

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

B01J 41/12



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 08570 A

CN 85 1 08570 A

[43]公开日 1986年7月30日

[21]申请号 85 1 08570

[22]申请日 85. 11. 23

[30]优先权

[32]84.11.23 [33]美国(US) [31]674,444

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州48640米德兰

[72]发明人 W·斯蒂芬·伯姆 威廉姆·I·哈里斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 孙令华 李维英

[54]发明名称 氯含量很低的阴离子交换树脂的制
备方法

[57]摘要

一种制备以树脂活性部位为基准氯化物总含量少于0.5当量百分数的阴离子交换树脂的方法。它包括制备交联的聚合物珠,其方法是(a)生成许多交联的自由基基体在水连续相中的悬浮液,(b)使该自由基基体与至少含一种单体的单体进料在能使单体进料被自由基基体吸收,且自由基基体中的自由基能对该单体进料与自由基基体的聚合反应起催化作用的条件下接触,使上述交联聚合物珠卤烷基化和官能化,使官能化的交联聚合物珠在低于60℃的温度下与有效量的至少一种能与氯离子交换的试剂接触。

242/8601724/05

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种制备以树脂活性部位为基准氯化物总含量少于0.5当量百分数的阴离子交换树脂的方法，

其中包括：

(1) 制备交联的聚合物珠，方法是：

(a) 生成许多交联的自由基基体在水连续相中的悬浮液；

(b) 使上述自由基基体与至少含一种单体的单体进料在这样的条件下接触，该条件应使上述单体进料被上述自由基基体吸收，且上述自由基基体中的自由基对上述单体进料与自由基基体的聚合反应起催化作用，

(2) 使上述交联的聚合物珠卤烷基化，

(3) 用胺化剂使卤烷基化了的交联的聚合物珠官能化，

(4) 取代经过官能化的交联的聚合物珠中的氯离子，本方法的特点在于氯化物离子的取代是通过在低于60℃的温度下使经过官能化的交联的聚合物珠与有效量的至少一种能与氯离子交换的试剂相接触而实现的。

2. 权利要求1所述的方法，其中所述的经过官能化的交联聚合物珠首先与有效量的碳酸盐、碳酸氢盐或二者的组合物接触；然后再与有效量的氢氧化物接触。

3. 权利要求1所述的方法，其中所述的经过官能化的交联的聚合物珠与有效量的氢氧化物接触。

4. 权利要求1所述的方法，其中所述的经过官能化的交联的聚合物珠在低于50℃的温度下与有效量的至少一种能与氯离子交换的试剂接触。

5. 一种按照权利要求 1 所述的方法制造的阴离子交换树脂。

氯含量很低的阴离子交换树脂的制备方法

本发明涉及离子交换树脂，特别是氯含量很低的阴离子交换树脂。

阴离子交换树脂用于许多水处理，以净化与金属尤其是与黑色金属接触的水流。遗憾的是这些树脂含有以氯离子和有机氯化物的形式存在的氯，会渗入被处理的液体，引起上述金属的腐蚀。

用下列溶液处理可取代树脂中的氯化物离子：（1）含有树脂对之具有优先选择性的离子的溶液，这种选择性接近、等于或超过氯化物；（2）含有树脂对之具有由低到高的选择性的离子的高浓度溶液；（3）含有与树脂具有很高亲和力的络合物的液体。另外，氯化物含量高的树脂在高温、压力等条件下会失去氯化物，将其给予较纯的溶剂或溶剂混合物。

遗憾的是，用上述技术使阴离子交换树脂从通常的氯化物形式转化为氢氧化物形式并不能达到完全除去活性氯离子的目的。在典型的低氯化物含量阴离子交换树脂中，氯化物含量占可交换离子总数的2~10当量百分数。这些树脂的氢氧化物形式的官能显然是有限的。

所以，美国专利4,025,467号透露了活性氯化物含量低于5%的强碱阴离子交换树脂的制备方法。这种方法是溶剂取代非离子化的氯离子。它是在苛刻的碱性条件和较高的温度下在含水介质中处理树脂。但这种苛刻的处理并不理想的，因为它费时，并不经济，所得离子交换树脂易于破坏且其交换能力比所要求的低。

