

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2001年07月03日	60/302,858	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：	寄存日期：	，寄存號碼：
------------	-------	--------

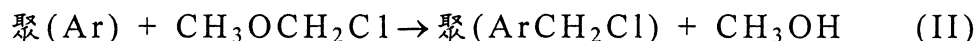
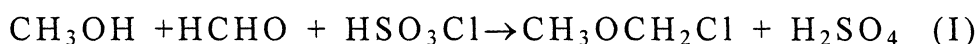
裝
訂
線

五、發明說明(1)

背景

本發明關於一種製備包含交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物之氯甲基化步驟之過程中提昇硫酸之回收且循環。尤其本發明係關於使用非攪拌柱流式急冷程序，接著使回收之反應流體在後續之氯甲基化反應中循環。

交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物之氯甲基化已經使用自含甲醛、甲醇及氯硫酸(見反應式I)之反應混合物製備氯甲基甲基醚(CH₃OCH₂Cl或CME)，且反應之方法進行多年。交聯聚(乙烯基芳系)共聚物之氯甲基化敘述於反應式II中，其中之"Ar"代表芳系環。



就毒性及處理之問題而言，對於分別製備CME之方法較好為就地製備CME且反應(如EP 277,795及U.S.P No. 4,225,677中所述)，例如所有CME氯甲基化或CME本身係由氯甲基化反應混合物且儲存或添加供後續氯甲基化反應用之主要物質之氯甲基化(如U.S.P No.4,636,554、德國專利申請案DD 250,128及U.S.P No. 5,600,022中之敘述)。

當氯甲基化反應完成時，藉由在混合或攪拌下漆加水或適當之有機溶劑散熱，使反應介質去活化或急冷，且確保完全去活化。反應產物經分離，且以與水或有機溶劑以及氫氧化鈉水溶液攪拌之方式洗滌，以移除過量之硫酸且使留下之任一珠粒狀未反應CME降解。接著藉由一般胺化反應製備陰離子交換樹脂產物。使用CSA當作氯甲基化反應

五、發明說明(2)

中之HCl源或當作H₂SO₄反應介質之主要缺點為產生大量之因環境之故需要處理及丟棄之廢棄酸。

本發明解決之問題為藉由使硫酸用量及後續廢棄物丟棄之需求為最小，同時仍使用一般之硫酸氯甲基化反應，獲得物理安定性特性沒有任何降低之需要之陰離子交換樹脂，以克服先前以硫酸氯甲基化為主製備陰離子交換樹脂之方法產生之缺點。

發明概要

本發明係提供一種以多批製程製備陰離子交換樹脂之改良方法，其中之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物係在硫酸存在下氯甲基化，獲得氯甲基化共聚物及硫酸之混合物，接著以急冷溶液使氯甲基化之中間物急冷，接著以胺化劑使氯甲基化中間物官能基化，此改良包括：(a)藉由非攪拌柱流式下流動添加急冷溶液於氯甲基化中間物及硫酸之混合物中，以急冷氯甲基化中間物，獲得包括30至90%硫酸之母液流出物；(b)分離母液流出物，在用於後續氯甲基化反應中；及(c)在硫酸及先前氯甲基化急冷反應製備之一部分包括30至90%硫酸之母液流出物存在下，使額外之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化。

依另一特定具體例，本發明係提供一種依多批製程製備陰離子交換樹脂之方法，包括(i)依第一氯甲基化反應，其步驟為(a)在硫酸存在下，使首先交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化，獲得第一種甲基化中間物及硫酸之混合物；(b)藉由非攪拌柱流式下流動，將急冷溶液添加於氯甲

五、發明說明 (3)

基化中間物及硫酸之混合物中，以急冷第一種氯甲基化中間物，獲得急冷之第一種氯甲基化中間物，獲得包括30至90%硫酸之第一種母液，及(c)使第一種母液流出物分離，重複用於一或多道後續氯甲基化反應中；及(ii)依第二氯甲基化反應，步驟為(a')在硫酸及一部分由先前氯甲基化急冷反應獲得之母液流出物存在下，使第二種交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化，獲得第二種氯甲基化中間物及硫酸之混合物；(b')藉由非攪拌柱流式下流動添加急冷溶液於第二種氯甲基化中間物及硫酸之混合物中，以急冷第二種氯甲基化中間物急冷，獲得急冷之第二種氯甲基化中間物，以獲得包括30至90%硫酸之第二種母液流出物，；及(c')使第二種母液分離，再使用於一或多道後續氯甲基化反應中。本發明另一目的係提供一種後續之方法，其中一部分第一種及第二種母液流出物係用於如(ii)部分、步驟(a')至(c')中所述般重複之一或多道後續氯甲基化反應中。

