[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B01D 61/44
C02F 1/469

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95101907.4

[45]授权公告日 2001 年 2 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1062488C

[22]申请日 1995.1.28 [24]颁证日 2000.11.25
[21]申请号 95101907.4
[30]优先权
[32]1994.2.3 [33]SE [31]9400353 - 0
[73]专利权人 埃卡·诺贝尔公司
地址 瑞典布胡斯
[72]发明人 M·戈兹尼斯基
[56]参考文献
EP229415A 1987. 7.22 _
EP534513A 1993. 3.31 _
审查员 晏 杰

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 降低含氮表卤醇基树脂水溶液中卤含量的方法和用途

[57]摘要

降低含氮表卤醇基树脂水溶液中有机和有机卤素含量的方法。在该方法中,树 脂水溶液经电渗析处理。由该方法得到的树脂水溶液可用作造纸、板和纸板的 添加剂,特别是湿强剂。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种降低含氮表卤醇基树脂水溶液中有机和无机卤素含量的方法，其特征在于对该水溶液进行电渗析处理。

2. 按照权利要求1的方法，其特征在于电渗析处理是在含有至少一个设置在阳极和阴极间的电渗析单元池的电渗析装置中进行的，其中单元池包括一隔室，其面朝阳极一侧由阴离子选择膜划界，从而含氮表卤醇基树脂水溶液送入所述隔室中，并通过在阳极和阴极之间建立电势差使卤离子通过所述阴离子选择膜迁移。

3. 按照权利要求2的方法，其特征在于电渗析单元池(2)包括第一和第二隔室(3,4)以及第一和第二阴离子选择膜(5,6)其中第一阴离子选择膜(5)面朝阴极(C)第一隔室(3)面朝阴极且由第一阴离子选择膜(5)划界，第二隔室(4)由第一和第二阴离子选择膜(5,6)划界，从而含氮表卤醇基树脂水溶液送入第二隔室(4)，不含卤素的离子送入第一隔室(3)，且卤离子通过第二阴离子选择膜(6)迁移。

4. 按照权利要求3的方法，其特征在于电渗析单元池(9)进一步包括第三隔室(10)和面朝阳极(A)的阳离子选择膜(11)，从而卤离子迁移到由第二阴离子选择膜(6)和阳离子选择膜(11)划界的

第三隔室。

5. 按照权利要求3的方法，其特征在于电渗析单元池进一步包括第三隔室和面朝阳极的双极性膜，从而卤离子迁移到由第二阴离子选择膜和双极性膜划界的第三隔室。

6. 按权利要求2的方法，其特征在于电渗析单元池包括第一隔室和第二隔室、阴离子选择膜和双极性膜，其中双极性膜面朝阴极，第一隔室面朝阴极且由双极性膜划界，第二隔室由双极性膜和阴离子选择膜划界，从而含氮表卤醇基树脂水溶液送入第二隔室，酸或盐水溶液送入第二隔室且卤素通过阴离子膜迁移。

7. 按照权利要求6的方法，其特征在于电渗析单元池(16)进一步包括第三隔室(19)和面朝阳极(*A*)的阳离子选择膜(22)，从而卤离子迁移到由阴离子选择膜（21）和阳离子选择膜（22）划界的第三隔室(19)。

8. 按照权利要求2的方法，其特征在于电渗析单元池(25)包括第一和第二隔室(26,27)、阴离子选择膜(29)和第一阳离子选择膜(28)，其中第一阳离子选择膜(28)面朝阴极(*C*)，第一隔室(26)面朝阴极且由第一阳离子选择膜(28)划界，第二隔室(27)由第一阳离子选择膜(28)和阴离子选择膜(29)划界，从而含氮表卤醇基树脂水溶液和氢氧化物离子送入第二隔室(27)且卤离子通过阴离子选择膜(29)迁移。

9. 按照权利要求8的方法，其特征在于电渗析单元池(30)进

一步包括第三隔室(33)和面朝阳极(A)的第二阳离子选择膜(36),从而卤离子迁移到由阴离子选择膜(35)和第二阳离子选择膜(36)划界的第三隔室(33)中.

10. 按照权利要求 1-9 任一项的方法,其特征在于含氮表卤醇基树脂水溶液在电渗析处理之前、同时或之后与阴离子交换树脂接触.

11. 按照权利要求 10 的方法,其特征在于阴离子交换树脂是强碱性阴离子交换树脂.

12. 按照权利要求 1-9 任一项的方法,其特征在于电渗析装置含有至少两个电渗析单元池.

13. 按照前述权利要求中任一项的方法,其特征在于连续进行电渗析处理.

14. 按照权利要求 1-9 任一项的方法,其特征在于含氮表卤醇基树脂的分子量为至少 50000.

15. 按照权利要求 1-9 任一项的方法,其特征在于含氮表卤醇基树脂的分子量为 50000-1000000.

16. 按照权利要求 1-9 任一项的方法,其特征在于含氮表卤醇基树脂是聚氨基酰胺-表卤醇基树脂.

17. 按照权利要求 1-13 任一项的方法制得的具有低有机和无机卤素含量的含氮表卤醇基树脂水溶液作为造纸、板和纸板添加剂的用途.