鉴于上述技术的缺陷，很希望能提供一种不需要采用苛刻的条件就能制备氯化物含量很低的离子交换树脂的方法。

本发明的一个方面是发明一种以活性部位为基准氯化物的总含量少于0.5当量百分数的阴离子交换树脂的制备方法。它包括(1)制备交联的聚合物珠,其方法是(a)生成许多交联的自由基基体在水连续相中的悬浮体(b)使上述自由基体与至少含一种单体的单体进料在这样的条件下接触,该条件应使上述单体进料被上述自由基基体吸收,且上述自由基基体中的自由基对上述单体进料与自由基基体的聚合反应起催化作用,(2)使上述交联的聚合物珠卤烷基化,(3)用胺化剂使卤烷基化了的交联聚合物珠官能化,(4)取代经过官能化的交联聚合物珠中的氯离子,本方法的特点在于氯离子的取代是通过在低于60℃的温度下使经过官能化的交联聚合物珠与有效量的至少一种能与氯离子交换的试剂相接触而实现的。

本发明的另一个方面是发明一种基本上不含活性氯化物的阴离子交换树脂。例如,按照本发明的方法就可制造出上述阴离子交换树脂。

本发明的树脂在许多要求净化水溶的水处理应用中是有用的。树脂中有机氯化物和无机氯化物的含量都是低的。

可用于制备共聚物粒的单体是便于悬浮聚合的烯属不饱和单体。这种可悬浮聚合的单体在本领域是众所周知的,其实例可参考开尔文·E·希尔德开尼特(Calvin·E·Schildknecht)主编的,1956年由纽约综合科学(Interscience)出版公司出版的《聚合物方法》一书的第三章“悬浮聚合”(由E·托马斯多夫[E·Trommsdorff]C·E·希尔德开尼特[C·E·Schildknecht]编写)第69~109页。在该书希尔德开尼特编写的第78~81页上的表II中列出了可用于本发明实施的各种单体。适用于本发明实施的单烯键不饱和单体和多烯键不饱和单体在美国专利4,419,245号中也有透露。在这些可进行悬浮聚合的单体中,对本发明来说特别有

价值的是非水溶体单体，包括苯乙烯、乙烯基萘、烷基取代的苯乙烯（特别是乙烯基甲苯和乙基乙烯基苯之类的单烷基取代的苯乙烯）之类的单乙烯基芳香烃；二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基二甲苯、二乙烯基萘、三乙烯基苯、二乙烯基二苯醚之类多乙烯基芳香烃； α ， β —烯键不饱和羧酸酯，特别是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，各种二丙烯酸亚烃酯和二甲基丙烯酸亚烃酯以及一种或多种上述单体的混合物。在上述单体中，最好采用单乙烯基芳香烃、特别是苯乙烯或苯乙烯与单烷基取代的苯乙烯的混合物；多乙烯基芳香烃，特别是二乙烯基苯； α ， β —烯键不饱和羧酸酯，特别是甲基丙烯酸甲酯或含有甲基丙烯酸甲酯的混合物，最好是苯乙烯和二乙烯基苯或苯乙烯，二乙烯基苯和甲基丙烯酸甲酯的混合物。

适用于本发明的引发剂最好是一种常用的化学引发剂，能在烯键不饱和单体聚合时产生自由基。这类引发剂的代表包括偶氮二异丁腈之类的偶氮化合物，过氧化苯甲酰、叔丁基过辛酸盐，叔丁基过苯甲酸盐，过碳酸异丙酯之类的过氧化物。有几种催化剂在美国专利 4, 192, 921；4, 246, 386；4, 283, 499 号中有透露。引发剂的用量应足以使单体混合物中的单体组分发生共聚。这用量一般根据许多因素变化，这些因素包括所采用的引发剂的种类，单体混合物中单体的种类和比例。一般，引发剂的用量为单体混合物总重的 0.02~1%，最好为 0.05~0.5%。

单体是便于在搅拌的情况下在合适的悬浮介质（如水或其他含水液体）中悬浮的。适用于本发明的悬浮剂是那些有助于保持小滴在含水液体中分散的材料。总的来说，通常用于单烯键与多烯键不饱和单体悬浮聚合的悬浮剂都是便于本发明采用的。这类悬浮剂的代表是明胶、聚乙烯醇、硅酸镁、羟乙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基甲基纤维素等。