詳細敘述

本發明者發現一種以使用非攪拌柱流式急冷程序，接著使一部分回收之氯甲基化反應流體循環回到後續之氯甲基化反應中為主，製備陰離子交換樹脂之改良方法。本發明者發現柱流式急冷(提供高濃度回收之硫酸)與循環或再使用之濃硫酸混合物，依選自後續氯甲基化反應之量結合，可意外的達到(1)在陰離子交換樹脂之製備過程中降低主要物質之需求，且降低廢棄硫酸處理對環境之衝擊，及(2)製造符合以一般攪拌急冷非循環硫酸氯甲基化製備之陰離子交

五、發明說明(4)

換樹脂之所有性能規格。

至於本文中所用之下列名詞均為指定之定義，除非文中另有清楚的表示。"共聚物"一詞係指含二或多種不同單體單元之聚合物組合物，且包含位置異構物。本文慣用之"陰離子交換樹脂"係指強鹼性陰離子交換樹脂(SBA)、弱鹼性陰離子交換樹脂(WBA)及分別含季銨官能性(氯化物、氫氧化物或碳酸鹽形式)、二烷基胺基或取代之二烷基胺基官能性(游離鹼或酸性鹽形式)，及胺基烷基磷酸鹽或亞胺基二乙酸鹽官能性之相關陰離子性官能基樹脂。本文中所用"氯甲基化中間物"或"CMI"或"氯甲基化共聚物"係指經過氯甲基化之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物，其中之共聚物中每一芳系環平均含0.5至2個氯甲基基。

本文中使用下列簡寫：SBA=強鹼性陰離子交換樹脂；WBA=弱鹼性陰離子交換樹脂；g=克；ml=毫升；mm=毫米；cm=公分；壓力為千巴斯卡(kPa)，除非另有說明，所列之範圍為含可合併，溫度為攝氏溫度(°C)，且參考之百分比(%)為重量。

本發明之方法係以交聯聚(乙烯基芳系)共聚物之任何氯甲基化反應為主，以硫酸當作介質製備陰離子交換樹脂。交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物一般係依本發明之方法，藉由將CSA加於共聚物、甲醛水溶液、鹽酸水溶液、甲醇及Friedel-Crafts觸媒(例如氯化鐵)之攪拌混合物中氯甲基化。另外，共聚物及Friedel-Crafts觸媒可在形成CSA、甲醛、鹽酸及甲醇之溶液後添加。

五、發明說明 (5)

一般氯甲基化反應係藉由使交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物與CME或相當於每莫耳交聯聚(乙烯基芳系)共聚物為0.5至7，較好1.5至4.5莫耳之形成CME之反應物接觸。

通常氯甲基化反應係藉由使反應溫度維持在低於約50℃，較好20至45℃，且更好30至45℃下進行，接著維持在0至8小時，較好1至4小時。

適當之Friedel-Crafts觸媒包含例如氯化鋅、氧化鋅、氯化鐵、氧化鐵、氯化錫、氯化鋁及氯化鋁；較好該觸媒為氯化鐵。Friedel-Crafts觸媒之一般用量為每莫耳之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物相當於0.01至0.2，較好0.02至0.1且更好0.03至0.07莫耳之觸媒。針對本發明之目的，共聚物之莫耳一般係以每克莫耳之當量分子量為106之苯乙醯-二乙醯基苯共聚物(p(St-DVB))為準。

當氯甲基化反應完全後，反應流體主要由硫酸、未反應之CME、甲醇、水、FeCl₃及氯甲基化反應之其他副產物例如鐵硫酸鹽錯合物、甲縮醛(二甲氧基甲烷)、甲醛與直鏈聚苯乙烯衍生物之寡聚物組成。

在靜置階段，反應混合物冷卻至25-30℃，且終止攪拌。使反應混合物沉降約5分鐘至約1小時，且藉由重力或虹吸管裝置(如傾倒、空氣或氮氣壓力或中度真空吸著)自沉降之小珠粒床底部將氯甲基化反應流體(母液)移入收集槽中。

接著將溶液添加於沉降珠粒床之底部，且持續及同時將沉降珠粒床底部之母液移入(例如傾倒或虹吸)上述相同收集槽，或移入第二收集槽(其內容物隨後可以與第一收集槽之

五、發明說明 (6)

內容物合併)中。"急冷"步驟之目的係稀釋且終止氯甲基化反應，使CMI可以整體製備相對應之離子交換樹脂進一步進行，而不會有安全及環境之問題。

通常，急冷溶液係選自水、稀鹽酸、稀硫酸、甲醇及甲縮醛之一種或多種；較好，急冷溶液為水或甲醇或其混合物，且更好為水。視情況，急冷溶液亦可為稀酸溶液，如1-10% HCl 或1-20% H_2SO_4 。然而，當使用稀酸當作急冷用溶液時，在官能基化成陰離子交換樹脂前，需增加CMI之洗滌量。一般所用急冷溶液量相當於每1份CMI為0.5至5，較好1至4且更好為2至3份比例之急冷溶液，以獲得母液流出物。

