

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4223747号
(P4223747)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 41/14 (2006.01)
C O 8 F 8/24 (2006.01)B O 1 J 41/14 B
C O 8 F 8/24

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-194525 (P2002-194525)
 (22) 出願日 平成14年7月3日(2002.7.3)
 (65) 公開番号 特開2003-73420 (P2003-73420A)
 (43) 公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)
 審査請求日 平成17年7月4日(2005.7.4)
 (31) 優先権主張番号 60/302858
 (32) 優先日 平成13年7月3日(2001.7.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590002035
 ローム アンド ハース カンパニー
 ROHM AND HAAS COMPA
 NY
 アメリカ合衆国 19106-2399
 ペンシルバニア州 フィラデルフィア、イ
 ンディペンデンス モール ウェスト 1
 O O
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所
 (74) 代理人 100117570
 弁理士 近藤 実
 (74) 代理人 100101281
 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン交換樹脂の調製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (i) 第一のクロロメチル化反応において、
 (a) 第一の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを硫酸の存在下でクロロメチル化して、第一のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得る段階；
 (b) 第一のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の撹拌されていないプラグフローを下方向に添加することにより第一のクロロメチル化中間体をクエンチして、クエンチされた第一のクロロメチル化中間体を得、30から90%の硫酸を含む第一の母液流出液を得る段階；および
 (c) 1またはそれ以上のその後のクロロメチル化反応において再使用するために第一の母液流出液を単離する段階を含み；
 (i i) 第二のクロロメチル化反応において、
 (a ') 硫酸と先のクロロメチル化 - クエンチ反応シーケンスから得られた母液流出液の一部の存在下で第二の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーをクロロメチル化して、第二のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得る段階；
 (b ') 第二のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の撹拌されていないプラグフローを下方向に添加することにより、第二のクロロメチル化中間体をクエンチして、クエンチされた第二のクロロメチル化中間体を得、30から90%の硫酸を含む第二の母液流出液を得る段階；および
 (c ') 1またはそれ以上のその後のクロロメチル化反応において再使用するために第

10

20

二の母液流出液を単離する段階を含む、マルチバッチプロセスにおいてアニオン交換樹脂を製造する方法。

【請求項 2】

(i i) (a ') から (c ') に記載されているように繰り返される 1 またはそれ以上のその後のクロロメチル化反応において、第一または第二の母液流出液の一部が使用される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーがゲル状コポリマーである請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

クエンチ溶液が 1 またはそれ以上の水、希塩酸、希硫酸、メタノール、およびメチラールを含む請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 5】

クロロメチル化中間体が、1 部のクロロメチル化中間体に対して 0.5 ~ 5 重量部のクエンチ溶液の比でクエンチされて、母液流出液が得られる請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

それぞれ (i) および (i i) の工程 (b) および (b ') の 1 またはそれ以上が、まず、液体をクロロメチル化中間体と硫酸の混合物から攪拌せずに除去して母液流出液を得、続いてクロロメチル化中間体へクエンチ溶液の非攪拌プラグフローを下方方向に添加することにより行われる請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

20

(i i) の工程 (a ') において架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマー 1 部につき、先のクロロメチル化 - クエンチ - 反応シーケンスから得られる 0.75 ~ 4 部の母液流出液が使用される請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

(i i) の工程 (a ') において用いられる先のクロロメチル化 - クエンチ - 反応シーケンスから得られる母液流出液が、40 ~ 70 % の硫酸および 1 ~ 20 % のクロロメチルメチルエーテルを含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

クエンチされたクロロメチル化中間体をアニオン交換樹脂を得るために十分なアミノ化試薬と接触させることにより、工程 (b) または (b ') から得られるクエンチされたクロロメチル化中間体をアミノ化することをさらに含む請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 10】

架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを硫酸の存在下でクロロメチル化して、クロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得、続いてクロロメチル化中間体をクエンチング溶液でクエンチし、最終的にクロロメチル化中間体をアミノ化試薬で官能化する、マルチバッチプロセスにおいてアニオン交換樹脂を製造する改良された方法であって：

(a) クロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の非攪拌プラグフローを下方方向に添加することによりクロロメチル化中間体をクエンチして、30 から 90 % の硫酸を含む母液流出液を得る段階；

(b) その後のクロロメチル化反応において再使用するために母液流出液を単離する段階；および

40

(c) さらに架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを、先のクロロメチル化 - クエンチ - 反応シーケンスから得られる 30 から 90 % の硫酸を含む母液流出液の一部と硫酸の存在下でクロロメチル化する段階を含む方法。

【発明の詳細な説明】

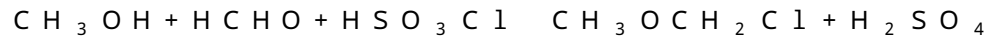
【0001】

本発明は、架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーのクロロメチル化段階中の硫酸回収およびリサイクルが向上されたアニオン交換樹脂を製造するための改良法に関する。特に、本発明は非攪拌プラグフロークエンチ法を使用し、引き続いて回収された反応液をその後のクロロメチル化反応においてリサイクルすることに関する。