说　明　书

降低含氮表卤醇基树脂水溶液中卤含量的方法和用途

本发明涉及一种降低含氮表卤醇基树脂水溶液中有机和无机卤素含量的方法，以及用该方法获得的产品的用途。更确切地说，本发明涉及对含 氮表卤醇基树脂水溶液进行电渗析处理来生产具有低含量有机和无机卤素的含氮表卤醇基树脂水溶液。用该方法获得的水溶液可用作造纸添加剂。

近年来，减少含卤素化合物的使用的偿试获得了很大的利益，特别是在纸浆和造纸领域更是如此。有机化合物中的有机卤素是增大废水以及纸和纸板中卤素载量的主要原因。表卤醇基树脂是广泛用作造纸添加剂的含卤素的有机化合物，例如湿强度剂。已开发出多种降低表卤醇基树脂的有机卤素含量的方法。欧洲专利申请0512423和美国专利4，857,586及4,975,499涉及用强碱处理表卤醇基树脂的水溶液。欧洲专利申请0510987公开了对表卤醇基树脂水溶液中存在的含卤素的化合物酶脱卤化法。不过，这些方法的主要缺点是它们只降低了有机卤素含量，但增大了卤离子形式的无机卤素含量，从而水溶液中总的卤素含量保持恒定。这是严重的限制因素，因为由于卤离子与水溶液中的有机化合物反应，特别

是如果产物的 *pH* 降低到低于 7，特别是 3—5（以改善贮存稳定性）则形成有机卤素。

WO 92/22601 揭示了通过将表卤醇基树脂穿过强碱性离子交换树脂，从中脱除有机和无机卤素的可能性。该方法的缺点是由于需要一遍又一遍地再生离子交换树脂，为不连续操作。漂洗和再生或回洗树脂还产生废流，后者仍含有有机化合物，因其化学氧的需要，在废水中产生问题，而且由于用于 再生的化学品必须过量使用，因此载盐量相当高。

在文献中介绍了在多种情况下使用电渗析法，例如参见 *R. W. Baker* 等人的“ *Membrane Separation Systems*”（ *Noyes Data Corp*，1991）。电渗析法是一种半咸水脱盐的纯熟技术。用于生产饮用水和食盐，它最常用于涉及无机物的方法。不过，按照美国专利 4,802,965 和 5,145,569 所述，电渗析也可用于从有机化合物水溶液中脱盐。

因此，本发明的一个目的是处理含氮表卤醇基树脂水溶液的方法，以便生产具有低含量有机和无机卤素的含氮表卤醇基树脂的水溶液。本发明的另一目的是提供一种可连续操作的上述方法。本发明的又一目的是提供一种上述方法，该方法可生产具有低含量卤化产物和卤化付产物的水溶液。本发明的再一目的是提供一种上述方法，该方法可降低含卤素有机化合物水溶液中有机和无机卤素含量到低于采用公知方法得到的水平。

本发明的目的可通过所附权利要求书中定义的方法实现。更确切地说，本发明涉及一种降低含氮表卤醇基树脂水溶液中有机和无机卤素含量的方法，即：将该水溶液进行电渗析处理。

按照本发明，已发现可以对含氮表卤醇基树脂水溶液进行电渗析，而不堵塞选择膜。此外，令人惊奇地发现，包括含氮表卤醇基树脂的水溶液的电渗透处理不仅脱除了离子键合的卤素离子，而且实质上降低了共价键合到溶液中所含的有机化合物上的卤素含量。据认为，当脱除有机键合的卤素时，在表卤醇基树脂中形成了环氧基，而且有机键合的卤素转化成无机卤素。

所谓电渗析，意指任何包括至少一种离子选择膜的电化学方法。所谓有机卤素，意指所有连到有机分子上的卤素。这些卤素最好通过共价键连到有机化合物上。所谓无机卤素，意指卤离子形式的卤素，优选卤离子，如 Cl^- 和 Br^-。总的卤素含量是有机卤素和无机卤素的总和。

按照本发明的方法，可以使用任何类型的含氮表卤醇基树脂。由选自胺、多胺、聚氨基酰胺以及它们的混合物的含氮前体与表卤醇反应形成的树脂比较合适，例如由 *Dan Eklund* 和 *Tom Lindstrom* 在“*Paper Chemistry, AN Introduction*”(97 页，*DT Paper Science Publication*，1991)中介绍的那些树脂。最好，这类树脂是聚氨基酰胺－表卤醇基树脂，它们也称作聚氨基胺—表卤醇基树脂。可以使用的表卤醇包括表溴醇和表氯醇，最好是表氯醇。使

用每摩尔含氮前体中的碱性氮0.5—2.0摩尔表卤醇制备树脂比较合适。含氮前体最好是多羧酸(二羧酸较为合适)和多胺的聚氮基酰胺反应产物。术语"羧酸"旨在包括羧酸衍生物,如酸酐、酯和半酯。合适的多羧酸包括饱和或不饱和脂族或芳族二羧酸。最好,多羧酸含低于10的碳原子。

合适的多羧酸包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸以及它们的衍生物。也可应用这些化合物的混合物。优选己二酸。

合适的多胺包括下式多亚烷基多胺或其混合物:

$$H_2N-(CR^1H)_a-(CR^2H)_b-N(R^3)-$$

$$(CR^4H)_c-(CR^5H)_d-NH_2 \qquad (I)$$

其中R^1-R^5代表氢或低级烷基,优选至多C_3,$a-d$代表0—4的整数。优选多亚烷基多胺包括二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二亚丙基三胺以及它们的混合物。

式(I)多胺可与其它多胺或其它多胺的混合物结合。优选这些胺具有下式$II-VII$:

其中 R^6—R^{14} 代表氢或低级烷基，优选至多 C_3；e—l 代表 0—4 的整数，且 m 代表 0—5 的整数。

多羧酸和多胺可以 1：0.5—1：1.5 的摩尔比使用。

本发明的含氮表卤醇基树脂存在于可包括可水混溶性溶剂(如甲醇，乙醇或二甲基甲酰胺) 的水溶液中。树脂水溶液最好从含氮前体的水溶液制备。可以采用本领域专业人员公知的各种方式(如 WO 92/22061 中介绍的方式)进行表卤醇与含氮前体的反应，所述专利在此结合入本文作 参考。树脂的分子量并不严格。最好，树脂的分子量为 50,000—1,000,000 或甚至更高。