适用的悬浮剂在美国专利 4, 419, 245 号中有透露。

在此所用的悬浮介质（即水相）的用量随悬浮剂的种类和用量以及单体的用量而异，一般其用量为单体与悬浮介质混合物的重量的 30~70%，最好是 40~60%。

本发明的共聚物珠的制备很方便。其方法是生成交联的含自由基的基体（以下简称“自由基基体”），并使上述自由基基体与至少含一种单体的单体进料在这样的条件下接触，该条件应使自由基能对上述单体的聚合起到催化作用以生成聚合物珠。上述聚合是一种悬浮聚合，聚合基体和要聚合的单体在一合适的悬浮介质中悬浮，该介质通常是含悬浮稳定剂的水溶液。

将制得的自由基基体在一适当的悬浮介质中悬浮。该悬浮介质一般是不溶解自由基基体和要接触的单体的一种液体。典型的悬浮介质是含有 0.1~1.5 重量百分数悬浮稳定剂的水溶液。另外，悬浮液可适当含有聚合阻止剂，分散剂与其他已知对烯键不饱和单体的悬浮聚合有利的材料。

适用的析相材料最好是能用作单体的溶剂而不会溶解共聚物的材料。析相有机材料是惰性的，这表现在它不会与单体、共聚物或悬浮介质起作用，单体能在其中溶解，共聚物则不溶。一般采用沸点高于 60°C 的有机材料。合适的析相有机材料包括芳香烃和脂族烃。例如：异辛烷，己烷，苯，甲苯，二甲苯等，也包括美国专利 3,716,482 号中透露的那些非卤代的“非溶剂”（“non-Solvents”）。析相有机材料的用量是可变的，其范围为起始混合物中所用有机材料和单体的重量的 10~60%。

使悬浮液在一定的条件下与单体进料（至少含一种烯键不饱和单体，最好是交联单体）接触，该条件应使自由基基体中所含的自由基能

起催化作用使上述单体进料聚合。这种技术在美国专利

4, 419, 245号和1983年6月22日提交的美国专利申请序号第506, 911 中有介绍。最好用上面提到的美国专利申请序号第506, 911号中所介绍的技术制备共聚物粒。单体进料最好连续加入悬浮液。一般, 单体进料的用量是可以变化的、但通常应少于所用单体的总重的80%。单体进料加入所花的时间也是可变的, 但最好为1~10小时。

保持聚合的条件直至单体的聚合基本完成。并提高反应混合物的温度来使反应完成。如果共聚物珠含有大孔, 就应采用蒸馏的方法以除去珠中的析相有机材料。共聚物珠可用通常的技术进行分离。

本发明的共聚物粒或珠的大小是可以变化的、宜为50~2000微米, 最好是200~1200微米。珠的大小可通过控制搅拌速率、悬浮剂类型和单体用量或控制自由基的最初大小和单体进料用量而进行控制。

将共聚物粒或珠转化为阴离子珠所用的技术是众所周知的, 即将单烯键式多烯键不饱和单体的交联的加聚物转化为这种树脂的技术。用共聚物珠(如交联的聚苯乙烯珠)制备强碱或弱碱树脂时, 珠宜卤烷基化, 更好地是卤甲基化, 最好是氯甲基化, 然后使离子活性交换基结合到卤烷基化的共聚物上。交联的加成共聚物的卤烷基化方法和所用的卤烷基化剂在本领域也大家所熟知的。本发明参考了这些方法。其实例是美国专利2, 642, 417; 2, 960, 480;

2, 597, 492; 2, 597, 493; 3, 311, 602;

2, 616, 817; 4, 025, 467号以及1962年由麦格劳—黑尔(McGraw—Hill)图书公司出版的赫尔弗里希

(F. Helfferich)所著“离子交换”一书。典型的卤烷基化反应

是用卤烷基化剂（宜用溴甲基甲醚、氯甲基甲醚、或甲醛基与盐酸的混合物，最好是氯甲基甲醚）使交联的加成共聚物溶胀，然后使共聚物与卤烷基化剂在有弗瑞德—克来福特（Friedel—Crafts）催化剂（如氯化锌、氯化铁或氯化铝）存在的情况下起作用。这种卤烷基化共聚物是树脂活性部位的基础。