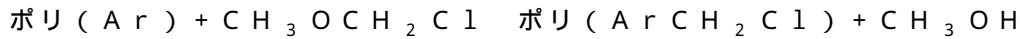
50

【 0 0 0 2 】

架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーのクロロメチル化は、長年にわたり、ホルムアルデヒド、メタノール、およびクロロスルホン酸の反応混合物を調製し、クロロメチルメチルエーテル($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ または CME)をその場で反応させるプロセスを用いて行われてきた(式I参照)。架橋したポリ(ビニル芳香族)コポリマーのクロロメチル化は、式II(式中、「Ar」は芳香環を表す)により表される。



(I)



(II)

10

【 0 0 0 3 】

毒性および取扱いの問題を考慮すると、CMEを別々に生成するプロセス、たとえば、全CMEクロロメチル化またはCMEそれ自体がクロロメチル化反応混合物から回収されるかまたは再生され、保存されるかまたはその後のクロロメチル化反応の原料として添加されるクロロメチル化(たとえば、米国特許第4636554号、ドイツ特許出願番号DD250128および米国特許第5600022号に記載)などよりも、CMEのその場での生成および反応(たとえば、EP277795および米国特許第4225677号に記載されているもの)が好ましい。

【 0 0 0 4 】

クロロメチル化反応が完了すると、熱を放散させ、確実に完全に不活化させるために水または適当な有機溶剤を混合または攪拌しながら添加することにより、反応媒体は不活化されるかまたはクエンチされる。反応生成物を単離し、一般的に水または有機溶剤ならびに水性水酸化ナトリウムで攪拌方式で洗浄し、過剰の硫酸を除去し、ビーズ中に残存する未反応CMEを分解する。公知アミノ化反応によりアニオン交換樹脂生成物が得られる。クロロメチル化反応においてCSAをHClの供給源または H_2SO_4 反応媒体として使用することの主な欠点は、大量の酸廃棄物が発生することであり、これは環境面から処理および廃棄が必要となる。

20

【 0 0 0 5 】

本発明が取り扱う問題は、物理的安定性を低下させずに所望のアニオン交換樹脂を得るために公知クロロメチル化反応に基づきながらも、硫酸の使用およびその後の廃棄の必要性を最小限に抑えることにより硫酸クロロメチル化に基づいてアニオン交換樹脂を製造するため使用される従来法の欠点を克服することである。

30

【 0 0 0 6 】

本発明は、架橋したポリ(ビニル芳香族)コポリマーを硫酸の存在下でクロロメチル化させて、クロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得、続いてクロロメチル化中間体をクエンチ溶液でクエンチし、最後にクロロメチル化中間体をアミノ化試薬で官能化させる、マルチバッチプロセスにおいてアニオン交換樹脂を製造するための改良法であって、改良点が(a)クロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の非攪拌プラグフローを下方向に添加することによりクロロメチル化中間体をクエンチし、30から90%の硫酸を含む母液流出液を得ること；(b)その後のクロロメチル化反応において再使用するために母液流出液を単離すること；および(c)さらなる架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを、硫酸および先のクロロメチル化-クエンチ反応シーケンスから得られる30から90%の硫酸を含む母液流出液の一部の存在下でクロロメチル化することを含む改良法を提供する。

40

【 0 0 0 7 】

さらなる具体例において、本発明は

(i) 第一のクロロメチル化反応において、

(a) 第一の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを硫酸の存在下でクロロメチル化して、第一のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得る段階；

(b) 第一のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の攪拌されていないプ

50

ラグフローを下方方向に添加することにより第一のクロロメチル化中間体をクエンチして、クエンチされた第一のクロロメチル化中間体を得、30から90%の硫酸を含む第一の母液流出液を得る段階；および

(c) 1またはそれ以上のクロロメチル化反応において再使用するために第一の母液流出液を単離する段階を含み；

(ii) 第二のクロロメチル化反応において、

(a') 硫酸と先のクロロメチル化 - クエンチ反応シーケンスから得られた母液流出液の一部の存在下で第二の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーをクロロメチル化して、第二のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物を得る段階；

(b') 第二のクロロメチル化中間体と硫酸の混合物へクエンチ溶液の攪拌されていないプラグフローを下方方向に添加することにより、第二のクロロメチル化中間体をクエンチして、クエンチされた第二のクロロメチル化中間体を得、30から90%の硫酸を含む第二の母液流出液を得る段階；および

(c') 1またはそれ以上のその後のクロロメチル化反応において再使用するために第二の母液流出液を単離する段階を含む、マルチバッチプロセスにおいてアニオン交換樹脂を製造する方法を提供する。もう一つの態様において、本発明は第一または第二の母液流出液の一部を、(ii)の段階(a')から(c')に記載されたように繰り返される1またはそれ以上のその後のクロロメチル化反応において使用する後者の方法を提供する。

【0008】

本発明者らは、非攪拌プラグフロークエンチ法を使用し、続いて回収されたクロロメチル化反応液をその後のクロロメチル化反応にリサイクルすることに基づくマルチバッチプロセスにおいてアニオン交換樹脂を製造する改良法を見いだした。本発明者らは、高度に濃縮された回収された硫酸を提供するプラグフロークエンチングを、その後のクロロメチル化反応において選択された量において回収された硫酸混合物を再使用することと組み合わせることにより、意外にも、(1)アニオン交換樹脂の製造中の原材料の必要条件が軽減され、廃棄硫酸処理の環境への影響力が軽減されること、および(2)アニオン交換樹脂の製造が、公知の攪拌 - クエンチ非リサイクル硫酸クロロメチル化により製造されたアニオン交換樹脂のすべての性能を満たすことを見いだした。