表卤醇基树脂的生产导致形成了卤化付产物。由胺、多胺或聚氨基酰胺与表卤醇反应生产的树脂 液含有不需要的付产物，如 1,3—二卤—2—丙醇(*DXP*)和 3—卤—1,2—丙二醇(*XPD*)。尤其是当使用表氯醇时形成 1,3—二氯—2—丙醇(*DCP*)和 3—氯—1,2—丙二醇(*CPD*)。本发明的方法中包括降低这种低分子量有机化合物中以及存在于树脂液中含卤素的 低聚有机化合物中的有机卤素含量。通过本发明电渗析处理，可将 *DXP* 和 *XPD* 以及任何残存的表卤醇转化成无卤素的化合物缩水甘油和最终甘油。

要进行 电 渗 析处理的水溶液固含量可高达 30*wt*%或更高，优选 5—25*wt*%，最佳约 15—20*wt*%。水溶液的粘度最好在 1—100*mPas* 范围内，最佳 5—60*mPas*。在电渗析处理后，通过在其使

用前(例如用作湿增强剂)用公知的方法进一步聚合树脂可提高水溶液的粘度。

电渗析法和装置是专业人员公知的,电渗析装置可由例如 *R. W. Baker* 等人在"*Membrane Separation Systems*"(*Noyes Data Corp*,1991)中介绍的常规部件制备。

在本发明的方法中,电渗析处理可以在至少含一个设置在阳极和阴极之间的电渗析单元池(*electrodialysis unit cell*)的电渗析装置中进行,其中单元池包括一个隔室(*compartment*),其朝着阳极一侧由阴离子选择膜划界,由此含氮表卤醇基树脂的水溶液送入所述隔室,卤离子由阳极和阴极间建立的电势差通过所述阴离子选择膜进行迁移。送入了树脂水溶液的隔室在面朝阴极一侧可由任何防止含氮表卤醇基树脂穿过所述膜的膜、优选阴离子选择膜、阳离子选择膜或双极性选择膜划界。

不含卤素的阴离子适宜通过面朝阴极的膜引入到其中装有含硝基的表卤醇基树脂水溶液的隔室中,或本身包括在树脂水溶液中。合适的不含卤素的阴离子包括氢氧化物、硫酸根、磷酸根、醋酸根、甲酸根以及它们的混合物,优选氢氧化物。在该方法中,适宜使用不含卤素的阴离子盐的水溶液,其抗衡离子并不关键,只要电渗析处理和设备不受有害影响即可。不含卤素的盐在所用水溶液中的溶解度应足以进行电渗析处理,且适宜使用其金属盐,最好是碱金属。不含卤素的合适的金属盐的例子有 *LiOH*、*NaOH*、*KOH*、

Na_3PO_4，乙酸钠和甲酸钠。最好使用 $NaOH$ 和 KOH。所用的水溶液的不含卤素的阴离子盐浓度为 0.001M 或不高达所用溶液的饱和度，优选 0.05—10M，最佳 0.1—5M。

在本发明的优选实施方案中，电渗析单元池包括第一和第二隔室和第一和第二阴离子选择膜。第一阴离子选择膜面朝阴极，第二阴离子选择膜面朝阳极，第一隔室面朝阴极且由第一阴离子选择膜划界，第二隔室由第一和第二阴离子选择膜划界。在该方法中，含氮表卤醇基树脂水溶液送入第二隔室，不含卤素的阴离子送入第一隔室并通过第一阴离子选择膜迁移，卤离子通过第二阴离子选择膜迁移。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室。

按照本发明进一步优选的实施方案中，包括第一和第二隔室和第一和第二阴离子选择膜的电渗析单元池进一步包括第三隔室和面朝阳极的阳离子选择膜或双极性膜。在该方法中，使卤离子迁移到由第二阴离子选择膜和阳离子选择膜或双极性膜划界的第三隔室。第三隔室的进料，当面朝阳极的第三隔室的膜是阳离子选择膜时，适宜是盐或金属卤化物的水溶液；当面朝阳极的第三隔室的膜是双极性膜时，适宜是水或盐酸水溶液。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室。

在本发明另一优选方案中，电渗析单元池包括第一和第二隔室、阴离子选择膜和双极性选择膜，其中双极性膜面朝阴极，阴离子选择膜面朝阳极，第一隔室面朝阴极且由双极性膜划界，第二隔室

由双极性 膜和阴离子选择性膜划界。在该方法中，含氮表卤醇基树脂送到第二隔室，酸或盐水溶液送到第一隔室，卤离子通过阴离子选择膜迁移。另外，可将水加到第一隔室中。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室。

在本发明的优选实施方案中，包括第一和第二隔室、阴离子选择膜和面朝阴极的双极性膜的电渗析单元池进一步包括第三隔室和面朝阳极的阳离子选择膜。在该方法中，使卤离子迁移到由阴离子选择膜和阳离子选择膜划界的第三隔室。第三隔室的进料可以是盐、金属卤化物或酸的水溶液。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室。

可用于本发明方法的盐、金属卤化物和酸的水溶液并不关键，只要溶液对电渗析处理和设备不产生不利影响即可。适合的盐包括具有良好的导电性的盐，如强碱和强酸的盐，例如 $NaCl$、KCl、$LiCl$、Na_2SO_4、K_2SO_4、Li_2SO_4、$NaNO_3$、NH_4Cl 和 R_4NCl。最好，这种盐是电化学惰性的。所用的水溶液的盐浓度为 0.001M 至溶液的饱和度，优选 0.1—5M。可提到的合适的金属卤化物的例子是碱金属卤化物，如 $LiCl$、$LiBr$、$NaCl$、$NaBr$、KCl 和 KBr。优选用 $NaCl$ 和 KCl。所用的水溶液的金属卤化物浓度可以是 0.001M 至溶液的饱和度，优选 0.1—5.0M。合适的酸包括有机和无机酸以及它们的混合物，最好是有机酸。可提到的合适的无机酸的例子是盐酸、硫酸、硝酸和磷酸，最好使用盐酸和硫酸。所用的水溶液的浓度可以是 0.

