】

重合開始剤は、モノマー混合物を基準にして、好ましくは０．０５～２．５重量％、特に好ましくは０．１～１．５重量％の量で使用する。

【００２７】

場合によってはマイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴に対するさらなる添加剤としては、場合によっては、球状ポリマー中にマクロポーラス構造を形成させるためにポロゲンを使用することもできる。そのためには、生成するポリマーに対しての溶解性または膨潤性の弱い有機溶媒が適している。好適には、ヘキサン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、メチルエチルケトン、ブタノールまたはオクタノールおよびその異性体をあげることができる。

【００２８】

ミクロポーラスまたはゲルタイプまたはマクロポーラスという表現は、専門家による文献においてすでに詳しく説明されている。方法工程ａ）によって製造される、本発明の意味合いにおいて好適なポリマービーズは、マクロポーラス構造を有している。

【００２９】

本出願においては、単分散とは、その中の粒子の少なくとも９０容量または質量％が、最多直径（most frequent diameter）の前後で最多直径の±１０％の幅の間隔中に入る直径を有している、ポリマービーズまたはキレート樹脂を示している。

【００３０】

たとえば、０．５ｍｍの最多直径を有するポリマービーズの場合には、少なくとも９０容量または質量％が、０．４５ｍｍ～０．５５ｍｍの間のサイズとなっており、０．７ｍｍの最多直径を有する物質の場合には、少なくとも９０容量または質量％が０．７７ｍｍ～０．６３ｍｍの間のサイズとなっている。

【００３１】

本発明においては、工程ａ）におけるポリマービーズの単分散性は、ジェット法（ノズル射出法）またはシードフィード法を使用することにより得られる。たとえば、そのような方法、およびそれによって製造される単分散イオン交換樹脂については、米国特許第４，４４４，９６１号明細書、ＥＰＡ０　０４６　５３５、米国特許第４，４１９，２４５号明細書、または国際公開第９３／１２１６７号パンフレットに記載されている。

【００３２】

単分散、マクロポーラスポリマービーズの形成は、たとえば、重合の際にモノマー混合物に不活性物質（ポロゲン）を添加することによって促進させることができる。そのために好適な物質は、特に、モノマー中には溶解するが、ポリマーへの溶解性または膨潤性が乏しい有機物質（ポリマーに対する沈殿剤）、たとえば脂肪族炭化水素である（ファルベンファブリケン・バイエル（Ｆａｒｂｅｎｆａｂｒｉｋｅｎ　Ｂａｙｅｒ）、ＤＢＰ１０４５１０２、１９５７；ＤＢＰ１１１３５７０、１９５７年）。

【００３３】

米国特許第４，３８２，１２４号明細書においては、スチレン／ジビニルベンゼンに基

づく単分散、マクロポーラスポリマービーズを製造するために、ポロゲンとしては、たとえば４～１０個の炭素原子を有するアルコールが使用されている。さらに、マクロポーラスポリマービーズの製造法についての概説が記載されている。

【００３４】

場合によってはマイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴には、場合によってはさらに、（モノマーを基準にして）３０重量％までの架橋または非架橋ポリマーが含まれていてもよい。好適なポリマーは、上述のモノマー、好ましくはスチレンから誘導される。