【0009】

本発明において使用する場合、以下の用語は特記しない限り指定した意味を有する。「コポリマー」なる用語は、位置異性体を包含する2またはそれ以上の異なるモノマーの単位を含むポリマー組成物を意味する。「アニオン交換樹脂」なる用語は、本明細書において通常通り用いられ、強塩基性アニオン交換樹脂(SBA)、弱塩基性アニオン交換樹脂(WBA)、および関連するアニオン官能性樹脂であって、第四アンモニウム官能基(塩化物、水酸化物または炭酸塩形態)、ジアルキルアミノまたは置換ジアルキル官能基(遊離塩基または酸塩形態)、およびアミノアルキルホスホネートまたはイミノジアセテート官能基をそれぞれ含むゲル状(gelular)またはマクロポラス(macroporous)タイプのいずれかのものを意味する。「クロロメチル化中間体」または「CMI」または「クロロメチル化コポリマー」なる用語は、本明細書においてクロロメチル化を受けた架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを意味し、該コポリマーは芳香環あたり平均0.5~2個のクロロメチル基を含む。

【0010】

以下の略語を本発明において使用する：SBA = 強塩基性アニオン交換樹脂；WBA = 弱塩基性アニオン交換樹脂；g = グラム；ml = ミリリットル；mm = ミリメートル；cm = センチメートル；圧力はキロパスカル(kPa)で表す。特記しない限り、記載した範囲は両端を含み、組み合わせることができると解釈され、温度は摂氏度(°C)であり、百分率(%)で記載する場合は、重量%である。

【0011】

本発明の方法は、媒体として硫酸を含む架橋されたポリ(ビニル芳香族)コポリマーのクロロメチル化反応に基づくアニオン交換樹脂の製造において有用である。架橋ポリ(ビニ

10

20

30

40

50

ル芳香族)コポリマーは、典型的には、コポリマー、水性ホルムアルデヒド溶液、水性塩酸、メタノールおよびフリーデル-クラフツ(Friedel-Crafts)触媒(たとえば、塩化第二鉄)の攪拌された混合物にCSAを添加することにより、本発明のプロセスにおいてクロロメチル化される。別法として、コポリマーおよびフリーデル-クラフツ触媒を、CSA、ホルムアルデヒド、塩酸およびメタノールの溶液を形成した後に添加することもできる。

【0012】

典型的には、クロロメチル化反応は、架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマー1モルあたり0.5~7、好ましくは1.5~4.5モルに対応する量のCMEまたはCME-形成反応物質と架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを接触させることにより行われる。

10

【0013】

典型的には、クロロメチル化反応は、反応温度を約50より低く、好ましくは20~45、より好ましくは30~45に維持することにより行われ、その後、0~8時間、好ましくは1~4時間保持する。

【0014】

適当なフリーデル-クラフツ触媒としては、たとえば、塩化亜鉛、酸化亜鉛、塩化第二鉄、酸化第二鉄、塩化(第二)スズ、塩化ジルコニウムおよび塩化アルミニウムが挙げられ；触媒は塩化第二鉄であるのが好ましい。フリーデル-クラフツ触媒は典型的には架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマー1モルあたり、0.01から0.2、好ましくは0.02から0.1、より好ましくは0.03から0.07モルの触媒に対応する量において使用される。本発明の目的に関して、1モルのコポリマーは、典型的には106グラム/グラムモルの分子量を有するスチレン-ジビニルベンゼンコポリマー(p(St-DVB))に基づく。

20

【0015】

クロロメチル化反応が完了した際に、反応液(母液)は、主に硫酸、未反応CME、メタノール、水、 $FeCl_3$ および他のクロロメチル化反応の副生成物、たとえば、硫酸鉄複合体、メチラル(ジメトキシメタン)、ホルムアルデヒドのオリゴマーおよび直鎖状ポリスチレン誘導体から構成されている。

【0016】

保留期間の最後に、反応混合物を約25~30に冷却し、攪拌を停止する。反応混合物を約5分から約1時間沈降させ、沈降させたビーズ床の底部から重力またはサイフォン手段(たとえば、ドレーニング、空気または窒素圧、あるいは中程度の真空吸引)により採集容器中にクロロメチル化反応液(母液)の一部を回収する。

30

【0017】

クエンチ溶液をその後、沈降させたビーズ床の底部から母液を連続的かつ同時に、前記の同じ採集容器または第二の採集容器(内容物をその後、第一の採集容器の内容物と組み合わせることができる)中に、採集された母液が所望量の硫酸含量を示すまで回収(たとえば、ドレーンまたはサイフォン)しながら沈降させたビーズ床の頭頂部に添加する。「クエンチ」段階の目的は、クロロメチル化反応を弱めるかまたは停止させて、安全性および環境的問題に関係なく対応するアニオン交換樹脂の全体的な調製においてCMIがさらに処理されるようにすることである。