如上述收集之母液流出物量會隨著特定之氯甲基化共聚物類型及所需之官能基化程度而定。該母液流出物可以在各階段中收集，且再合併以獲得濃度為30至90%，較好40至70%且更好45至60%之硫酸之適於循環溶液。一般之母液流出物含1至20% CME (為 CME 或其成分反應物(甲醇、甲醛、鹽酸))；0至60%，較好5至50%且更好10至30%之水；及5至30%，較好5至25%，且更好8至20%之甲醇。較好，母液流出物在用於後續氯甲基化反應之氯甲基化急冷前包括40至70%硫酸及1至20% CME 。

較好該母液流出物係依序用於氯甲基化反應中，而不進一步純化。通常後續氯甲基化反應中所用母液流出物(由先前之氯甲基化急冷程序獲得)之量為每一份交聯聚(乙烯基芳系)共聚物為0.75至4，較好1至3且更好1.2至2.5份(重量)母

五、發明說明 (7)

液流出物。

較好，急冷程序係藉由在未攪拌下，先自CMI及硫酸之混合物移除液體或其一部分，獲得母液流出物，接著未攪拌駐留式下流動添加急冷溶液於氯甲基化中間物中。然而，添加急冷溶液之同時可視情況啟動抽除掉起始之母液流體。急冷完全後，接著藉由添加額外之水(較好如上述般為柱流式急冷)，或視情況藉由混合(攪拌)或傾倒洗滌CMI。

一般之CMI係藉由與足量之胺化劑接觸官能基化，獲得陰離子交換樹脂。例如，洗滌之CMI係以氫氧化鈉水溶液中和至pH 8-10，且將胺化劑(如三甲基胺、二甲基胺、二乙醇胺、胺基烷基磷酸鹽化劑、亞胺基二乙酸鹽或N-甲基葡胺，視所需陰離子交換樹脂之種類而定)添加於CMI之水性漿料中。較好，胺化劑係選自二甲基胺、三甲基胺、二乙醇胺、亞胺基二乙酸鹽及N-甲基葡胺之一種或多種。接著使反應混合物之溫度在1-8小時內上升至25至60℃，且在25-60℃下再維持1-8小時。此時將小量50%氫氧化鈉水溶液添加於反應混合物中，且以蒸餾回收任何過量之揮發性胺化劑。

傾倒出所得陰離子交換樹脂珠粒，使之不含殘留液體，且以熱水及稀鹽酸水溶液洗滌，移除殘留之結晶及胺化劑。所得SBA、WBA或陰離子性官能基樹脂係針對陰離子交換容量(毫當量/毫升(meq/ml)或meq/g(乾燥樹脂))、光學外觀(%完美珠粒)或其他需要之性質特性化。

五、發明說明(8)

使用柱流技術"去活化"或"急冷"及使母液與CMI分離，且將至少一部份之回收母液直接再使用(較好未經純化)於後續氯甲基化反應中，可獲得氯甲基化反應中所用硫酸之改良回收，而不需犧牲所得陰離子樹脂珠粒之物理安定性。使用柱流式急冷程序可更有效回收氯甲基化反應母液，而不需明顯稀釋急冷流體本身。另外，使回收母液直接循環於後續氯甲基化反應槽中會因減少使用新主要物質而降低整體成本，且降低沸硫酸處理之需求。另外，未循環進入後續氯甲基化反應中之任一部份回收母液均可經蒸餾，以濃縮形式回收硫酸，接著可銷售或用於其他化學製程中。

依據本發明之方法回收母液取代後續氯甲基化反應中一部分主要物質，而不需進一步純化之事實係出乎意料，因為母液中含有氯甲基化反應副產物(如鐵硫酸鹽錯合物、甲縮醛(二甲氧基甲烷)、甲醛之寡聚物及直鏈聚苯乙烯衍生物)；此等副產物均可能干擾所需之氯甲基化反應。事實上，U.S.P No. 4,636,554、德國專利申請案DD 250,128及U.S.P No.5,600,022均教示氯甲基化反應之反應流體均以HCl處理及進一步純化，且在用於氯甲基化反應之前分離成滿意之主要物質。然而，本發明之方法可避免此等額外之分離及純化步驟，且直接於後續氯甲基化反應中依選擇之量使用母液。

表1彙整以使用本發明方法為準回收硫酸之相對改良。使用相同量之急冷溶液(水)，一般以攪拌急冷(實例1)獲得之母液含28%硫酸(以氯甲基化反應中所用硫酸量為準為

五、發明說明 (9)

52%)，但使用本發明柱流式急冷程序在相同量之回收母液中則約50%硫酸(85-90%回收)，均以在1-6批式槽中使用回收母液為準(實例3)。

表 1
硫酸之回收

	未使用循環母液在 攪拌下之標準急冷	未攪拌/使用循環母 液之柱流式急冷
實例	1	3*
每一氯甲基化反應之 全部硫酸(克)	206	242
急冷之水(克)	330	330
母液中之% H_2SO_4	28%	50-54%
母液中硫酸之%回收 (380克)	52%	85-90%