001*M*—10*M* 或更高，优选 0.1—5*M*。

按照本发明的另一优选方案，在电渗析处理前，含氮表卤醇基树脂水溶液用氢氧　　离子进行预处理，从而一部分树脂中的有机卤素被氢氧化物置换，且以下的电渗析处理可以在用于水脱盐的市售设备中进行。令人惊奇地发现，这种预处理不会使树脂过分聚合或进入到膜中。通过往树脂液中加入含氢氧化物的盐或其水溶液进行预处理。适宜使用金属氢氧化物或金属氢氧化物的混合物，优选碱金属氢氧化物。合适的 碱金属氢氧化物的例子有 *LiOH*、*NaOH* 和 *KOH*。最好使用 *NaOH* 和 *KOH*。预处理后树脂水溶液的 *pH* 适宜高于 5，优选 8—13。

按照涉及对树脂液进行氢氧化物预处理的本发明的另一优选方案，电渗析单元池可包括第一和第二隔室、阴离子选择膜和第一阳离子选择膜。阴离子选择膜面朝阳极，第一阳离子选择膜面朝阴极，第一隔室面朝阴极且由第一阳离子选择膜划界，以及第二隔室由第一阳离子选择膜和阴离子选择膜划界。在该方法中，含氮表卤醇基树脂和氢氧化物离子（如含氢氧化物盐的形式）的水溶液送到第二隔室，卤离子通过阴离子选择膜迁移。氢氧　　离子的抗衡离子 通过第一阳离子选择膜迁移到第一隔室。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室，金属卤化物或酸的水溶液可通过该隔室。水或者优选金属氢氧化物或金属卤化物的水溶液送入第一隔室。

按照包括预处理树脂液的本发明另一优选实施方案，包括第

一和第二隔室、阴离子选择膜和第一阳离子选择膜的电渗析单元池进一步包括第三隔室和面朝阳极的第二阳离子选择膜，从而使卤离子迁移到由阴离子选择膜和第二阳离子选择膜划界的第三隔室。前述盐或金属卤化物的水溶液可送到第三隔室，金属氢氧化物水溶液送入第一隔室。邻接单元池面朝阳极，可以是阳极隔室，金属氢氧化物水溶液可通过该阳极隔室。

本发明使用的阴离子选择膜，亦称作阴离子交换膜允许在由这种阴离子选择膜划界的隔室之间进行阴离子交换。合适的阴离子选择膜的例子是以商品名 *Neosepta*（*Tokuyama Soka* 产）出售的产品。阳离子选择膜，亦称作阳离子交换膜允许在由这种阳离子交换膜划界的隔室之间进行阳离子交换。用于本发明方法的合适的阳离子选择膜的例子是以商品名 *Nafion*（*DoPont* 产）出售的产品。双极性膜允许电解水，合适的双极性膜包括由 *WSI* 出售和生产的产品。在电渗析装置中由膜之间的间隔和膜与电极之间的间隔确定的隔室配有入口和出口以使溶液穿流。

最好，本发明方法的电流密度在 0.01—5kA/m^2 的范围内，最佳 0.1—1kA/m^2。

送入隔室的水溶液温度应适应膜和所用的树脂溶液。如果温度太高，可能发生化学反应，如聚合反应，因此，温度最好低些，以避免表卤醇树脂过分聚合反应。最好冷却溶液，以平衡因电渗析处理产生的升温。温度最好在水溶液的凝固点至约 40℃之间，优选低

于 20℃，最佳 5—20℃。

按照本发明的优选实施方案，在进行电渗析处理之前，同时或之后，还使含氮表卤醇基树脂水溶液与阴离子交换树脂接触，最后在电渗析处理的同时或之后接触。当采用同时操作方式时，送入了树脂水溶液的隔室宜含有阴离子交换树脂。阴离子交换树脂是本领域专业人员已知的，可参考 *Ullmann* 的“工业化学大百科全书”（第 *A14* 卷，第 393 页，1989）。使用一般带有阳离子基团如 $R—NH_3^+$，$R_2NH_2^+$，R_3NH^+，R_4N^+ 和 R_3S^+ 的碱性阴离子交换树脂比较合适，其中在每一个上述基团中的至少一个 R 代表聚合物基体。可使用的聚合物基体的例子包括基于聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、苯酚—甲醛和聚烷基胺树脂的物质。可用于本发明方法的阴离子交换树脂在上面提到的 *UUmann* 文献以及 *WO* 92/22601 中做了介绍，该文献在此结合入本文做参考。

最好，用于本发明方法的碱性阳离子含有叔氨基或季铵基或其混合物。相对于弱碱性阴离子交换树脂，优选强碱性阴离子交换树脂。强碱性阴离子交换树脂的例子包括带有含三个低级烷基取代基的季铵基或含至少一个低级醇取代基的季铵基的树脂。也可使用混合树脂。最优选的阴离子交换树脂是带有选自三甲铵、二甲基乙醇铵以及它们的混合物的季铵取代基类的强碱性阴离子交换树脂。

含氮表卤醇基树脂水溶液在进行电渗析处理前可具有低 *pH*，如约 4 或更低的 *pH*。在处理过程中，常将 *pH* 提高到高值，如约 12

或更高的 *pH*。处理之后，用酸调节树脂水溶液的 *pH* 以提供 *pH* 低于 5 的产物。最好，将 *pH* 调节到约 3—5，以获得具有更好贮存稳定性的树脂水溶液。采用任何可用的有机或无机酸或其任何混合物来调节 *pH*。优选的有机酸包括甲酸、乙酸和柠檬酸，而优选的无机酸包括硫酸和磷酸。