40

【0018】

典型的には、クエンチ溶液は1またはそれ以上の水、希塩酸、希硫酸、メタノールおよびメチラルから選択され；好ましくはクエンチ溶液は水またはメタノールまたはその混合物であり；より好ましくは水である。任意に、クエンチ溶液は希酸溶液、たとえば1-10% HCl または1-20% H_2SO_4 であってもよい。しかしながら、希酸をクエンチ溶液として用いる場合、アニオン交換樹脂に対する官能化の前のCMIの洗浄液の量を増大させる必要がある。典型的には、母液流出液を得るために使用されるクエンチ溶液の量は、CMI1部あたり0.5~5、好ましくは1から4、より好ましくは2から3(重量)部のクエンチ溶液に相当する。

50

【 0 0 1 9 】

前記のように集められる母液流出液の量は、クロロメチル化されるコポリマーの種類および望ましい官能化の程度によって変わる。この母液流出液は、さまざまな段階で集めることができ、30から90%、好ましくは40から70%、より好ましくは45から60%の硫酸濃度を有するリサイクルに適した溶液を得るために適当に再度組み合わせることができる。典型的には、母液流出液は、1から20%のCMEをCMEまたはその成分反応物質（メタノール、ホルムアルデヒド、塩酸）のいずれかとして含み；0～60%、好ましくは5～50%、より好ましくは10から30%の水；および5～30%、好ましくは5～25%、より好ましくは8から20%のメタノールを含む。好ましくは、先のクロロメチル化 - クエンチ - 反応シーケンスから得られる母液流出液は、その後のクロロメチル化反応において使用され、40から70%の硫酸と1から20%のCMEを含む。

10

【 0 0 2 0 】

好ましくは、この母液流出液はさらに精製せずにその後のクロロメチル化反応において使用される。典型的には、その後のクロロメチル化反応において使用される母液流出液（先のクロロメチル化 - クエンチ - 反応シーケンスから得る）の量は、架橋ポリ（ビニル芳香族）コポリマー1部あたり0.75から4、好ましくは1～3、より好ましくは1.2から2.5（重量）部の母液流出液である。

【 0 0 2 1 】

好ましくは、クエンチ法は、まず液体、またはその一部をCMIと硫酸の混合物から撹拌せずに除去して母液流出液を得、続いてクロロメチル化中間体にクエンチ溶液の非撹拌プラグフローを下方方向に添加することにより行われる。しかしながら、クエンチ溶液の添加は、任意に初期母液の排出と同時に開始することができる。クエンチが完了した後、さらに水を添加することにより、好ましくはプラグフロークエンチについてすでに記載したように、あるいは任意に混合（撹拌）し、ドレインすることによりCMIを洗浄する。

20

【 0 0 2 2 】

典型的には、CMIをアニオン交換樹脂を得るために十分なアミノ化試薬と接触させることにより官能化する。たとえば、洗浄したCMIを水性NaOHでpH約8～10に中和し、アミノ化試薬（たとえば、所望のアニオン交換樹脂の種類によって、トリメチルアミン、ジメチルアミン、ジエタノールアミン、アミノアルキルホスホン化試薬、イミノジアセテートまたはN-メチルグルカミン）をCMIの水性スラリーに添加する。好ましくは、アミノ化試薬は1またはそれ以上のジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエタノールアミン、イミノジアセテートおよびN-メチルグルカミンから選択される。反応混合物の温度をその後1～8時間かけて25～60に上げ、25～60でさらに1～8時間維持する。この時点で、少量の50%水性NaOH溶液を反応混合物に添加し、過剰の揮発性アミノ化試薬を蒸留により回収する。

30

【 0 0 2 3 】

結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズから残留液をドレインし、湯および希水性HClで洗浄して、残存する触媒およびアミノ化試薬を除去する。結果として得られるSBA、WBAまたはアニオン官能性樹脂をアニオン交換能（ミリ当量/ミリリットル（meq/ml）またはmeq/g（乾燥樹脂））、視覚的外観（完全なビーズの%）および必要に応じて他の性質についてキャラクタライズする。

40

【 0 0 2 4 】

プラグフロー技術を用いたCMIからの母液の「不活化（deactivation）」または「クエンチング（quenching）」および単離、およびその後のクロロメチル化反応において回収された母液の少なくとも一部の直接的再使用により、結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズの物理的安定性を犠牲にすることなくクロロメチル化反応において使用される硫酸の回収を向上させることができる。プラグフロークエンチ法の使用により、クエンチング液自体から相当希釈することなくクロロメチル化反応母液をより有効に回収することが可能になる。加えて、回収された母液をその後のクロロメチル化反応バッチに直接リサイクルすることにより、新しい原料の使用を減少させ、廃棄硫酸処

50

理の必要性を減少させることにより、全体的なコストがさらに減少する。別法として、その後のクロロメチル化反応にリサイクルされない回収された母液の一部を蒸留して、濃縮された形態において硫酸を回収し、これをその後販売するか、あるいは他の化学プロセスにおいて使用することができる。