【００３５】

場合によってはカプセル化されたモノマーの微小液滴の平均粒径は、１０～１０００μｍ、好ましくは１００～１０００μｍである。方法工程ａ）に従って単分散ポリマービーズを製造する場合、その水相には、場合によっては、溶解された重合抑制剤が含まれていてもよい。本発明の意味合いにおいて考えられる重合抑制剤は、無機物質、有機物質の両方である。無機重合抑制剤の例は、窒素化合物たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カリウム、リン酸塩たとえば亜リン酸水素ナトリウム、さらには硫黄化合物たとえば、亜ジチオン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ロダン化ナトリウムおよびロダン化アンモニウムである。有機重合抑制剤の例は、フェノール系化合物たとえば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、レソルシノール、ピロカテコール、ｔｅｒｔ－ブチルピロカテコール、ピロガロール、およびフェノールとアルデヒドとの縮合反応生成物である。さらなる好適な有機重合抑制剤は、窒素化合物である。それらに含まれるものとしては、ヒドロキシルアミン誘導体たとえば、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン、Ｎ－イソプロピルヒドロキシルアミン、およびスルホン化またはカルボキシル化されたＮ－アルキルヒドロキシルアミン、またはＮ，Ｎ－ジアルキルヒドロキシルアミン誘導体、ヒドラジン誘導体たとえばＮ，Ｎ－ヒドラジノ二酢酸、ニトロソ化合物たとえばＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、またはＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩などが挙げられる。重合抑制剤の濃度は、（水相を基準にして）５～１０００ｐｐｍ、好ましくは１０～５００ｐｐｍ、特に好ましくは１０～２５０ｐｐｍである。

【００３６】

球状の単分散ポリマービーズを得るための、場合によってはマイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴の重合は、上述したように、水相中で好ましくは１種または複数の保護コロイドの存在下に進行させる。好適な保護コロイドは、天然または合成の水溶性ポリマーたとえば、ゼラチン、デンプン、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）アクリル酸と（メタ）アクリル酸エステルとのコポリマーである。特に好適な化合物としてはさらに、セルロース誘導体、特にセルロースエステルおよびセルロースエーテル、たとえばカルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。特に高度に好適な化合物はゼラチンである。その保護コロイドの使用割合は、水相を基準にして、通常は０．０５～１重量％、好ましくは０．０５～０．５重量％である。

【００３７】

方法工程ａ）において球状で、単分散の、マクロポーラスポリマービーズを得るための重合は、場合によっては、緩衝系の存在下で実施することもできる。重合の開始時の水相のｐＨを、１４～６の間、好ましくは１２～８の間の値に設定できる緩衝系が好ましい。それらの条件下では、保護コロイドは、カルボキシル基の全部または一部が塩の形で存在する。このようにして、保護コロイドの作用が好ましい影響を与える。特に好適な緩衝系には、リン酸塩またはホウ酸塩が含まれる。本発明の意味合いにおいては、リン酸塩およびホウ酸塩という表現には、オルト形に相当する、酸と塩の縮合反応生成物も含まれる。水相中のリン酸塩またはホウ酸塩の濃度は、０．５～５００ミリモル／Ｌ、好ましくは２．５～１００ミリモル／Ｌである。

