

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4073496号
(P4073496)

(45) 発行日 平成20年4月9日(2008.4.9)

(24) 登録日 平成20年2月1日(2008.2.1)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 39/20 (2006.01)	BO1J 39/20 F
CO8F 8/36 (2006.01)	CO8F 8/36
CO8F 212/34 (2006.01)	CO8F 212/34

請求項の数 6 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-531972 (86) (22) 出願日 平成9年12月17日(1997.12.17) (65) 公表番号 特表2001-509073(P2001-509073A) (43) 公表日 平成13年7月10日(2001.7.10) (86) 国際出願番号 PCT/US1997/023466 (87) 国際公開番号 W01998/032774 (87) 国際公開日 平成10年7月30日(1998.7.30) 審査請求日 平成16年12月14日(2004.12.14) (31) 優先権主張番号 08/789,451 (32) 優先日 平成9年1月27日(1997.1.27) (33) 優先権主張国 米国(US)</p>	<p>(73) 特許権者 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレーテッド アメリカ合衆国ミシガン州 48674 ミドランド ワシントン ストリート ビ ルディング 1790 (74) 代理人 弁理士 齊藤 武彦 (74) 代理人 弁理士 畑 泰之 (72) 発明者 フォスター, ケネス エル アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド ウェスト カーペンター ス トリート 114</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加圧スルホン化による陽イオン交換樹脂の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モノビニリデン芳香族モノマーとポリビニリデン架橋用モノマーとのコポリマービーズを膨潤溶媒の存在下にスルホン化剤と接触させることからなる陽イオン交換樹脂を製造するためのスルホン化方法において、膨潤溶媒の沸点を増加させてコポリマービーズを、ビーズを破壊することなく、膨潤溶媒の基準沸点より高い温度で膨潤した状態に保持するのに十分な圧力下でスルホン化を実施することを特徴とする上記スルホン化の改良方法。

【請求項2】

モノビニリデン芳香族モノマーがスチレン、エチルビニルベンゼンまたはそれらの混合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】

ポリビニリデン架橋用モノマーがジビニルベンゼンである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

膨潤溶媒が塩化メチレンである請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

スルホン化剤が濃硫酸である請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

スルホン化を自生圧力で実施する請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は加圧スルホン化による強酸陽イオン交換樹脂の製法に関する。さらに詳しくは、本発明は過圧で膨潤溶媒の存在下でのスチレン-ジビニルベンゼンまたはその他の架橋ビニルコポリマービーズのスルホン化に関する。

〔背景技術〕

水処理適用例で商業上有用な陽イオン交換樹脂は、通常膨潤溶媒の存在下にスチレン-ジビニルベンゼンコポリマーまたは芳香族環を有するその他の架橋ビニルコポリマーをスルホン化することにより製造されている。一般に、スルホン化陽イオン交換樹脂は膨潤剤の存在下にコポリマービーズを上昇した温度で所望のスルホン化度を達成するのに十分な時間スルホン化剤と接触させることにより製造される。米国特許第5,081,160号には、適当な膨潤剤は例えば塩化メチレン又は二塩化エチレンのようなハロゲン化炭化水素である旨教示されている。スルホン化は、中心の非官能化コポリマーコアのまわりに配置された連続シエル内でスルホン酸基が実質的に置換されるといふシエル漸進機構によって進行することが知られている：G. Schmackler等、Ion Exchange and Solvent Extraction、7巻、1章、1-27頁、Marcel Dekker Inc.、1974年を参照。膨潤剤の使用は通常コポリマービーズのスルホン化部分と非スルホン化部分との間に一層滑らかな界面を生じ、高いイオン交換能力、すなわち、高度の官能化を得ることを容易にする。

米国特許第4,209,592号では、ハロゲン化炭化水素膨潤剤がハロゲン化炭化水素の不存在下で実施されるスルホン化でみられる樹脂ビーズの高度な破碎を避けるのに有用であることが認められている。米国特許第5,523,327号には、飽和炭化水素膨潤剤で同じ効果が達成し得る旨教示されている。二件の特許には、スルホン化を通常大気圧で実施すると開示されている；しかしながら、高沸点飽和炭化水素膨潤剤を使用するときは、スルホン化を減圧で実施するのが好ましい。通常の技術知識では、上昇した圧力下にスルホン化を実施すると製品の品質が劣化する、すなわちビーズ破碎が増大することが示唆される。