【 0 0 2 5 】

回収された母液を本発明の方法に従ってさらに精製せずにその後のクロロメチル化反応において原料の代わりに使用できるという事実は、母液中に存在するクロロメチル化反応副生成物（たとえば、硫酸鉄複合体、メチラル（ジメトキシメタン）、ホルムアルデヒドのオリゴマーおよび直鎖状ポリスチレン誘導体）（これらの副生成物は所望のクロロメチル化反応を妨害する可能性があると考えられる）の存在のために予想できないことである。実際、米国特許第 4 6 3 6 5 5 4 号、ドイツ特許出願番号 D D 2 5 0 1 2 8 および米国特許第 5 6 0 0 0 2 2 号は、クロロメチル化反応からの反応液を、クロロメチル化反応において使用する前に、HCl で処理し、さらに精製し、満足できる原料に分離することを記載している。しかしながら、本発明の方法は、これらのさらなる分離および精製段階を回避し、母液を選択された量においてその後のクロロメチル化反応において直接使用することを可能にする。

【 0 0 2 6 】

表 1 は本発明の方法を使用することに基づいた硫酸回収率における相対的改良を記載する。同じ量のクエンチ溶液（水）を使用して、攪拌した公知のクエンチ法（実施例 1）により 28% 硫酸（クロロメチル化反応において使用される硫酸の量に基づいた回収率 52%）を含む母液が得られるのに対して、本発明のプラグフロー法を使用すると 1 ~ 6 リサイクルバッチにおいて回収された母液の使用に基づいて、同じ量の回収された母液中約 50% の硫酸（回収率 85 から 90%）が含まれていた（実施例 3）。

【 0 0 2 7 】

表 1

硫酸回収率

【 表 1 】

	攪拌を伴う標準的 クエンチ法/リサイクル した母液を使用しない	攪拌を伴わない プラグフロー クエンチ法/ 母液をリサイクルする
実 施 例	1	3*
クロロメチル化反応ごとの 総 H ₂ SO ₄ 量 (g)	206	242
クエンチ水 (g)	330	330
母液中の H ₂ SO ₄ (%)	28%	50-54%
母液 (380 g) 中の H ₂ SO ₄ の回収率 (%)	52%	85-90%

* = 1 - 6 リサイクルバッチの代表例

【 0 0 2 8 】

表 2 は本発明の方法の使用に基づいたクロロメチル化反応における原材料の使用の相対的減少を記載する。実施例 3 は、1 部の架橋ポリ（ビニル芳香族）コポリマーについて 1 . 2 部の母液を使用し、これはその後のクロロメチル化反応において全体的な原料（非ポリマー）使用量が 16% 減少することに相当する。

【 0 0 2 9 】

表 2

クロロメチル化反応についての原料使用量 (g)

【表 2】

原 料	Ex #1	Ex #3*	% 減 少 率
p(St-DVB)	106	106	----
CSA	244	207	15
55% HCHO/35% MeOH/10% H ₂ O	136	122	10
MeOH	32	10	69
35% HCl (水性)	40	42	----
40% 塩化第二鉄 (水性)	18	13	28
回収された母液	-----	130	-----
合 計 (「新しい」非コポリマー材料)	470	394	16%

* = 1 - 6 リサイクルバッチの代表例

【0030】

表 3 は、撹拌を伴い、母液をリサイクルしない公知クエンチ法と比較して、(1) さらに高い酸濃度での硫酸回収率が向上されることおよび(2) その後のクロロメチル化反応において必要とされる原料が軽減されることの組み合わせされた利点を記載する。

【0031】

表 3

硫酸回収率および原料削減

【表 3】

	撹拌を伴う標準的 クエンチ法/リサイクル した母液を使用しない	撹拌を伴わない プラグフロー クエンチ法/ 母液をリサイクルする
実 施 例	1	3*
母液中の H ₂ SO ₄ (%)	28%	50-54%
母液 (380 g) 中の H ₂ SO ₄ の回収率 (%)	52%	80-90%
クロロメチル化バッチ毎の 使用した「新しい」材料 (%)	470	394
「新しい」材料使用量の 減少率 (%)	0	16%

* = 1 - 6 リサイクルバッチの代表例

【0032】

プラグフローヒドレーション/クエンチングは、強酸性カチオン交換樹脂の製造においてスルホン化コポリマー反応混合物の希釈のために使用されてきたが(さらに一般的および具体的な詳細についてはEP223596-B参照)、本発明のプロセスは、ヒドレーションまたはクエンチ液の主要部分として比較的高濃度の硫酸(たとえば、60%またはそれ以上)の使用を必要とする。すでに記載したように、希酸クエンチ溶液を使用した場合

でも官能化の前のCMI洗浄液の量は増大し、さらに高濃度の酸をクエンチ溶液として使用することはこの問題を悪化させる。

【0033】

本発明の方法の実施において有用な架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーとしては、公知水性懸濁重合法、たとえば、バッチ-ケトル重合法、連続-半連続ジェットイングカラム重合法およびその組合せが挙げられる。本発明の方法において有用な好適な架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーとしては、モノ不飽和ビニル芳香族モノマー、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、($C_1 - C_4$)アルキル-置換スチレンおよびビニルナフタレンに基づくものが挙げられ；好ましくはビニル芳香族モノマーは、スチレンおよび($C_1 - C_4$)アルキル-置換スチレンからなる群から選択される。好適な($C_1 - C_4$)アルキル-置換スチレンとしては、たとえば、エチレンビニルベンゼン、ビニルトルエン、ジエチルスチレン、エチルメチルスチレンおよびジメチルスチレンが挙げられ；前記ビニル芳香族モノマーのそれぞれのさまざまな位置異性体のいずれも好適であると理解される。任意の前記モノマーの混合物から調製されるものなどのコポリマーも本発明において使用できる。典型的には、架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーは80~99%、好ましくは90~99%、より好ましくは93~98%のビニル芳香族モノマーを重合単位として含む。