【００３８】
したがって、重合の際の撹拌機速度は極めて重要であるが、通常のビーズ重合とは対照的に、粒径には影響しない。懸濁液中に懸濁されたモノマー微小液滴を保持し、重合熱を除去するのに充分な低い攪拌機速度を用いる。この作業のためには、各種のタイプの撹拌機が使用できるが、特に好適な撹拌機は、軸駆動ゲート撹拌機（axially-acting gate agitator）である。
【００３９】
カプセル化されたモノマーの微小液滴と水相との容積比は、好ましくは１：０．７５から１：２０まで、特に好ましくは１：１から１：６までである。
【００４０】
重合温度は、重合開始剤の分解温度に依存する。それは、一般的には５０～１８０℃の間、好ましくは５５～１３０℃の間である。重合を０．５時間～数時間続ける。重合を低い温度たとえば６０℃で開始させ、重合の転化率が上がるにつれて反応温度を上げていくような、温度プログラムを採用するのが有用であることが判明した。このようにして、たとえば、信頼性の高い反応経路および高い重合転化率に対する要求が、きわめて容易に満たされる。重合させた後で、従来の方法たとえば、濾過やデカントでそのポリマーを単離し、場合によっては洗浄する。
【００４１】
方法工程ｂ）においては、最初にアミドメチル化反応剤を形成させる。このためには、たとえば、フタルイミドまたはフタルイミド誘導体を溶媒中に溶解させ、ホルマリンと混合する。次いで、それから水を除去すると、ビス（フタルイミド）エーテルが生成する。そのビス（フタルイミド）エーテルは、場合によっては、転化させてフタルイミドエステルにすることができる。本発明の意味合いにおいて好適なフタルイミド誘導体は、フタルイミドそのものか、あるいは置換フタルイミドたとえば、メチルフタルイミドである。
【００４２】
溶媒としては、方法工程ｂ）において、ポリマーを膨潤させるのに適した不活性溶媒、好ましくは塩素化炭化水素、特に好ましくはジクロロエタンまたは塩化メチレンを使用する。
【００４３】
方法工程ｂ）において、フタルイミド誘導体を用いて、ポリマービーズを縮合させる。この場合には、触媒としては、発煙硫酸、硫酸または三酸化硫黄を使用する。
【００４４】
フタル酸残基を除去し、それによりアミノメチル基を遊離させることは、方法工程ｃ）において、１００～２５０℃、好ましくは１２０～１９０℃の間の温度で、フタルイミドメチル化架橋ポリマービーズを、アルカリ金属水酸化物、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水性またはアルコール性溶液で処理することにより進行させる。水酸化ナトリウム溶液の濃度は、好ましくは１０～５０重量％、特に好ましくは２０～４０重量％の範囲内である。この方法によって、１より大きい芳香族環の置換を有する、アミノアルキル含有架橋ポリマービーズの製造が可能となる。
【００４５】
得られたアミノメチル化ポリマービーズを、最後に脱イオン水を用いて洗浄してアルカリフリーとする。
【００４６】
方法工程ｄ）においては、水性懸濁液中で、工程ｃ）からのアミノメチル含有単分散架橋ビニル芳香族ポリマービーズを、クロロメチルピリジンもしくはその塩酸塩、または２－クロロメチルキノリンもしくは２－クロロメチルピペリジンと反応させることによって、本発明のイオン交換樹脂を製造する。
【００４７】
クロロメチルピリジンまたはその塩酸塩は、２－クロロメチルピリジン、３－クロロメチルピリジンまたは４－クロロメチルピリジンとして使用することができる。

【００４８】
方法工程ｄ）における好適な反応剤としては、２－クロロメチルピリジン塩酸塩、好ましくは水溶液中のものを使用する。
【００４９】
方法工程ｄ）における反応は、ｐＨを４～９の範囲内に維持して進行させ、好ましくは、アルカリ、特に好ましくは水酸化カリウム溶液または水酸化ナトリウム溶液、特別に好ましくは水酸化ナトリウム溶液を添加して実施する。方法工程ｃ）からのアミノメチル含有単分散、架橋ビニル芳香族基本ポリマーを、水性懸濁液中で、ハロメチル窒素複素環、好ましくは塩化ピコリルまたはその塩酸塩と反応させる際に、アルカリを添加することによって、反応中にそのｐＨを４～９の範囲内に維持する。そのｐＨを６～８の範囲内に維持するのが好ましい。
【００５０】
本発明の文脈においては、方法工程ｄ）における前記反応の転化率が、反応の際に存在している懸濁液のｐＨにかなり依存することが見出された。たとえば、本発明においては、最高の転化率、すなわち最高の収率は、４～９のｐＨ、好ましくは６～８のｐＨ、特には約７のｐＨの時に達成される（表２を参照されたい）。
【００５１】
方法工程ｄ）における反応は、好ましくは４０～１００℃の温度範囲、特に好ましくは５０～８０℃の温度範囲で進行する。
【００５２】
本発明に従って製造された、キレート化官能基を有するイオン交換樹脂は、水溶液および有機液体、好ましくは酸性水溶液から、金属、特に重金属および貴金属ならびにそれらの化合物を吸着させるのに好適である。本発明に従って製造され、キレート化基を有するイオン交換樹脂は、水溶液から、特に、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属の水溶液から、アルカリ金属塩化物の電気分解の塩性溶液から、塩酸水溶液から、廃水もしくは煙道ガススクラバーから、さらには、液状またはガス状炭化水素、カルボン酸たとえばアジピン酸、グルタル酸もしくはコハク酸、天然ガス、天然ガス凝縮液、鉱油またはハロゲン化炭化水素たとえば塩素化もしくはフッ素化炭化水素またはフルオロ／クロロカーボンから、重金属または貴金属を除去するのに特に好適である。さらに、本発明のイオン交換樹脂は、たとえばアルカリ金属塩化物の電気分解において慣用されてきた塩性溶液からアルカリ土類金属を除去するのにも適している。しかしながら、本発明のイオン交換樹脂はさらに、電気分解処理、たとえばアジポニトリルを形成させるためのアクリロニトリルの二量化の際に反応させる物質から重金属、特に鉄、カドミウムまたは鉛を除去するのにも好適である。
【００５３】
本発明において製造されるイオン交換樹脂は、上述の溶液、液体またはガスから、水銀、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、ウラン、バナジウム、白金族の元素、金または銀を除去するのに、極めて特に適している。
【００５４】
特に、本発明のイオン交換樹脂は、有機溶液または溶媒から、ロジウムもしくは白金族の元素、およびさらには金、銀もしくはロジウムまたは貴金属含有触媒残渣を除去するのに好適である。
【００５５】
有価金属を回収するための冶金に加えて、このアミノメチルおよび／またはアミノメチル窒素複素環式基を有する単分散キレート交換樹脂は、化学産業、エレクトロニクス産業、廃水処理／リサイクル産業、または、めっき、電鋳もしくは表面技術など、多くの各種使用分野において非常に好適である。
【００５６】
［分析方法］
架橋ポリスチレンポリマービーズ中の塩基性アミノメチル基および／またはアミノメチル