*=代表1-6循環批次

表2彙整以使用本發明母液為準，相對的降低氯甲基化反應中之主要物質用量。實例3代表每一份交聯聚(乙烯基芳系)共聚物使用1.2份母液，相當於後續氯甲基化反應中整體新鮮主要物質(非聚合物)減少16%。

五、發明說明 (10)

表 2

氣甲基化反應之主要物質用量(克)

主要物質	Ex#1	Ex#3*	%降低
p(St-DVB)	106	106	---
CSA	244	207	15
55%甲醛/35%甲醇/10%水	136	122	10
甲醇	32	10	69
35%HCl(水溶液)	40	42	----
40%氯化鐵(水溶液)	18	13	28
回收之母液	-----	130	----
全部("新鮮"非共聚物物質)	470	394	16%

*=代表1-6循環批次

表3彙整合併(1)在較高酸濃度下提昇硫酸之回收，及(2)降低後續氣甲基化反應中主要物質之需求，與一般以攪拌急冷且並未使母液循環比較之效益。

表 3

硫酸回收及主要物質之減少

	未使用循環母液在攪拌下之標準急冷	未攪拌/使用循環母液之柱流式急冷
實例	1	3*
母液中之% H_2SO_4	28%	50-54%
母液中硫酸之%回收 (380克)	52%	80-90%
每依氣甲基化批次所用之"新鮮"物質(克)	470	394

五、發明說明 (11)

所用"新鮮"物質之降低%	0	16%
--------------	---	-----

*=代表1-6循環批次

柱流式氫化反應已經在製造強酸性陽離子交換樹脂中用於稀釋磺化共聚物反應混合物(見EP 223,596-B更進一步詳述);然而,該方法需使用相對濃之硫酸(例如,60%或更高)當作氫化或急冷流體之主要部分。如先前所述,使用更稀之酸急冷溶液會增加官能基化之前之CMI洗滌量,但使用更高濃度之酸當作急冷溶液會使該問題惡化。

本發明方法中所用之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物包含由一般水性懸浮液聚合方法形成之共聚物,如批式壺聚合、連續-半連續式噴射管柱聚合及其結合。本發明方法中所用適當交聯聚(乙烯基芳系)共聚物包含以單一步飽和乙烯基芳系單體為主者,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(C₁₋₄)烷基取代之苯乙烯及乙烯基萘;較佳之乙烯基芳系單體係選自包含苯乙烯及(C₁₋₄)烷基取代之苯乙烯。適當之(C₁₋₄)烷基取代之苯乙烯包含例如乙基乙烯基苯、乙烯基-甲苯、二乙基苯乙烯、乙基甲基苯乙烯及二甲基苯乙烯。需了解各個上述乙烯基芳系單體之任一各種位置異構物均適用。通常,交聯聚(乙烯基芳系)共聚物會含80至99%,較好90至99%,且更好93至98%乙烯基芳系單體當作聚合單元。

視情況,除乙烯基芳系單體外,亦可使用非芳系乙烯基單體如脂系不飽和單體,例如氯化乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈及(甲基)丙烯酸之(C₁-C₄)烷酯(如丙烯酸甲酯)。當使

五、發明說明 (12)

用時，非芳系乙烯基單體一般包括0至20%、較好0至10%，且更好0至5%(以所用全部單體重為準)當作聚合單元，以形成交聯聚(乙烯基芳系)共聚物。

其中可以與上述單一不飽和單體共聚合，獲得本發明中所用交聯聚(乙烯基芳系)共聚物之交聯劑為芳系聚乙烯基化合物(一般為交聯聚(乙烯基芳系)共聚物之0.1至20%，較好0.5至10%，且更好2至7%)為俗二乙烯基苯、三乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基吡啶、二乙烯基萘及二乙烯基二甲苯；及非芳系交聯單體如二丙烯酸以二醇酯、二甲基丙烯酸以二醇酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙二醇二乙烯基醚、三乙烯基環己烷、1,5-己二烯、2,5-二甲基-1,5-己二烯、1,7-辛二烯及異尿氰酸三稀丙酯。當使用時，脂系交聯單體當作聚合單元一般包括交聯聚(乙烯基芳系)共聚物之0至10%，較好0至5%且更好0至2%。較好本發明方法中所用交聯聚(乙烯基芳系)共聚物為含0.1至20%，較好2至7%聚合二乙烯基苯之苯乙烯-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物(一般稱之為St-DVB共聚物或p(St-DVB))。

本發明中所用交聯聚(乙烯基芳系)共聚物一般係使用游離基起始劑，包含單體可溶之起始劑如有機過氧化物、過氧化氫及相關之起始劑，例如苄醯基過氧化物、枯烯過氧化物、四噁過氧化物、乙醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、己醯過氧化物、過辛酸第三丁酯(亦已知為第三丁基過氧基-2-乙基己酸酯)、過苯甲酸第三丁酯、二過苯二酸第三

五、發明說明 (13)