一般，由卤烷基化的珠制备离子交换珠的方法是使该珠与一种能取代卤烷基的卤素的化合物接触，该基团反应后生成活性离子交换基团。也就是交联的聚合物珠被官能化。制备离子交换树脂（即弱碱树脂和强碱树脂）所用的这种化合物和方法在本领域是众所周知的，并在美国专利 2,632,000；2,616,877；2,642,417；2,632,001；2,992,544 号和上述 F·赫尔弗里希（F·Helfferich）“离子交换”一书中都有实例。制备弱碱树脂的典型方法是使卤烷基化交联聚合物珠与氨、伯胺或仲胺接触，或与 1,2-乙二胺、丙邻二胺之类的多胺接触。典型的伯胺和仲胺包括甲胺，乙胺，丁胺，环己胺，二甲胺，二乙胺等，也包括各种多胺。制备强碱离子交换树脂时采用三甲胺、三乙胺、三丁胺、二甲基异丙醇胺，乙基甲基丙基胺，二甲基胺乙醇之类的叔胺作胺化剂。

胺化一般包括加热卤烷基化的聚合物珠与至少化学计算量的胺化剂（即氨或胺）的混合物，使温度达到足以使胺化剂取代结合在聚合物苯核的 α 碳原子上的卤素原子。宜选用水、乙醇、甲醇、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二甲氧基甲烷或其组合物作反应介质。通常，胺化的条件应使阴离子交换部位（即活性部位）均匀分散遍及整个珠。

制备低氯化物树脂是使经过官能化的卤烷基化共聚物粒转化，所用的方法宜包括两个连续的步骤。需要两步是由于氯离子和氢氧离子的选择性是不同的。非常强的碱基对具体的阴离子的选择性在某种程度上

取决于所用的强碱基、树脂、基体等因素。然而，惠顿 (Wheaton) 和鲍曼 (Bauman) 在“工业工程化学”杂志 (第 43 卷, 第 1088 页, 1951 年) 上确认对于通用的阴离子交换树脂来说, 选择性的顺序如下: 水杨酸盐 > 碘化物 > 酚 > 硫酸氢盐 > 亚硝酸盐 > 溴化物 > 氟化物 > 亚硫酸氢盐 > 硝酸盐 > 氯化物 > 碳酸氢盐 > 磷酸二氢盐 > 甲酸盐 > 乙酸盐 > 氨基乙酸盐 > 氢氧化物 > 氟化物。另外, 离子交换剂一般喜欢具有最高价、具有最小水化当量体积、具有较大极化度、与一定的离子基团或基体相互作用能力强的且不会与别的阴离子生成配离子的抗衡离子。最好第一步使树脂与碳酸盐溶液、碳酸氢盐溶液或二者的混合物接触。第二步使树脂与氢氧化物溶液接触。或者也可用一步法, 只采用氢氧化物。

碳酸盐、碳酸氢盐或二者的混合物的典型用量宜为每树脂柱床体积采用 20~50, 最好为 30~40 柱床体积。碳酸盐用量可为 0~100, 最好为 70~85 当量百分数; 碳酸氢盐用量可为 0~100, 最好为 15~30 当量百分数。最好采用碳酸盐、碳酸氢盐或二者的混合物的水溶液。所用的这样的混合物水溶液的典型浓度是 5~10% (重量百分浓度)。所用碳酸盐溶液的浓度可为 0 以上至 30%, 碳酸氢盐溶液的浓度可为 0 以上至 13%。

氢氧化物的用量在采用氢氧化物一步处理法时宜为每树脂柱床体积采用 50~70 柱床体积。当第一步先用碳酸盐和/或碳酸氢盐处理时, 氢氧化物的用量为每树脂柱床体积采用 5~10 柱床体积。氢氧化物系采用其水溶液, 浓度可变, 最好为 10~20%。