窒素複素環式基の量の測定
１００ｍＬのアミノメチル化ポリマービーズを充填容積計（tamping volumeter）の上で振動させてから、脱イオン水を用いてガラスカラムの中に流し込む。１時間４０分間の間に、１０００ｍＬの２重量％水酸化ナトリウム溶液を濾過通過させる。次いで脱イオン水を濾過通過させて、フェノールフタレインと混合した１００ｍＬの溶出液の０．１Ｎ（０．１規定）塩酸の消費量が０．０５ｍＬ以下となるまで続ける。
【００５７】
ガラスビーカーの中で、５０ｍＬのこの樹脂を、５０ｍＬの脱イオン水および１００ｍＬの１Ｎ塩酸と混合する。その懸濁液を３０分間撹拌してから、ガラスカラムの中に仕込む。液体を抜き出す。さらに１００ｍＬの１Ｎ塩酸を、２０分間かけてその樹脂の中を濾過通過させる。次いで、２００ｍＬのメタノールを濾過通過させる。すべての溶出液を集め、合わせて、メチルオレンジ指示薬で、１Ｎ水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定する。
【００５８】
１リットルのアミノメチル化樹脂中のアミノメチル基の量を次式に従って計算する：（２００－Ｖ）・２０＝アミノメチル基のモル数／樹脂１リットル。
【００５９】
［キレート樹脂中のメチルピリジン基の量の測定］
５０ｍＬの湿ったアミノメチル化ポリマービーズを、乾燥器中、真空中７０℃で、恒量になるまで乾燥させる。
【００６０】
５０ｍＬの乾燥重量は１４．７８グラムである。
【００６１】
実施例１ｄ）からの硫酸塩形のメチルピリジン担持キレート樹脂１００ｍＬをカラムに仕込む。上から、４００ｍＬの４重量％強度の水酸化ナトリウム水溶液を濾過通過させる。次いで残存する水酸化ナトリウム溶液を抽出するために、上から脱イオン水を濾過通過させて、その溶出液がｐＨ＜１０となるまで続ける。
【００６２】
そのようにして処理した樹脂の５０ｍＬを、乾燥器中、真空中７０℃で、恒量になるまで乾燥させる。
【００６３】
５０ｍＬの乾燥重量は１８．４７グラムである。
【００６４】
実施例１ｃ）からのアミノメチル化ポリマービーズ（３００ｍＬ）の全乾燥重量は８８．７３グラムである。
【００６５】
実施例１ｄ）からの遊離塩基形のメチルピリジン担持不活性ポリマービーズ（５５５ｍＬ）の全乾燥重量は２０５．０４グラムである。
２０５．０４グラム－８８．７３グラム＝１１６．３１グラム
【００６６】
実施例１ｄ）からのメチルピリジン担持樹脂には、１１６．３１グラムのメチルピリジン基が含まれているが、これは、１．２６４モルのメチルピリジンと等価である。
【００６７】
実施例１ｃ）からのアミノメチル化ポリマービーズ３００ｍＬには、３００×２．１７＝６５１ミリモルの塩基性基が含まれている。
【００６８】
それぞれの塩基性アミノメチル基には、メチルピリジン基によって置換することが可能な２個の水素原子が含まれている。
１．２６４／０．６５１＝１．９４
【００６９】
統計的平均としては、２個の水素原子の内の１．９４個がメチルピリジン基によって置