水処理に加えて、陽イオン交換樹脂はある種の適用例で使用され、例えば腎透析患者でのカリウムコントロールに有用な医薬として使用され、この場合ビーズの色および外観が重要である。しかし、通常のスルホン化操作では一貫した色および外観の製品が得られない。一貫した淡色の製品を提供するスルホン化方法を獲得することが望ましい。全ての製造操作における如く、製品の品質を保持または改善しながら、サイクル時間が一層短く、かつエネルギーをより少なくしか必要としない方法を獲得するのが望ましい。

〔発明の開示〕

本発明は、膨潤剤の存在下にモノビニリデン芳香族モノマーおよびポリビニリデン架橋モノマーをスルホン化剤と接触させる陽イオン交換樹脂の製造のためのスルホン化方法において、ビーズを破碎することなく、膨潤溶媒の標準沸点より高い温度でコポリマービーズを膨潤させて保持するように、膨潤溶媒の沸点を増大させるのに十分な圧力下にスルホン化を実施することを特徴とする上記スルホン化の改良方法に関する。圧力は膨潤溶媒の沸点を上昇させ、そしてその沸騰による除去を遅延させる。膨潤溶媒の基準沸点以上の温度でコポリマーを膨潤させて保持することにより、スルホン化が著しく一層低い温度で進行する。一層低い温度はひいては淡色の製品の一貫した製造を可能とする。反応を一層低い温度で進行させることにより、昇温および冷却の時間が短縮され、全サイクル時間が低減され、かつプラント能力が増大される。圧力はまた、特に膨潤溶媒の除去過程で、発泡を最低限に保持する助けをする。圧力下のスルホン化は、一般に高沸点溶媒の回収に伴う不利な点がなく、また製品の品質を劣化させることなく、高沸点膨潤溶媒の利点をことごとく付与するものである。

本発明において、陽イオン交換樹脂は加圧下に膨潤溶媒の存在下にモノビニリデン芳香族モノマーおよびポリビニリデン架橋用モノマーのコポリマービーズをスルホン化剤でスルホン化することによって得られる。

陽イオン交換樹脂とはスルホン酸基または相当するスルホン酸塩で置換された芳香族環を含有するコポリマービーズを称する。

10

20

30

40

50

コポリマービーズを製造するのに使用される方法は本発明の利点を実現する上で限定的なものではない。コポリマービーズはそれ自体当該分野で既知のいずれの方法によっても製造することができる。このような方法は例えば F. Helfferich, Ion-Exchange, (McGraw-Hill, 1962年) 35-36頁に記載されているような一段階懸濁重合方法を包含し、この方法では水不混和性モノマー相を連続水相で懸濁重合させて回転楕円形のコポリマービーズを製造する。多段階またはシード懸濁重合方法もコポリマービーズマトリックスを製造するのに適している。多段階重合は二以上の増分でモノマーを添加する。各々の増分は、その次の増分を添加する前に、モノマーの実質的な重合に続いて行われる。シード重合、および連続または半連続段階重合は米国特許第 4,419,245号および同第4,564,644号に記載されている。

10

コポリマービーズを製造するのに適したモノマーは付加重合可能なエチレン系不飽和化合物である。典型的には、少なくとも一種のモノビニリデン芳香族化合物の主要部分を架橋性モノマーとして作用する付加重合可能なポリビニリデン化合物の小部分と重合させる。特に重要なのは、水不溶性モノビニリデン芳香族炭化水素例えばスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレンおよびビニルベンジルクロリド、および架橋剤例えばジビニルベンゼンおよびトリビニルベンゼンである。好ましいモノビニリデン芳香族モノマーはスチレン、エチルビニルベンゼンおよびそれらの混合物である。好ましいポリビニリデン架橋性モノマーはジビニルベンゼンである。

コポリマービーズはモノマー混合物から製造され、これらの混合物は少なくとも一種のモノビニリデン芳香族モノマーを、混合物中のモノマーの重量を基にして、約88~約99.5重量%、好ましくは約90~約98.5重量%、さらに好ましくは約92~約98重量%包含し、そしてモノマーの残りがポリビニリデン架橋性モノマーである。このようなモノマー混合物は典型的には当該分野で周知のラジカル重合開始剤例えばアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物およびベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオクテート、*t*-ブチルペルペンゾエートおよびイソプロピルペルカーボネートのようなペルオキシ化合物を包含している。