在本发明另一优选实施方案中，在过程中电极的极性转换至少一次，以定期转换比较合适。为了最大限度地减少在将加入了树脂水溶液的隔室划界的膜上的任何堵塞且最好当使用含双极性膜的单元池时可采用这种方法。最好，邻接加入了树脂水溶液的隔室的隔室进料也至少转换一次，优选以电极极性同样的间隔进行，以避免往树脂水溶液中引入卤离子。如果需要的话，其它进料也可转换，本领域专业人员容易理解这种情况。

按照本发明另一优选方案，电渗析装置含有至少两个渗析单元池。该装置宜包括一排邻接的单元池，它们在阳极和阴极之间以叠置(*stack*)形式排列。多个单元池装置可含有同一类型的单元池或不同类型的单元池。本领域专业人员可以理解，单元池最好叠置排列。在多个单元池装置中，来自一个池隔室的出料可以是另一池隔室的进料流。

在本方法中，阳极可以由任何在阳极电解液中阳极极化稳定的导电材料制成。可使用尺寸稳定的阳极，这种阳极可由钛、锆、铪、银或其混合物制成，其活性表面层是钌、铱、铂、钯或它们的混

合物。合适的 工业阳极的例子是以商品名 *DSA* 由 *Permascand* 出售的产品。合适的阳极也可由石墨制成。

典型的阳极反应是按照以下反应的放氧反应：

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

如果阳极电解液中存在卤离子，则在阳极发生卤素形成反应。因此，如果阳极电解液中存在氯离子，则按照以下反应发生氯形成反应：

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

阳极也可以是氢去极化阳极，其中在气体扩散电极中按照以下反应氢气被氧化：

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

阳极适宜由在阴极电解液中阴极极化条件下稳定的导电材料制成。可提到的阴极材料的例子有钢、不锈钢、镍和石墨。阴极也可以包覆多种催化剂，如氧化钌。典型的阴极反应是按照以下反应的放氢反应：

$$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$$

阴极也可以是氧去极化阴极，其中在气体扩散电极中按照以下反应氧被还原：

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

本发明的电渗析处理可作为分批、半连续或连续法进行。最好，使用半连续或连续法，最佳为连续法。连续法包括连续往池隔

室中加入含氮表卤醇基树脂水溶液、连续将树脂液进行电渗析处理，然后连续从隔室中排出溶液。树脂可以再循环，而且适宜再循环，直至获得所需有机和无机卤素含量。

本发明可使用的流速取决于工艺条件，且易于本领域专业人员在考虑了诸因素如所用的电渗析装置、隔室尺寸、生产能力和电流密度后确定。

本发明还涉及由本方法获得的低有机和无机卤素含量的含氮表卤醇基树脂水溶液作为造纸、板和纸板添加剂的用途。树脂水溶液最好用作湿强剂，但也可用作滞留助剂、阴离子废物捕集剂和精压促进剂。

以下参考附图1—5更详细地介绍本发明。不过，本发明并不限于举例说明的实施方案，在权利要求书的范围内可以实现多种其它的变种。以下提到的溶液是水溶液。

图1是说明含有一种包括两个阴离子选择膜的电渗析单元池的电渗析装置的示意图。

图2说明了另外包括一个阳离子选择膜的图1的电渗析装置的示意图。

图3是说明含有两个图2电渗析单元池的电渗析装置的示意图。

图4是说明包括一个阴离子选择膜、一个阳离子选择膜和一个双极性膜的电渗析装置的示意图。

图5是说明含有两种不同的电渗析单元池的电渗析装置的示意图，它适用于树脂水溶液用氢氧离子预处理的情况。

图1示意说明了电渗析装置(1)，它含有一个电渗析单元池(2)，后者介于阳极(A)和阳极(C)之间。该单元池包括第一和第二隔室(3,4)以及第一和第二阴离子选择膜(5,6)。邻接该单元池的另一隔室面阳极，以下称作阳极隔室(7)。包括含氮表卤醇基树脂的水溶液通过第二隔室(4)，氢氧化钠溶液通过第一隔室(3)，而氯化钠或硫酸钠溶液通过阳极隔室(7)。

通过在电极间建立电势差，第一隔室(3)中的氢氧化物离子通过第一阴离子选择膜(5)迁移到第二隔室(4)，且树脂中的有机和无机卤素通过第二阳离子选择膜(6)以卤离子的形式迁移到阳极隔室(7)。由于电渗析处理，包括具有低含量有机和无机卤素的含氮表卤醇基树脂的水溶液从第二隔室排出。

在本发明的方法中，阳极隔室的进料可以是上述盐、金属卤化物、酸或金属氢氧化物的水溶液。在溶液中，离子应具有良好的导电性，而且它们最好呈电化学惰性。

图2说明了与图1示出的装置类似的电渗析装置(8)，其中单元池(9)另外包括第三隔室(10)和面朝阳极的阳离子选择膜(11)。邻接该电渗析单元池的另一隔室面朝阳极，以下称作阳极隔室(12)。溶液通过上述第一和第二隔室(3,4)。另外，氯化钠溶液通过第三隔室(10)，且氢氧化钠溶液通过阳极隔室(12)。

通过在电极间施加电势差，第一隔室(3)中的氢氧离子通过第一阴离子选择膜(5)迁移，第二隔室(4)中的卤离子通过第二阴离子选择膜(6) 迁移，而阳极隔室(12)中的钠离子被迫通过阳离子选择膜(11) 迁移到第三隔室(10)，由此与来自第二隔室(4)的卤离子结合，在第三隔室(10)中形成增强的卤化钠溶液。通过电渗析处理，降低了树脂水溶液中的有机和无机卤素含量。可将氢氧化物进料流分成分别进入第一隔室和阳极隔室的进料液，来自所述隔室的出料液　　汇成可再生的料流。