換される。
【実施例】
【００７０】
［実施例１］
１ａ）スチレン、ジビニルベンゼンおよびエチルスチレンに基づいた単分散、マクロポーラスポリマービーズの製造
３０００ｇの脱イオン水を１０Ｌのガラス製反応器に仕込み、３２０ｇの脱イオン水中１０ｇのゼラチン、１６ｇのリン酸水素二ナトリウム十二水和物および０．７３ｇのレソルシノールの溶液を添加し、混合する。その混合物の温度を２５℃に調節する。撹拌しながら、次いで、３．６重量％のジビニルベンゼンおよび０．９重量％のエチルスチレン（市販されている、８０％のジビニルベンゼンを含むジビニルベンゼンとエチルスチレンとの異性体混合物を使用）、０．５重量％のジベンゾイルペルオキシド、５６．２重量％のスチレンならびに３８．８重量％のイソドデカン（高い割合でペンタメチルヘプタンを有する工業的異性体混合物）の、狭い粒径分布を有するマイクロカプセル化されたモノマーの微小液滴の３２００ｇの混合物を添加したが、ここで、そのマイクロカプセルは、ゼラチンおよびアクリルアミドとアクリル酸とのコポリマーホルムアルデヒド硬化複合コアセルベートからなり、そして、ｐＨが１２の水相３２００ｇを添加した。そのモノマーの微小液滴の平均粒径は４６０μｍであった。
【００７１】
撹拌しながら、２５℃から開始して９５℃で終了する温度プログラムに従って昇温させることにより、そのバッチを完全に重合させた。そのバッチを冷却し、３２μｍの篩の上で洗浄してから、真空中８０℃で乾燥させた。これにより、平均粒径４４０μｍで、狭い粒径分布と滑らかな表面を有する球状ポリマー１８９３ｇが得られた。
【００７２】
そのポリマーの外観はチョークホワイトで、約３７０ｇ／Ｌのかさ密度を有していた。
【００７３】
１ｂ）アミドメチル化ポリマービーズの製造
室温で、１８１９ｇのジクロロエタン、５４０．７ｇのフタルイミドおよび３７３．６５ｇの３０．１重量％強度ホルマリンを仕込んだ。水酸化ナトリウム溶液を用いてその懸濁液のｐＨを調節して５．５～６とした。次いで、蒸留により水を除去した。次いで、３９．６ｇの硫酸を添加した。生成した水を蒸留により除去した。そのバッチを冷却した。３０℃で、１４４．９ｇの６５％強度の発煙硫酸、それに続けて３７１．４ｇの方法工程１ａ）に従って製造した単分散ポリマービーズを添加した。次いで、さらに１１００ｍＬの１，２－ジクロロエタンを添加した。その懸濁液を加熱して７０℃とし、その温度でさらに６．５時間撹拌した。その反応液を取り出し、脱イオン水を加え、残存量のジクロロエタンを蒸留により除去した。
アミドメチル化ポリマービーズの収量：１８６０ｍＬ
元素組成：
炭素：７６．６重量％；
水素：４．９重量％；
窒素：５．５重量％；
残り：酸素。
【００７４】
１ｃ）アミノメチル化ポリマービーズの製造
実施例１ｂ）からのアミドメチル化ポリマービーズ１８３０ｍＬに、室温で、２４９６ｇの１７．４重量％強度の水酸化ナトリウム溶液を添加した。その懸濁液を加熱して１８０℃とし、その温度で８時間撹拌した。次いで、その混合物を冷却して室温とした。得られたポリマービーズを、脱イオン水を用いて洗浄した。
アミノメチル化ポリマービーズの収量：１５１０ｍＬ
概算全収量：１５３５ｍＬ