丁酯、雙(4-第三丁基環己基)過氧依二碳酸酯及過氧基特戊酸第三丁酯。亦使用者為偶氮起始劑，如偶氮二異丁腈、偶氮二異丁醯胺、2,2'-偶氮-雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙(α -甲基丁腈)及二甲基-、二乙基或二丁基偶氮雙(甲基戊酸酯)。

製備本發明方法中所用交聯聚(乙烯基芳系)共聚物中所用之適當有機相分散及懸浮液安定劑包含例如澱粉、明膠、纖維素、羧基甲基醯纖維素、聚丙烯酸、聚乙基醇、聚乙基吡咯啉酮、細微顆粒(如氧化矽、灰石、研磨之離子交換樹脂)及無機鹽如羧基磷酸鈣，尤其是與羧基磷灰石之結合物。無機鹽可能完全溶於水中或可能不完全溶解，且當其未完全溶於水中時，其如同細微之顆粒。亦可使用分散液之混合物。除上述分散液外，亦可使用可溶之無機鹽如氯化鈉及硫酸鈉，以降低水相中不飽和單體之溶解度。

較好，交聯聚(乙烯基芳系)共聚物為膠凝共聚物，然而，本發明之方法中亦可使用微孔隙共聚物。較好微孔隙共聚物珠粒為U.S.P. No. 4,382,124中所述之類型，其中之孔隙度係藉由在多孔源(porogen)(亦已知為"相延展劑"或"沉澱劑")(亦即單體用之溶劑，但對聚合物則為非溶劑)存在下，藉由懸浮聚合導入共聚物珠粒中。

一般之微孔隙共聚物製備可包含例如製備含懸浮助劑(如分散劑、保護之膠體及緩衝劑)之連續水相溶液，接著藉由與每一份單體含80至99%(較好90至99%，更好93至98%)之乙烯基芳系單體，0.1至20%聚乙基交聯聚單體、游離

五、發明說明 (14)

基起始劑及0.2至1份多孔源(porogen)(如甲苯、二甲苯、 (C_4-C_{10}) 烷醇、 (C_6-C_{12}) 飽和烴或聚環氧烷)之單體混合物混合。接著使單體與多孔源之混合物在高溫下聚合，接著藉由各種方式自所得聚合物珠粒移除多孔源；例如甲苯、二甲苯、 (C_4-C_{10}) 醇均可藉由蒸餾或溶劑洗滌，且藉由水洗滌多環氧烷移除。適用之 (C_4-C_{10}) 烷醇包含例如第三戊基醇、(2-甲基-2-丁醇)、甲基異丁基卡必醇(MIBC或4-甲基-2-戊醇)、正-丁基醇、第二丁基醇、異丁基醇、2-乙基己醇及癸醇。適當之 (C_6-C_{12}) 飽和烴包含例如己烷、庚烷及異辛烷。

本發明方法中所用之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物一般為體積平均粒徑分布約0.1至約2毫米之球形珠粒形式。較好粒徑分布為0.15至1.0毫米(一般大於95%)，更好為0.3至0.7毫米，且最好為0.4至0.6毫米(一般大於90%)，分別相當於18-100、20-50及30-40網目(美國標準網目尺寸)。

本發明部分具體例係以下列實例詳述。所有比例、份及百分比均以重量表示，除非另有說明，且所有使用之試劑均為良好市售品質，除非另有說明。實例及表中所用之簡寫如下列：

p(St-DVB)	=	苯乙烯-二乙基苯共聚物
CME	=	氯甲基甲基醚
CSA	=	氯磺酸
HCHO	=	甲醛

五、發明說明 (15)

MeOH	=	甲醇
Meq/ml	=	毫當量/毫升
Meq/g	=	毫當量/克
%PB	=	%完美珠粒(完全且沒有龜裂)

實例1(比較例)

本實例敘述使用一般攪拌急冷程序，且未回收及循環反應母液。氯甲基化中間物係藉由在4小時內添加244克CSA於含106克含4.3% DVB之p(St-DVB)、136克甲醛水溶液(55%甲醛、35%甲醇)、40克HCl水溶液(35%)、32克甲醇及足量(一般約15克)氯化鐵水溶液(40%)之攪拌反應槽中製備，獲得氯化鐵對p(St-DVB)之莫耳比為0.04/1。CSA添加過程中之反應混合物溫度系維持在40℃及以下。CSA添加完全後，在攪拌下使反應混合物在38-40℃下維持2.5小時。反應混合物冷卻至25-30℃，且在攪拌下將急冷溶液(330克水)添加於氯甲基化中間物中。急冷反應混合物混合10-30分鐘後，將母液自反應槽之底部添加於收集桶中，直到收集到380克(%H₂SO₄=28%，計算值)。接著如上述般以額外之水洗滌氯甲基化中間物。

經洗滌之氯甲基化中間物以200-400克水漿料化，且以50%氫氧化鈉水溶液中和至pH 8-10；接著在冷卻至使溫度維持在20-25℃下添加176克40%三甲基胺水溶液。接著於3小時內使反應混合物之溫度上升至50℃，且維持在50℃2小時。此時，將8克50%氫氧化鈉水溶液添加於反應混合物