本方法所采用的温度可在 60℃ 以下变化, 较好的是在 50℃ 以下, 最好为室温。

料加入的流量为 60~100 毫升/分, 通过 1 英寸 (2.54 厘

米)的柱。

以下是要说明本发明的实例，但本发明决不限于此范围。所有份数和百分数，除非另有说明，都指的是重量，是以有机相和水相的重量为基准的。

例 1

在一装有搅拌器的 3 升不锈钢反应器中每 100 份加入 20 重量份的 0.3% 交联的苯乙烯/二乙烯基苯共聚物粒，其粒子大小为 110~130 微米，并有足量的水使其悬浮。再在搅拌的情况下加入初始单体，它含有 1.6 份二乙烯基苯 (DVB)，27.9 份苯乙烯，0.058 份叔丁基过辛酸盐 (TBPO) (以所用的所有单体的总重为基准)，0.039 份叔丁基过苯甲酸盐 (TBPB) (以所用的所有单体的总重为基准)，0.52 份明胶，0.15 份十二烷基硫酸钠和 0.24 份重铬酸钠。然后加水，加入量应使加入单体进料后重量相比率为 1.1。然后将反应混合物加热到 78℃，并在 78℃ 下保持 2.5 小时，这时开始加入单体进料，它含有 96.4% 苯乙烯和 2% 百分之百的活性 DVB 单体进料用 4 小时的时间以恒定速率加入反应器，直至上述单体进料量占初始单体与单体进料的总重的 55.2% 为止。再将反应混合物在 78℃ 下保持 3.5 小时，然后温度升至 110℃ 并维持大约 2 小时。

例 2

在一装有搅拌器的 3 升不锈钢反应器中每 100 份加入 20 重量份的 0.3% 交联苯乙烯/二乙烯基苯共聚物粒和足量的水使粒子悬浮。再在搅拌的情况下加入初始单体，它含有 2.1 份 DVB，21.0 份苯乙烯，0.058 份 TBPO (以所用的所有单体的总重为基准)，0.039 份 (TBPB) (以所用的所有单体的总重为基准)，0.52

份明胶，0.15份十二烷基硫酸钠和0.24份重铬酸钠。然后加水，加入量应使加入单体进料后重量相比率为1.1。然后将反应混合物加热至78℃并在78℃下保持2.5小时，这时开始加入单体进料，它含有96.4%苯乙烯和2.0%百分之百活性的DVB。单体进料用3.7小时的时间以恒定速率加入反应器，直至上述单体进料量占初始单体与单体进料总重的55.2%为止。再将反应混合物在78℃下保持2.3小时，然后升温至110℃并保持大约2小时时间。

例1和本例都是使共聚物珠在氯化铁存在的情况下与过量的氯甲基甲基醚反应以进行氯甲基化的。然后使氯甲基化了的珠与三甲胺反应以生成具有很多季铵离子的强碱阴离子交换树脂。

例3

将例1的树脂在室温下加入1英寸玻璃柱中，并用60柱床体积的0.14N $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 溶液（含88当量百分数 Na_2CO_3 和12当量百分数 NaHCO_3 ），以65毫升/分的速率洗脱，使树脂转化为碳酸盐/碳酸氢盐的形式。在用 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 洗脱结束后，用5柱床体积的15%活化氢氧化钠水溶液以5毫升/分的速率洗脱。将处理过的树脂离析，并称为样品1。其氯化物总含量、含水率和干重容量列于表I。

用同样的方法将例2的树脂进行处理。离析的样品称为样品2，其结果列于表I。

树脂的干重率测定方法是将氯化物形式的树脂样品放在水分天平上在红外灯下干燥，直至恒重。然后将干燥的树脂在一关闭的容器中冷却至室温。称取干燥树脂（0.5克）放入一合适的烧瓶中，并加入250毫升蒸馏水，50毫升的20%（重量比）硫酸和5克 Na_2HPO_4 ，加热至70°~80℃保持5分钟，5分钟内，将混合物冷却，并

用 0.1 N AgNO_3 滴定，用对氯化物敏感的电极指示终点。干重容量以毫克当量/克树脂表示。

表 I

样品	总 p p m Cl^-	D W C ²	W R C ³
1	92	3.79	51.8
2	117	3.15	48.4
C-1 *	820	4.01	45.8
C-2 *	400	4.53	57.0

* 不是本发明的产品。

¹ C-1 和 C-2 样品是市场售的 OH^- 形式的阴离子交换树脂，是用间歇聚合方法制备的。

² 干重容量用毫克当量/克干燥树脂表示。

³ 含水率用水的百分数表示。

表 I 的数据说明了本发明的低氯化物含量的样品与市场上能获得的样品之间的比较。氯的总含量包含有机氯化物（来自苺基氯）和离子型氯化物的总氯化物。所比较的样品的物理性能是相似的。