电渗析装置可含有两个或多个单元池。图 3 示出了含有两个介于阳极(A)和阴极(C)之间的图 2 示出类型的单元池的装置(13)。阳极隔室(14)排列在阳极和面朝阳极的单元池之间。溶液最好再循环，或者返回到它们产生的隔室，或者返回到另一池的相应隔室。

当双极性膜用于本发明的方法时，电渗析装置可按图 4 设计。在装置(15)中，单元池(16)包括第一、第二和第三隔室(17,18,19)，双极性膜(20)，阴离子选择膜(21)和阳离子选择膜(22)。邻接该电渗析单元池的双一隔室面朝阳极，以下称作阳极隔室(23)。包括含氮表卤醇基树脂的水溶液送入第二隔室(18) ，硫酸水溶液通过第一隔室(17)并进入阳极隔室(23)，水或盐酸水溶液通过第三隔室(19)。

通过在电极间建立电势差，在双极性膜(20)中水的电离导至了

氢氧离子转移到第二隔室(18)中。另外，第二隔室中的卤离子通过阴离子选择膜(21)迁移到第三隔室(19)中，送入阳极隔室(23)中的质子通过阳离子选择膜(22)迁移到第三隔室(19)，在那里形成了氢卤酸的增强溶液。

双极性膜多单元池装置适宜含有至少一个、优选一个以上的包括阴离子选择膜和双极性膜类的单元池。优选多个这样的池叠置在电极间且面朝阴极。最好，该装置另外含有面朝阳极的图4介绍类型的单元池。

图5是说明可用于降低预先用氢氧离子处理的树脂水溶液中有机和无机卤素含量的电渗析装置的示意图。装置(24)含有两个不同的电渗析单元池，其中第一单元池(25)面朝阴极且包括第一和第二隔室(26,27)，第一阳离子选择膜(28)和阴离子选择膜(29)；第二单元池(30)包括第一、第二和第三隔室(31,32,33)、第一阳离子选择膜(34)、阴离子选择膜(35)和第二阳极选择膜(36)。邻接第二电渗析单元池的另一隔室面朝阳极，以下称作阳极隔室(37)。包括含氮表卤醇基树脂和氢氧化钠的水溶液通过两个单元池的第二隔室(27,32)，氢氧化钠水溶液通过第一单元池的第一隔室(26)，氯化钠水溶液通过第二单元池的第一隔室(31)，盐酸水溶液通过第三隔室(33)，硫酸水溶液通过阳极隔室(37)。

通过在电极间施加电势差，树脂液中的卤离子通过两个单元池的阴离子选择膜(29,35)分别迁移到第二单元池的第一和第三

隔室(31,33),而树脂液中的钠离子通过两个单元池的第一阳离子选择膜(28,34) 分别迁移到两个单元池的第一隔室(26,31)。树脂液可再循环,且在过程中可加入进一步的氢氧化钠。

图 5 所示 的用于处理预先用氢氧离子处理的树脂水溶液的多单元池装置适宜含有至少一个、优选多于一个包括阳离子选择膜和阳离子选择膜类的单元池。优选多个这样的池叠置在电极之间并面朝阴极。最好,该装置进一步含有面朝阳极的单元池,后者为包括第一阳离子选择膜、阴离子选择膜和第二阳离子选择膜类型的单元池。

以下用实施例进一步说明本发明,但这些实施例不并限制本发明的范围。份数和百分数分别以重量份和重量百分数计,除非另外注明。实施例中使用的溶液是水溶液。

实施例 1

主要由图 2 概述类型的电渗析装置用于电渗析处理由 *WO* 92/22601 实施例 3 中介绍的方法生产的聚氨基酰胺—表氯醇基树脂。树脂液的固含量为 20*wt%*,粘度 12*mPas*,并于 20℃的温度开始处理。

使约 2 升起始 1*M* 氢氧化物溶液和 2 升起始 0.1*M* 氯化钠溶液通过图 2 介绍的隔室。该方法是通过以 140*ml/h* 流速连续泵入溶液通过诸隔室并使 10*A* 电流通过诸隔室而进行的。起始电压为 6.9*V*。电渗析装置的电极表面积为 250cm^3,因此电流密度约

$40mA/cm^3$。

100 分钟后停止处理，收集的树脂液加热到 35℃，并于此温度保温直至粘度达到 20*mPas*(25℃)。通过加入硫酸将树脂液的 *pH* 调到 3.5。

树脂液的分析数据如下：

	处理前	处理后
有机氯(*OX*)	0.45%	290*ppm*
无机氯(Cl^-)	2.10%	170*ppm*
总氯	2.55%	460*ppm*
DCP 含量	1250*ppm*	<8*ppm*
CPD 含量	260*ppm*	<8*ppm*
AOX	3.8*g/l*	25*ppm*

使用 *AOX*—燃烧设备，按照标准方法测定总氯含量。采用银盐定量滴定测定无机氯含量。有机氯含量以总氯含量和无机氯的差值测定 。*DCP* 和 *CPD* 含量采用气体色谱法(监测限为 8*ppm*)测定。*ADX*(可吸收的有机卤)按照 *DIN*38049 第 14 部分测定。

显然，有机和无机氯以及付产物含量得到大大降低。

实施例 2

在本例中，使用实施例 1 的电渗析装置，只是两个阳离子选择膜(通过这些膜泵送树脂液)之间的空间中装入强碱性阴离子交换树脂(*Levatit* ™*M*206，*Bayer* 产)。