10

【0034】

任意に、非芳香族ビニルモノマー、たとえば、脂肪族非置換モノマー、たとえば、塩化ビニル、アクロニトリル、メタクリロニトリルおよび(メタ)アクリル酸の($C_1 - C_4$)アルキルエステル(たとえば、メチルアクリレート)もビニル芳香族モノマーに加えて用いることができる。使用する場合、非芳香族ビニルモノマーは、典型的には架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを形成するために使用される全モノマー重量に基づいて重合単位として0~20%、好ましくは0~10%、より好ましくは0~5%である。

20

【0035】

前記モノ不飽和モノマーと共重合して、本発明において有用な架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを提供できるクロスリンカーには、芳香族ポリビニル化合物(典型的には0.1~20%、好ましくは0.5~10%、より好ましくは2から7%の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマー)、たとえば、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレンおよびジビニルキシレン；非芳香族架橋モノマー、たとえば、エチレングリコールジアクリレート、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アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリビニルシクロヘキサン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンおよびトリアリルイソシアヌレートがある。使用する場合、脂肪族架橋モノマーは典型的には重合単位として0~10%、好ましくは0~5%、より好ましくは0~2%の架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーを含む。好ましくは、本発明の方法において使用される架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーは、0.1~20%、好ましくは2から7%の重合ジビニルベンゼンモノマー単位を含むスチレン-エチルビニルベンゼン-ジビニルベンゼンコポリマー(一般的にSt-DVBコポリマーまたはp(St-DVB)と称する)である。

30

40

【0036】

本発明において有用な架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーは、典型的には、モノマー可溶性開始剤、たとえば有機過酸化物、ヒドロペルオキシドおよび関連する開始剤、たとえば、ベンゾイルペルオキシド、クメンペルオキシド、テトラリンペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、カプロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオクテート(tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートとしても知られる)、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルジペルフタレート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネートおよびtert-ブチルペルオキシピバレートなどをはじめとするフリーラジカル開始剤を使用して調製される

50

。アゾ開始剤、たとえば、アゾジイソブチロニトリル、アゾジイソブチルアミド、2,2'-アゾ-ビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、アゾ-ビス(1-メチルブチロニトリル)およびジメチル-、ジエチルまたはジブチルアゾ-ビス(メチルパレレート)も有用である。

【0037】

本発明の方法において使用される架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーの調製において有用な適当な水性相分散剤および懸濁液安定剤としては、たとえば、デンプン、ゼラチン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、微粉碎粒子(たとえば、シリカ、クレイ、粉碎イオン交換樹脂など)および無機塩、たとえば、ヒドロキシリン酸カルシウム、特にヒドロキシアパタイトと組み合わせたものが挙げられる。無機塩は、水中完全に可溶性であってもよいし、可溶性でなくてもよく、完全に可溶性でない場合、これらは微粉細粒子と同様に挙動する。分散剤の混合物も使用できる。可溶性無機塩、たとえば、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウムも前記の分散剤に加えて水性相中の不飽和モノマーの溶解度を減少させるために使用することができる。

10

【0038】

好ましくは、架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーはゲル状コポリマーであるが、マクロポーラスコポリマーも本発明の方法において使用できる。好ましいマクロポーラスコポリマービーズは、米国特許第4832124号に記載されているものであり、ポロゲン(porogen)(「フェーズエクステンダー(phase extender)」または「沈殿剤」としても知られる)、すなわち、モノマーの溶剤であるが、ポリマーについては非溶剤であるものの存在下での懸濁重合により、コポリマービーズ中に多孔性が導入される。

20

【0039】

典型的なマクロポーラスコポリマーの調製は、たとえば、懸濁化助剤(たとえば、分散剤、保護コロイドおよび緩衝剤)を含む連続水性溶液を調製し、続いて、モノマー1部あたり、80~99%(好ましくは90~99%、より好ましくは93~98%)のビニル芳香族モノマー、0.1~20%ポリビニル架橋モノマー、フリーラジカル開始剤および0.2~1部のポロゲン(たとえば、トルエン、キシレン、(C₄-C₁₀)アルコール、(C₆-C₁₂)飽和炭化水素またはポリアルキレングリコール)を含むモノマー混合物と混合する。モノマーとポロゲンの混合物を次に高温で重合させ、ポロゲンをその後、結果として得られるポリマービーズからさまざまな手段により除去する;たとえば、トルエン、キシレンおよび(C₄-C₁₀)アルコールは蒸留または溶剤洗浄により除去することができ、ポリアルキレングリコールは水洗により除去できる。適当な(C₄-C₁₀)アルコールとしては、たとえば、t-アミルアルコール(2-メチル-2-ブタノール)、メチルイソブチルカルビノール(MIBCまたは4-メチル-2-ペンタノール)、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルヘキサノールおよびデカノールが挙げられる。好適な(C₆-C₁₂)飽和炭化水素としては、たとえば、ヘキサン、ヘプタンおよびイソオクタンが挙げられる。