20

重合条件下で実質的に不活性である希釈剤もマクロ孔質コポリマービーズを得るためにモノマー相に混和してもよい。「マクロ孔質」(macroporous)(マクロ網状とも称する)なる用語は当該分野で周知であり、コポリマーを含有していないポイドで分離されていて、分子サイズの多孔度を示す稠密充てんポリマー鎖の領域を有するコポリマービーズから製造された樹脂を言うものであって、往々にしてメソポア(中間細孔)(5-20ナノメートル(nm))およびマクロポア(>20nm)と称されている。対照的に、微孔質またはゲルタイプの樹脂は一般に分子サイズ(約5nm未満)の細孔を有し、そして不活性希釈剤を使用しないモノマー混合物から製造される。マクロ孔質およびゲル樹脂はさらに米国特許第4,224,415号および同第4,382,124号に記載されている。

30

適当な不活性希釈剤は、モノマー混合物のための溶媒ではあるが、得られたコポリマーのための溶媒ではないものである。従って、不活性希釈剤の使用によって重合中にコポリマーとモノマー相との相分離が生じる。不活性希釈剤は一般には約60よりも高い沸点を有する有機化合物であり、例えば芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、アルコールおよびハロゲン化炭化水素を包含する。マクロ孔質コポリマービーズの製造は当該分野で周知である。本発明の利点はマクロ孔質またはゲルコポリマービーズで得られる。

40

一般に、スルホン化陽イオン-交換樹脂はコポリマービーズをスルホン化剤と上昇した温度で所望のスルホン化度を達成するのに十分な時間接触させることにより製造される。適当なスルホン化剤には、濃硫酸、すなわち、総重量を基にして約90%を超える硫酸濃度を有する酸；発煙硫酸；クロロスルホン酸；または三酸化硫黄が包含される。濃硫酸の使用量は有利には反応中に適度な混合を提供するのに十分な量であり、4.5:1~16:1の酸対ビーズの重量比が一般に十分である。好ましい酸対ビーズの重量比は5:1~6.5:1である。硫酸によるスルホン化の適当な温度は20°~150°である。40°~140°、好ましくは60°~130°、最も好ましくは70°~110°の温度を維

50

持するのが望ましい。

硫酸によるコポリマービーズのスルホン化は好ましくは膨潤溶媒の存在下で実施される。適当な膨潤溶媒は当該分野で知られていて、例えば塩化メチレンおよび二塩化エチレンのようなハロゲン化炭化水素およびシクロヘキサンおよびイソオクタンのような飽和炭化水素が包含される。膨潤溶媒の量は好ましくは膨潤溶媒対コポリマービーズの重量比0.1 ~ 1.6、好ましくは0.2 ~ 0.5を提供するのに十分なものである。典型的には、コポリマービーズをスルホン化前に膨潤溶媒とビーズを実質的に膨潤させるのに十分な時間、一般には少なくとも約10分間接触させる。

本発明の要旨は加圧下にスルホン化を実施することに係る。「加圧下」とは、大気圧よりも高い圧力での操作を意味する。過圧下での操作の利点は、膨潤溶媒の沸点を有効に上昇させてコポリマーを膨潤溶媒の基準(normal)沸点より高い温度で膨潤させて保持することにある。しかし、圧力が高すぎると、ビーズの破砕が促進されることがある。例えば790キロパスカル(kPa)〔100ポンド/平方インチゲージ(psig)〕を超える圧力での操作は有害ではないが、使用する通常の膨潤溶媒にとって有利な点は何もない。外圧を適用することができるが、反応を自生圧下に、すなわち、密閉または部分的に密閉した容器中でスルホン化を実施することにより自然発生する圧力下に進行させるのが好ましい。

スルホン化後、反応容器を排気し、樹脂を水和し、そして所望により金属塩に変換する。あるいはまた、その他のプロセス事情を容易にするために、例えばサイクル時間を改善するために、スルホン化過程で若干の圧力を開放することもできる。

典型的な反応において、加圧反応器にスルホン化剤、コポリマーおよび膨潤溶媒を充てんし、次に窒素でパージし、排気し、そして密封する。反応器の内容物を反応が完了するまで、一般には約0.25時間~約3時間所望の温度に加熱する。反応中に膨潤溶媒のいくらかを放出することによって、一定した圧力を維持することができる。反応終了後、圧力をゆっくりと開放し、そして膨潤溶媒を除去する。冷却後、樹脂を水和し、そして採取する。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下の実施例により本発明をさらに説明する。