五、發明說明 (16)

中，且以蒸餾回收過量之三甲基胺。傾倒出所得陰離子交換樹脂珠粒(SBA)，使之不含殘留液體，且以熱水及稀HCl水溶液洗滌，移除殘留之鐵及三甲基胺污物。所得SBA之陰離子交換容量一般為1.3毫當量/毫升(4.1毫當量/克)，具有99% PB。

實例2

氯甲基化中間物係藉由在4小時內添加244克CSA於含106克含4.3% DVB之p(St-DVB)、136克甲醛水溶液(55% 甲醛、35% 甲醇)、40克HCl水溶液(35%)、32克甲醇及足量(一般約15克)氯化鐵水溶液(40%)之攪拌反應槽中製備，使得氯化鐵對p(St-DVB)之莫耳比為0.04/1。CSA添加過程中之反應混合物溫度維持在40°C及以下。CSA添加完全後，在攪拌下使反應混合物在38-40°C下維持2.5小時。

接著使反應混合物冷卻至25-30°C，終止攪拌且使混合物沉降至少5分鐘至1小時。起初之液體部分自珠粒床之底部傾倒於收集桶中。接著將急冷溶液(330克水)緩慢添加於珠粒床之上方，同時自反應槽之底部將額外之液體傾倒入相同之收集桶中，直到收集到380克(母液，%H₂SO₄=50%)。接著如上述般自珠粒床傾倒出留下之液體，且藉由添加額外之水於珠粒床之上方洗滌氯甲基化中間物，同時自底部傾倒液體。

經洗滌之氯甲基化中間物以200-400克水漿料化，且以50%氫氧化鈉水溶液中和至pH 8-10；接著在冷卻至使溫度維持在20-25°C下添加176克40%三甲基胺水溶液。接著於3

五、發明說明 (17)

小時內使反應混合物之溫度上升至50°C，且維持在50°C 2小時。此時，將8克50%氫氧化鈉水溶液添加於反應混合物中，且以蒸餾回收過量之三甲基胺。傾倒出所得陰離子交換樹脂珠粒(SBA)，使之不含殘留液體，且以熱水及稀HCl水溶液洗滌，移除殘留之鐵及三甲基胺污物。所得SBA之陰離子交換容量一般為1.3毫當量/毫升(4.1毫當量/克)，具有99% PB。

實例3

重複實例2之氯甲基化程序，但將207克CSA添加於含106克含4.3% DVB之p(St-DVB)、122克甲醛水溶液(55%甲醛、35%甲醇)、42克HCl水溶液(35%)、10克甲醇、130克實例2回收之母液及約15克氯化鐵水溶液(40%)之攪拌反應槽中，使得氯化鐵對p(St-DVB)之莫耳比為0.03至0.1/1，一般為0.04/1。急冷，洗滌且胺化獲得SBA係如實例2般進行。所得SBA胺陰離子交換容量為1.3毫當量/毫升(4.0毫當量/克)，及98% PB。

後續重複之氯甲基化反應如實例3中所述般進行達6循環批次。所有獲得之最終SBA陰離子交換容量及% PB性質實質上與實例2中所述SBA相等。

實例4

藉由將178克CSA添加於含100克含6% DVB之微孔隙p(St-DVB)、134克甲醛水溶液(55%甲醛、35%甲醇)、216克96%硫酸、91克HCl水溶液(35%)、14克甲醇及氯化鐵溶液。氯化鐵溶液使用其量可提供氯化鐵對p(St-DVB)

五、發明說明 (18)

之莫耳比為0.04/1之40%水溶液。CSA添加過程中之反應混合物溫度維持在45°C及以下。CSA添加完全後，在攪拌下使反應混合物在40-50°C下維持6小時。

接著使反應混合物冷卻至25-30°C，終止攪拌且使混合物沉降至少5分鐘至1小時。起初之液體部分自珠粒床之底部傾倒於收集桶中。接著將急冷溶液(240克水)緩慢添加於珠粒床之上方，同時自反應槽之底部將額外之液體傾倒入相同之收集桶中，直到自珠粒床傾倒出所有液體為止；依此方式，收集到550克母液(% H₂SO₄=56%)。接著藉由添加額外之水於珠粒床之上方洗滌氯甲基化中間物，同時自底部傾倒液體。

經洗滌之氯甲基化中間物以200-400克水漿料化，且以50%氫氧化鈉水溶液中中和至pH 8-10。接著在冷卻至使溫度維持在20-25°C下添加535克24%氫氧化鈉水溶液及190克40%三甲基胺水溶液。接著使反應混合物之溫度自25°C上升至74°C，且在壓力(0.7-1.4×10²kPa或10-20磅/平方英吋)下維持在74°C 2小時，接著蒸餾移除殘留之胺。傾倒出所得陰離子交換樹脂珠粒(WBA)，使之不含殘留液體，且以熱水及稀HCl水溶液洗滌，移除殘留之鐵及二甲基胺污物。所得WBA之陰離子交換容量為1.4毫當量/毫升(5.0毫當量/克)，具有100% PB。