在本例中类似地使用起始用于实施例1的方法的表卤醇基树脂、*NaOH* 和 *NaCl* 的溶液。以 190*ml/h* 的流速泵送溶液通过诸隔室，同时在电极间通入 10*A* 电流。电压约 7.0—8.0*V*。

3小时后停止处理，收集的树脂液加热到 30℃进行进一步的聚合，直至粘度达到约 20*mPas*。然后，用硫酸将 *pH* 调到 3.6。

树脂液的分析数据如下：

	处理前	处理后
有机氯(*OX*)	0.45%	110*ppm*
无机氯(Cl^-)	2.10%	120*ppm*
总氯	2.55%	230*ppm*
DCP 含量	1250*ppm*	<8*ppm*
CPD 含量	260*ppm*	<8*ppm*
AOX	3.8*g/l*	<20*ppm*

按实施例1介绍的方法测定分析数据。

实施例3

在本例中使用实施例1的电渗析装置，只是面朝阴极的第一阴离子选择膜用阳离子选择膜替代。以 *WO* 92/22601 实施例3中介绍的类似方式制备聚 氨基酰胺—表卤醇基树脂，但使用增加了5%的表卤醇的摩尔比。树脂液的固含量为 19*wt*%，*pH* 为 5，粘度为 19*mPas*。

于室温下，将由 20*ml*50%*NaOH* 和 85*ml* 水制得的氢氧化钠

溶液加到395g树脂液中来预处理树脂液。所得树脂液的固含量为15wt%。将碱预处理的树脂液装入一个用冰浴冷却的烧杯中，并以5l/h的速率连续泵送通过第二隔室。另外，起始1M氢氧化钠溶液连续泵送分别通过第一和阴极隔室，起始0.1M氯化钠溶液连续泵送通过第三 隔室。起始电流和电压分别为10.0A和9.5V。

3小时后，将5ml50%NaOH溶液进一步加到预处理液中。4小时15分钟后使过程停止。将碱树脂液(pH—13)加热到40℃，并于该温度保温，直至达 到2 0mPas粘度。用硫酸将pH调到3.6。产物的固含量为17.7wt%。

树脂液的数据分析如下：

	预处理和电渗析处理之前	处理之后
有机氯(OX)	0.95%	300ppm
无机氯(Cl^-)	1.74%	280ppm
总氯	2.69%	580ppm
DCP含量	3416ppm	<10ppm
CPD含量	906ppm	20ppm
AOX	4.6g/l	47ppm

分析数据是按实施例1介绍的方法测定的。

实施例4

主要由图4概述的包括双极性膜的电渗析装置用于处理按实施例3介绍的方法制备的聚氨基酰胺—表氯醇基树脂水溶液。将

395g 树脂水溶液用 105ml 水稀释，得到 15wt% 固含量。树脂水溶液用冰浴冷却并以 7.5l/h 流速连续泵送通过第二隔室。另外，起始 1M 硫酸溶液和水连续泵送通过图 4 介绍的隔室。在该方法中，电流和电压分别约 5.0A 和 18—30V。

1 小时 50 分钟后，停止电渗析处理，并将树脂水溶液加热到 30℃并于该温度保温，直到粘度达到 20mPas。加硫酸将 pH 调到 3.5。

树脂液的分析数据如下：

	处理之前	处理之后
有机氯(OX)	0.95%	670ppm
无机氯(Cl^-)	1.74%	880ppm
总氯	2.69%	1550ppm
DCP 含量	3416ppm	15ppm
CPD 含量	906ppm	57ppm
AOX	4.6g/l	76ppm

分析数据是按实施例 1 介绍的方法测定的。。

实施例 5

在本例中，测试在实施例 1—4 中制备的树脂溶液的湿强效率。在导向(pilot) 造纸机上(速度 2m/min)制备约 70g/m² 的试片。配料由已拍打成 26°SR Schopper Riegler 排出度的漂白的经硫酸处理的松木(pine sulphate)/经硫酸处理的桦木(birch sulphate)/经

硫酸处理的山毛榉（*beech sulphatte*）的 30/35/35 混合物。填料 *DX* 40(*Omua*) 和粘土(高岭土 *B*)(各 5*wt*%)于 25℃加入原料中。在原料稀释后，将树脂液加到造纸机中。料箱的原料稠度约 0.3%，对于所有产物和浓度，*pH* 保持在 7.2—7.8，且不经调节。干燥段中机筒的温度调节到 60℃/80℃/90℃/110℃。

测试前，将纸于 100℃固化 30 分钟。纸带在使用 *Alwetron TH1*™ 流体测试机（*Gockel* &*Co. GmbH*, *Munich*）折断长度测定之前于 23℃浸入蒸馏水中。

试验结果如下：

剂量(%干含量	折断湿长 实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
0.3	730	730	840	810
0.6	980	990	1120	1140
0.9	1180	1140	1295	1280