元素組成：
窒素：９．８重量％
炭素：８０．１重量％
水素：８．１重量％
酸素：２．５重量％
ＨＣｌ価：２．１７モル／Ｌ。

【００７５】
そのアミノメチル化ポリマービーズの元素組成から、統計的平均としては、スチレンおよびジビニルベンゼン単位に由来する芳香族環１個あたり、１．０個の水素原子がアミノメチル基によって置換されていると計算できる。

【００７６】
１ｄ）ｐＨ７でのメチルピリジン担持キレート樹脂の製造
２００ｍＬの脱イオン水に、実施例１ｃ）からの３００ｍＬのアミノメチル化ポリマービーズを室温で添加した。その懸濁液を加熱して７０℃とした。次いで、塩化ピコリル塩酸塩の８０重量％強度水溶液２９３．６ｇを、４時間かけて添加した。同時に、５０重量％強度の水酸化ナトリウム溶液を添加することにより、その懸濁液のｐＨをｐＨ７に維持した。次いで、その混合物をこの温度でさらに６時間撹拌した。

【００７７】
次いで、その懸濁液を冷却した。脱イオン水を用いてその樹脂を洗浄して、塩化物フリーとした。
収量：５５５ｍＬ

【００７８】
５０ｍＬの樹脂の乾燥重量は１８．４７グラムであった。

【００７９】
統計的平均としては、２個の水素原子の内の１．９４個がメチルピリジン基によって置換されていた。

【００８０】
その樹脂をカラムの中に充填し、上から、４０００ｍＬの４重量％強度の硫酸を仕込んで、硫酸塩形に転化させた。
樹脂容積：６７５ｍＬ
硫酸塩形の樹脂の全容量：１．９７モル／Ｌ（樹脂）（樹脂１Ｌ当たり１．９７モル）

【００８１】
［実施例２］
ｐＨ８でのメチルピリジン担持キレート樹脂の製造
実施例１ｃ）の通り反応を進めたが、ただしｐＨ８を使用した。
収量：５４５ｍＬ

【００８２】
５０ｍＬの樹脂の乾燥重量は１８．４１グラムであった。

【００８３】
統計的平均としては、２個の水素原子の内の１．８７個がメチルピリジン基によって置換されていた。

【００８４】
その樹脂をカラムの中に充填し、上から、４０００ｍＬの４重量％強度の硫酸を仕込んで、硫酸塩形に転化させた。
樹脂容積：６５５ｍＬ
硫酸塩形の樹脂の全容量：１．９５６モル／Ｌ（樹脂）（樹脂１Ｌ当たり１．９５６モル）