實例5

重複實例4之氯甲基化程序，但將223克CSA添加於含100克含6% DVB之微孔隙p(St-DVB)、115克甲醛水溶液

五、發明說明 (19)

(55% 甲醛、35% 甲醇)、36 克 96% 硫酸、20 克 HCl 水溶液 (35%)、250 克 實例 4 之回收母液及約 15 克 氯化鐵水溶液 (40%)，使氯化鐵對 p(St-DVB) 之莫耳比為 0.03-0.1/1。一般為 0.04/1。急冷，洗滌且胺化獲得 WBA 係如實例 4 般進行。所得 WBA 胺陰離子交換容量一般為 1.4 毫當量/毫升 (4.8 毫當量/克)，及 100% PB。

後續重複之氯甲基化反應如實例 5 中所述般進行達 7 循環批次。所有獲得之最終 WBA 陰離子交換容量及 % PB 性質實質上與實例 4 中所述之 WBA 相等。

實例 6

藉由在 4-5 小時內將 249 克 CSA 添加於含 115 克 甲醛水溶液 (55% 甲醛、35% 甲醇)、27 克 甲醇及 44 克 水之攪拌反應槽中。CSA 添加過程中之反應混合物溫度維持在 45°C 及以下。該混合物中添加 106 克含 6.5% DVB 之 p(St-DVB)，接著逐漸添加足量之氯化鐵水溶液 (40%)，使氯化鐵對 p(St-DVB) 之莫耳比為 0.04/1。氯化鐵添加完全後，使反應混合物在攪拌下維持在 40°C 4 小時

接著使反應混合物冷卻至 25-30°C，終止攪拌且使混合物沉降至少 5 分鐘至 1 小時。起初之液體部分 (195 克) 自珠粒床之底部傾倒於收集桶中。接著將急冷溶液 (75 克 甲醇) 緩慢添加於珠粒床之上方，同時自反應槽之底部將液體傾倒入第二收集桶 (125 克 母液，% H_2SO_4 = 54%) 中。接著藉由添加額外之 甲醇於珠粒床之上方洗滌氯甲基化中間物，同時自底部傾倒液體。

五、發明說明 (20)

經洗滌之氯甲基化中間物再添加220克之水及165克二甲氧基甲烷(甲縮醛)。混合物經攪拌且液50%氫氧化鈉水溶液中(pH為8-10)。混合物中添加212克40%三甲基胺水溶液，接著使反應混合物之溫度維持在40℃下4小時。接著藉由蒸餾移除且回收過量之三甲基胺及二甲氧基甲烷。傾倒出所得陰離子交換樹脂珠粒(SBA)，使之不含殘留液體，且以熱水及稀HCl水溶液洗滌，移除殘留之鐵及三甲基胺污物。所得SBA之陰離子交換容量為1.6毫當量/毫升(3.8毫當量/克)，具有98% PB。

實例7

重複實例6之氯甲基化程序，但將177克CSA添加於含114克甲醛水溶液(55%甲醛、35%甲醇)、50克HCl水溶液(35%)及125克實例6中之第二收集瓶中之回收母液之混合物中。CSA添加過程中之反應混合物溫度維持在45℃及以下。該混合物中添加106克含6.5% DVB之p(St-DVB)，接著逐漸添加足量之氯化鐵水溶液(40%)，使氯化鐵對p(Si-DVB)之莫耳比為0.03-0.1/1。氯化鐵溶液添加完全後，使反應混合物在攪拌下維持在40℃4小時。產物之急冷，洗滌且胺化均如實例6般進行。所得SBA胺陰離子交換容量一般為1.6毫當量/毫升(4.0毫當量/克)，及97% PB。

後續重複之氯甲基化反應如實例7中所述般進行達5循環批次。所有獲得之最終SBA陰離子交換容量及% PB性質實質上與實例6中所述之SBA相等。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製備陰離子交換樹脂之方法)

本發明係揭示一種以使用非攪拌柱流式急冷程序，接著使一部分回收之氯甲基化反應流體循環回到後續之氯甲基化反應中為主，製備陰離子交換樹脂之改良方法。柱流式水合(提供高濃度回收之硫酸)與循環或再使用之濃硫酸結合可降低陰離子交換樹脂之製造過程中主要物質之需求，且降低廢棄硫酸加工對環境之衝擊。

英文發明摘要(發明之名稱： METHOD FOR PREPARATION OF ANION EXCHANGE RESINS)

An improved process for preparing anion exchange resins based on the use of a non-agitated plug-flow quench procedure followed by recycle of a portion of the recovered chloromethylation reaction fluids into subsequent chloromethylation reactions is disclosed. The combination of plug-flow hydration, providing highly concentrated recovered sulfuric acid, together with the recycle or reuse of the recovered concentrated sulfuric acid, allows for reduced raw material requirements during anion exchange resin manufacture and reduces the environmental impact of waste sulfuric acid processing.