说　明　书　附　图

图 1

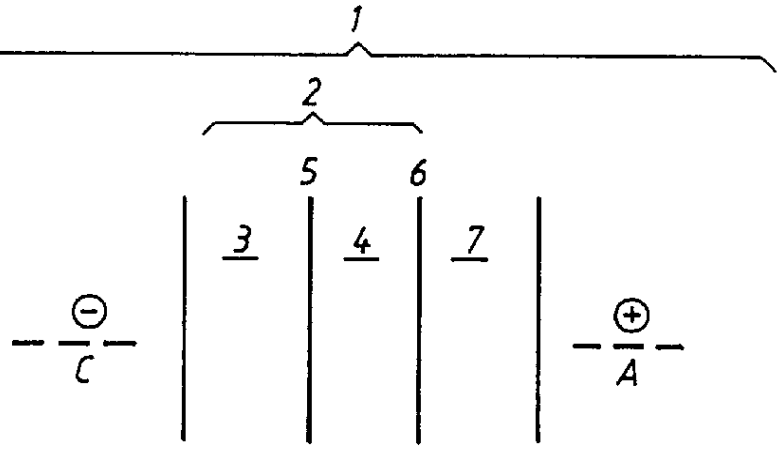


图 2

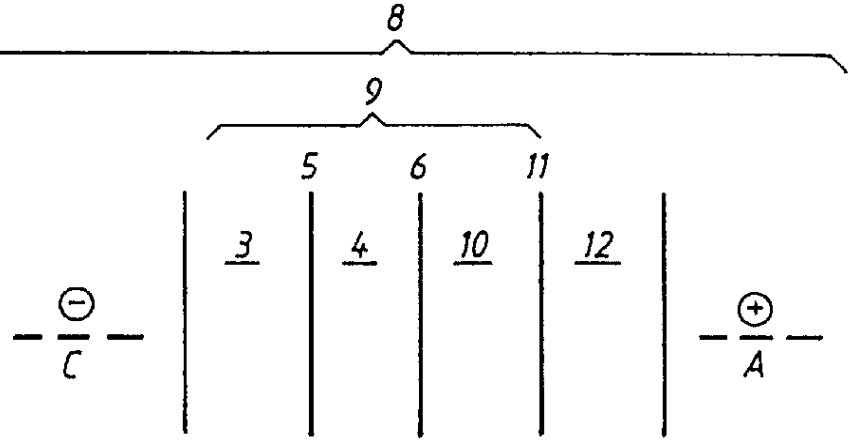


图 3

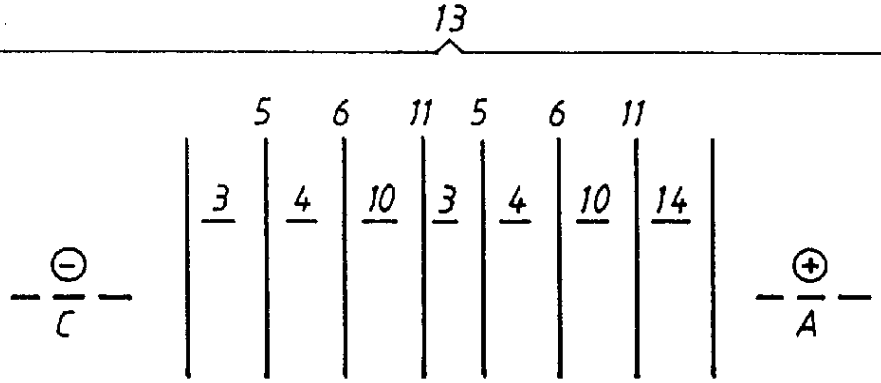


图 4

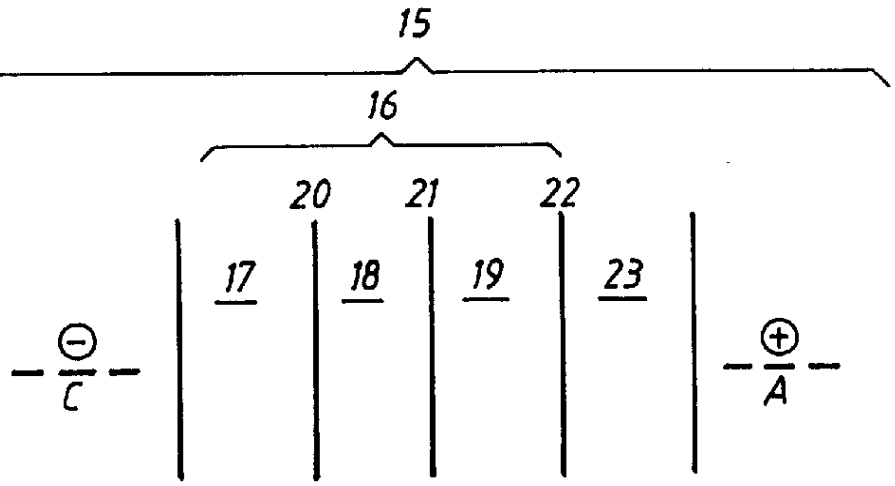
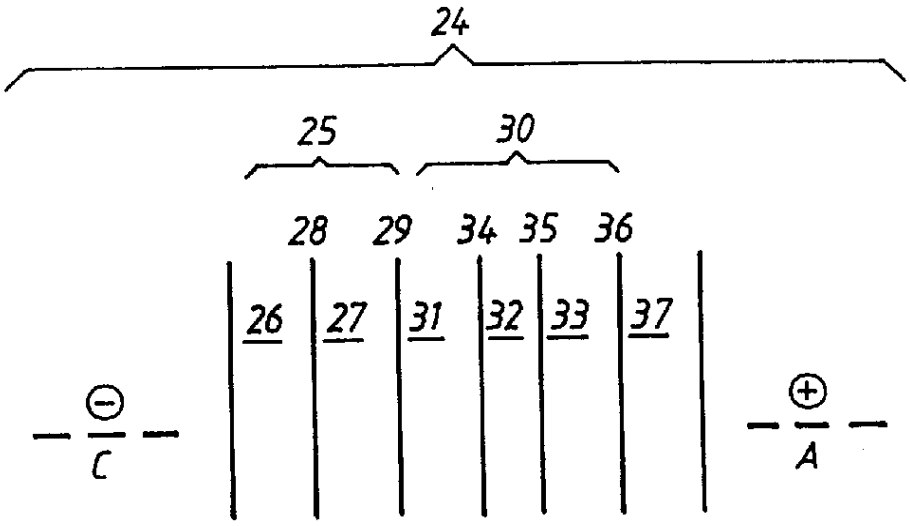

15
16
20
21
22
17
18
19
23
⊖
C
⊕
A

图 5


24
25
30
28
29
34
35
36
26
27
31
32
33
37
⊖
C
⊕
A