実施例 1

1 LのHastelloy BまたはC加圧反応器にプロセスコントローラおよび627 kPa (75 psig) にセットした圧力解放装置を装着した。反応器温度を外部電気加熱および水冷によりコントロールした。反応器圧力をトランスジューサーによりモニターし、そして圧力調節弁でコントロールした。反応器にスチレンの10%ジビニルベンゼン(DVB)コポリマー100部、98% H₂SO₄ 500部および膨潤溶媒として塩化メチレン(MeCl₂) 10 - 160部を充てんした。反応器を窒素でパージし、排気しそして密封した。反応器を反応温度に加熱し、そして所定の時間該温度に保持した。圧力を解放し、そして溶媒を減圧で除去して除去の最終段階をスピード・アップした。樹脂を脱水し、洗滌し、そして乾燥した。乾燥重量容量(DWC)を滴定によって測定し、理論DWC〔5.32ミリ当量/g (meq/g)〕と比較してスルホン化度(DWC/理論DWC)を算出した。結果を表Iに要約する。

表 I

スチレンの10%DVBコポリマーについての加圧スルホン化データ

実験 番号	温度 ℃	P _{max}		時間 時	MeCl ₂ 部	スルホン化%
		kPa	psig			
1	70	238	20	0.5	80	93
2	70	272	25	2	80	95
3	80	169	10	0.5	40	91
4	80	196	14	1	40	96
5	80	265	24	1	40	96
6	90	410	45	2	160	97
7	90	341	35	2	80	97
8	90	224	18	0.5	80	97
9	90	169	10	1	50	97
10	90	265	24	1	40	97
11	90	238	20	1	40	97
12	90	169	10	1	40	97
13	90	306	30	1.5	40	97
14	90	224	18	1.5	40	97
15	90	251	22	0.5	40	97
16	90	217	17	0.5	30	95
17	90	196	14	0.5	20	91
18	90	176	11	0.5	10	80
19	95	265	24	1	40	97
20	100	410	45	1	40	97
21	100	272	25	1	40	97
22	100	169	10	0.5	40	97

実施例 2

スチレンの8%DVBコポリマーおよび膨潤溶媒としてMeCl₂の30~40部を用いて実施例1の操作をくり返した。理論DWCは5.34meq/gであった。結果を表IIに要約する。

表Ⅱ

スチレンの8%DVBコポリマーについての加圧スルホン化データ

実験 番号	温度 ℃	P _{max}		時間 時	MeCl ₂ 部	スルホン化%
		kPa	psig			
1	90	238	20	1	40	99
2	90	238	20	0.5	40	98
3	90	169	10	2	40	99
4	90	169	10	1	40	98
5	90	169	10	0.5	40	98
6	90	169	10	0.5	30	96
7	80	196	14	0.5	40	97
8	80	169	10	0.5	40	96

実施例3

スチレンの5.7%DVBコポリマーおよび膨潤溶媒としてMeCl₂の20~40部を用いて実施例1の操作をくり返した。理論DWCは5.37meq/gであった。結果を表IIIに要約する。

表Ⅲ

スチレンの5.7%DVBコポリマーについての加圧スルホン化データ

実験 番号	温度 ℃	P _{max}		時間 時	MeCl ₂ 部	スルホン化%
		kPa	psig			
1	90	238	20	1	40	99
2	90	238	20	0.5	40	99
3	90	169	10	1	40	99
4	90	169	10	1	30	99
5	90	169	10	1	20	98
6	90	169	10	0.5	40	99
7	80	196	14	1	40	97
8	80	169	10	1	40	97

フロントページの続き

- (72)発明者 ウエストファル, ナタリー エヌ
アメリカ合衆国ミシガン州 48601 サジナウ ジエーン ロード 9816
- (72)発明者 サブラモニアン, スレッシュ
アメリカ合衆国ミシガン州 48642 ミドランド ハイブルック ドライブ 3105

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特開平5 - 132565 (JP, A)
特開平8 - 84987 (JP, A)
特開昭64 - 11103 (JP, A)
特開昭52 - 120982 (JP, A)
特開平5 - 239237 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- B01J 39/00 - 49/02
 - C02F 1/42
 - C08F 8/36
 - C08F 12/00 - 12/36
 - C08F212/00 - 212/36