公告本

93. 2. 27 修正本
年 月 日 補充

申請日期	91. 6. 26
案 號	091114009
類 別	008 J 50

A4
C4

593460

(以上各欄由本局填註)

中文說明書替換本(93年2月)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	製備陰離子交換樹脂之方法
	英 文	METHOD FOR PREPARATION OF ANION EXCHANGE RESINS
二、發明 創 作 人	姓 名	1.瑪格莉特 瑪麗 帕佛德 MARGARET MARY PAFFORD
	國 籍	2.珍妮佛 安奈特 芮契 JENNIFER ANNETTE REICHL
	住、居所	3.布魯斯 慕利斯 羅森包姆 BRUCE MAURICE ROSENBAUM
		均美國 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	1.美國賓州亞德利市波羅朗街1211號 1211 POLO RUN DRIVE YARDLEY, PA 19067, U.S.A.
	國 籍	2.美國賓州聖大衛斯市依文街282號3A室 282 IVEN AVENUE, #3A ST. DAVIDS, PA 19087, U.S.A.
	住、居所 (事務所)	3.美國賓州佛特華盛頓市海索伍街1255號 1255 HAZELWOOD DRIVE, FORT WASHINGTON, PA 19034, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
		美國 U.S.A.
		美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號 100 INDEPENDENCE MALL WEST PHILADELPHIA, PA 19106-2399 U.S.A.
		詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

六、申請專利範圍

1. 一種依多批次製程製備陰離子交換樹脂之方法，

包括：

(i)依第一氯甲基化反應，其步驟為：

(a)在硫酸存在下，使首先交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化，獲得第一種甲基化中間物及硫酸之混合物；

(b)藉由非攪拌柱流式下流動，將急冷溶液添加於氯甲基化中間物及硫酸之混合物中，以急冷第一種氯甲基化中間物，獲得急冷之第一種氯甲基化中間物，獲得包括30至90%硫酸之第一種母液，及

(c)使第一種母液流出物分離，重複用於一或多道後續氯甲基化反應中；及

(ii)依第二氯甲基化反應，步驟為：

(a')在硫酸及一部分由先前氯甲基化急冷反應獲得之母液流出物存在下，使第二種交聯之聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化，獲得第二種氯甲基化中間物及硫酸之混合物；

(b')藉由非攪拌柱流式下流動添加急冷溶液於第二種氯甲基化中間物及硫酸之混合物中，使第二種氯甲基化中間物，獲得急冷之第二種氯甲基化中間物，以獲得包括30至90%硫酸之第二種母液流出物；及

(c')使第二種母液分離再使用於一或多道後續氯甲基化反應中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中一部分之該第一及第

六、申請專利範圍

二母液流出物係用於一或多道後續(ii)步驟(a')至(c')中所述之重複之氯甲基化反應中。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該交聯聚(乙烯基芳系)共聚物為膠凝共聚物。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該急冷溶液包括水、稀鹽酸、稀硫酸、甲醇及甲縮醛之一或多種。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氯甲基化中間物係以每1份氯甲基化中間物0.5至5份急冷溶液之比例之急冷溶液急冷，以獲得母液流出物。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該(i)及(ii)部分之步驟(b)至(b')之一或多道係先藉由在未攪拌下自氯甲基化中間物及硫酸之混合物移除液體，獲得母液流出物，接著非攪拌柱流式下流動添加急冷溶液於氯甲基化中間物中進行。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中由(ii)之步驟(a')中每1份交聯聚(乙烯基芳系)共聚物使用0.75至4份由先前氯甲基化急冷反應獲得之母液流出物。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中(ii)之步驟(a')中所用之由先前氯甲基化急冷反應獲得之母液流出物包括40至70%硫酸及1至20%氯甲基化甲基醚。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，尚包括藉由使急冷反應之氯甲基化中間物與足量之胺化劑接觸，使步驟(b)或(b')之急冷之氯甲基化中間物胺化，以獲得陰離子交換樹脂。
10. 一種依多批次製程製備陰離子交換樹脂之方法，其中交聯

六、申請專利範圍

聚(乙烯基芳系)共聚物係在硫酸存在下氯甲基化，獲得氯甲基化中間物及硫酸之混合物，接著以急冷溶液急冷氯甲基化中間物，最後以胺化劑使氯甲基化中間物官能基化，該改良包括：

(a)藉由非攪拌柱流式下流動添加急冷溶液於氯甲基化中間物及硫酸之混合物中，以急冷氯甲基化中間物，獲得包括30至90%硫酸之母液流出物；

(b)分離母液流出物，再使用於後續氯甲基化反應中；
及

(c)在硫酸及一部分由先前氯甲基化急冷反應獲得之包括30至90%硫酸之母液存在下，使額外之交聯聚(乙烯基芳系)共聚物氯甲基化。