30

【0040】

本発明の方法において使用される架橋ポリ(ビニル芳香族)コポリマーは、典型的には体積平均粒子サイズ分布が約0.1~約2mmの直径を有する球状ビーズの形態である。好ましくは、粒子サイズ分布は0.15~1.0mm(典型的には95%以上)、より好ましくは0.3~0.7mm、最も好ましくは0.4~0.6mm(典型的には90%以上)であり、それぞれ18-100、20-50および30-40メッシュ(米国標準スクリーンサイズ)に対応する。

40

【0041】

本発明のいくつかの例を以下の実施例において記載する。すべての比、部および百分率は特記しない限り重量基準で表し、使用されるすべての試薬は特記しない限り良好な商業的品質のものである。実施例および表において使用する略語を以下に記載する：

50

p (S t - D V B) = スチレン - ジビニルベンゼンコポリマー

C M E = クロロメチルメチルエーテル

C S A = クロロスルホン酸

H C H O = ホルムアルデヒド

M e O H = メタノール

m e q / m l = ミリ当量 / ミリリットル

m e q / g = ミリ当量 / グラム (乾燥)

% P B = 完全なビーズの割合 (%) (完全で、割れない)

【 0 0 4 2 】

実施例 1 (比較例)

反応液の回収およびリサイクルをしない公知の撹拌クエンチ法の使用を記載する。244 g の C S A を 4 時間かけて、4.3 % の D V B を含む 106 g の p (S t - D V B)、136 g の水性ホルムアルデヒド溶液 (55 % ホルムアルデヒド、35 % M e O H)、40 g の水性 H C l (35 %)、32 g の M e O H および塩化第二鉄と p (S t - D V B) のモル比を 0.04 / 1 にするために十分な量 (典型的には約 15 g) の水性塩化第二鉄 (40 %) 溶液を含む撹拌された反応容器に添加することにより、クロロメチル化中間体を調製する。C S A 添加中の反応混合物の温度を 40 以下に維持する。C S A 添加完了後、反応混合物を撹拌しながら 38 - 40 で 2.5 時間維持する。反応混合物を 25 - 30 に冷却し、クエンチ溶液 (330 g の水) をクロロメチル化中間体に撹拌しながら添加する。クエンチされた反応混合物を 10 - 30 分間混合した後、母液を反応溶液の底部から採集瓶中に、380 g 集まるまで (% H₂ S O₄ = 28 % (計算値)) ドレインする。クロロメチル化中間体をその後、前記のようにさらなる水で洗浄する。

【 0 0 4 3 】

洗浄されたクロロメチル化中間体を 200 - 400 g の水でスラリー化し、50 % N a O H で中和して p H 8 - 10 にする ; この後、温度を 20 - 25 に維持するために冷却しながら 176 g のトリメチルアミンの 40 % 水性溶液を添加する。反応混合物の温度をその後 3 時間かけて 50 まで上昇させ、50 でさらに 2 時間維持する。この時点で、8 g の 50 % 水性 N a O H 溶液を反応混合物に添加し、過剰のトリメチルアミンを蒸留により回収する。結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズ (S B A) を残留する液体からドレインし、湯および希水性 H C l で洗浄して、残存する鉄およびトリメチルアミン汚染物質を除去する。結果として得られる S B A は典型的には 1.3 m e q / m l (4.1 m e q / g) のアニオン交換能を有し、99 % の P B を有する。

【 0 0 4 4 】

実施例 2

4.3 % の D V B を含む 106 g の p (S t - D V B)、136 g の水性ホルムアルデヒド溶液 (55 % ホルムアルデヒド、35 % M e O H)、40 g の水性 H C l (35 %)、32 g の M e O H および塩化第二鉄と p (S t - D V B) のモル比を 0.04 / 1 にするために十分な量 (典型的には約 15 g) の水性塩化第二鉄 (40 %) 溶液を含む撹拌された反応容器に 244 g の C S A を 4 時間かけて添加することにより、クロロメチル化中間体を調製した。C S A 添加中の反応混合物の温度を 40 以下に維持した。C S A 添加完了後、反応混合物を 38 - 40 に 2.5 時間撹拌しながら維持した。

【 0 0 4 5 】

反応混合物をその後 25 - 30 に冷却し、撹拌を停止し、混合物を少なくとも 5 分から 1 時間まで沈降させた。液体の当初の部分をビーズ床の底部から採集瓶中にドレインした。さらに液体を反応容器の底部から同じ採集瓶中に 380 g (母液、% H₂ S O₄ = 50 %) 集まるまでドレインしながらクエンチ溶液 (330 g の水) をビーズ床の頭頂部にゆっくりと添加した。残りの液体をその後、ビーズ床からドレインし、液体を底部からドレインしながらさらに水をビーズ床の頭頂部に添加することによりクロロメチル化中間体を洗浄した。