【００８５】
［実施例３］
ｐＨ９でのメチルピリジン担持キレート樹脂の製造

実施例１ｃ）の通り反応を進めたが、ただしｐＨ９を使用した。
収量：５３５ｍＬ
【００８６】
５０ｍＬの樹脂の乾燥重量は１８．３４グラムであった。
【００８７】
統計的平均としては、２個の水素原子の内の１．８０個がメチルピリジン基によって置換されていた。
【００８８】
その樹脂をカラムの中に充填し、上から、４０００ｍＬの４重量％強度の硫酸を仕込んで、硫酸塩形に転化させた。
樹脂容積：６４５ｍＬ
硫酸塩形の樹脂の全容量：１．９５２モル／Ｌ（樹脂）（樹脂１Ｌ当たり１．９５２モル）
【００８９】
［実施例４］
ｐＨ１０でのメチルピリジン担持キレート樹脂の製造
実施例１ｃ）の通り反応を進めたが、ただしｐＨ１０を使用した。
収量：５２０ｍＬ
【００９０】
５０ｍＬの樹脂の乾燥重量は１８．１３グラムであった。
【００９１】
統計的平均としては、２個の水素原子の内の１．６７個がメチルピリジン基によって置換されていた。
【００９２】
その樹脂をカラムの中に充填し、上から、４０００ｍＬの４重量％強度の硫酸を仕込んで、硫酸塩形に転化させた。
樹脂容積：６４０ｍＬ
硫酸塩形の樹脂の全容量：１．９７２モル／Ｌ（樹脂）（樹脂１Ｌ当たり１．０７２モル）
【００９３】
本発明との関連においては、脱イオン水とは、０．１～１０μＳの電導度を有していることで特徴づけられるが、ここで、溶解または非溶解金属イオンの含量は、個々の成分、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｒ、Ｃｕとしては１ｐｐｍ以下、好ましくは０．５ｐｐｍ以下であり、前記金属の合計としては１０ｐｐｍ以下、好ましくは１ｐｐｍ以下である。
【００９４】
［実施例５］
１０ｍＬの実施例１ｄ）からのキレート樹脂を、０．９９グラム銅／リットル溶液を含む硫酸銅溶液２５０ｍＬの中に入れ、そのｐＨを調節してｐＨ２とした。その懸濁液を室温で５時間振盪させた。次いで、その溶液の中の残存銅含量を分析した：０．００９グラム銅／リットル溶液。
【００９５】
［例６］
１０ｍＬのダウ（ＤＯＷ）Ｍ４１９５キレート樹脂を、０．９９グラム銅／リットル溶液を含む硫酸銅溶液２５０ｍＬの中に入れ、そのｐＨを調節してｐＨ２とした。その懸濁液を室温で５時間振盪させた。次いで、その溶液の中の残存銅含量を分析した：０．０９グラム銅／リットル溶液。
【００９６】
実施例５および例６において、本発明により製造されたメチルピリジン基含有キレート樹脂は、ピコリル基を有するさまざまな大きさのキレート樹脂の、市販の製品であるダウ（ＤＯＷ）Ｍ４１９５よりも、顕著に高い速度で水溶液から銅イオンを吸収することがわ

かる（表１参照）。

【００９７】

さらに、本発明により製造されたキレート樹脂は、ダウ（ＤＯＷ）Ｍ４１９５よりも、好ましい速度論的挙動を示す。

【００９８】

【表１】

表１

	実施例５	実施例６
出発溶液中の銅含量：０．９９ｇ／Ｌ	0.99	0.99
５時間振盪させた後の溶液中の銅含量（単位、ｇ／Ｌ）	0.009	0.09

【００９９】

表２に、ｐＨの関数としての二重置換（double substitution）の程度、および製造プロセス時の低ｐＨでの収量の増加を示す。

【０１００】

【表２】

表２

実施例	反応ｐＨ	最終製品収量	二重置換
1	7	555	1.94
2	8	545	1.87
3	9	535	1.80
4	10	520	1.67

フロントページの続き

(72)発明者　ラインホルト・クリッパー
ドイツ・Ｄ－５０９３３・ケルン・ガイレンキルヒャーシュトラーセ・２９
(72)発明者　ミヒャエル・シェルハース
ドイツ・Ｄ－５０７３３・ケルン・ノイサーシュトラーセ・２８４－２８６
(72)発明者　シュテファン・ノイマン
ドイツ・Ｄ－５１３７５・レーフェルクーゼン・アイデシュセンヴェーク・１４
(72)発明者　ヴォルフガング・ツァルゲス
ドイツ・Ｄ－５１０６９・ケルン・アム・ヴァルトヴィンケル・４

審査官　岡▲崎▼　忠

(56)参考文献　特開２００１－０９８０１８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－２４９５１７（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２５７２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　　８／００－８／５０
Ｂ０１Ｊ　１３／００－１３／０２
４５／００
Ｃ０２Ｆ　　１／００－１／７８