【 0 0 4 6 】

洗浄されたクロロメチル化中間体を200 - 400 gの水でスラリー化し、50%水性NaOH溶液中で中和してpH 8 - 10にした；その後、176 gのトリメチルアミンの40%水性溶液を温度を20 - 25 に維持するために冷却しながら添加した。反応混合物の温度をその後3時間かけて50 まで上昇させ、50 でさらに2時間維持した。この時点で、8 gの50%水性NaOH溶液を反応混合物に添加し、過剰のトリメチルアミンを蒸留により回収した。結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズ(SBA)を残存する液体からドレインし、湯および希HClで洗浄して、残留する鉄およびトリメチルアミン汚染物質を除去した。結果として得られるSBAはアニオン交換能が1.3 meq/ml (4.1 meq/g)であり、99%PBであった。

【0047】

10

実施例3

4.3% DV Bを含む106 gのp(St - DV B)、122 gの水性ホルムアルデヒド溶液(55%ホルムアルデヒド、35% MeOH)、42 gの水性HCl(35%)、10 gのMeOH、130 gの実施例2から得られる回収された母液、および約15 gの水性塩化第二鉄(40%)溶液を含む攪拌された反応容器に207 gのCSAを添加する以外は、実施例2のクロロメチル化工程を繰り返して、塩化第二鉄とp(St - DV B)のモル比を0.03 - 0.1 / 1、典型的には0.04 / 1とした。SBAを得るためのクエンチング、洗浄およびアミノ化を実施例2に記載したようにして行った。結果として得られるSBAは、典型的にはアニオン交換能が1.3 meq/ml (4.0 meq/l)であり、98%PBであった。

20

【0048】

その後、クロロメチル化反応を実施例3に記載したようにして6リサイクルバッチまで繰り返して行った。製造されたSBAのすべては実施例2に記載されたSBAと実質的に同等のアニオン交換能およびPB%特性を有していた。

【0049】

実施例4

6% DV Bを含む100 gのマクロポーラスなp(St - DV B)、134 gの水性ホルムアルデヒド溶液(55%ホルムアルデヒド、35% MeOH)、216 gの96%硫酸、91 gの水性HCl(35%)、14 gのMeOH、塩化第二鉄溶液を含む攪拌された混合物に178 gのCSAを徐々に添加することによりクロロメチル化中間体を調製した。塩化第二鉄を、塩化第二鉄とp(St - DV B)のモル比を0.04 / 1にするような量において40%水性溶液として使用した。CSA添加中の反応混合物の温度を45 以下に維持した。CSA添加完了後、反応混合物を攪拌しながら40 - 50 に6時間維持した。

30

【0050】

反応混合物を次に25 - 30 に冷却し、攪拌を停止し、混合物を少なくとも5分から1時間まで沈降させた。液体の当初の部分をビーズ床の底部から採集瓶中にドレインした。すべての液体がビーズ床からドレインされるまでさらに液体を反応容器の底部から同じ採集瓶中にドレインしながら、クエンチ溶液(240 gの水)を次にビーズ床の頭頂部にゆっくり添加した；この方法で、550 gの母液(%H₂SO₄ = 56%)が集められた。その後、底部から液体をドレインしながらさらに水をビーズ床の頭頂部に添加することによりクロロメチル化中間体を洗浄した。

40

【0051】

洗浄されたクロロメチル化中間体を200 - 400 gの水でスラリー化し、50%水性NaOHで中和してpH 8 - 10にした。これに続いて535 gの24%水性NaOHおよび190 gの40%のジメチルアミンの水性溶液を、温度を20 - 25 に維持するために冷却しながら添加した。反応混合物の温度を次に25 から74 に上昇させ、加圧下(0.7 - 1.4 × 10² kPaまたは10 - 20ポンド/平方インチ)で、さらに2時間74 で維持し、続いて蒸留して残存するアミンを除去した。結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズ(WBA)を残存する液体からドレインし、湯および希

50

水性 HCl で洗浄して、残存する鉄およびジメチルアミン汚染物質を除去した。結果として得られる WBA はアニオン交換能が 1.4 meq/ml (5.0 meq/g) であり、 $100\% \text{ PB}$ であった。

【0052】

実施例 5

6% DV B を含む 100 g のマクロポーラスな $p(\text{St} - \text{DV B})$ 、 115 g の水性ホルムアルデヒド溶液 (55%ホルムアルデヒド、35% MeOH)、36 g の 96% 硫酸、20 g の水性 HCl (35%)、250 g の実施例 4 から得られる回収された母液、および約 15 g の水性塩化第二鉄 (40%) 溶液を含む攪拌された反応容器に 223 g の CSA を添加する以外は実施例 4 のクロロメチル化を繰り返し、塩化第二鉄と $p(\text{St} - \text{DV B})$ のモル比を $0.03 - 0.1 / 1$ 、典型的には $0.04 / 1$ にした。WBA を得るためのクエンチング、洗浄およびアミノ化を実施例 4 に記載されたように行った。結果として得られる WBA は、典型的にはアニオン交換能が 1.4 meq/ml (4.8 meq/g) であり、 $100\% \text{ PB}$ であった。

【0053】

その後、クロロメチル化反応を繰り返し実施例 5 に記載されているようにして 7 リサイクルバッチまで行った。結果として得られる WBA のすべてが実施例 4 に記載された WBA と実質的に同等のアニオン交換能および % PB 特性を有していた。

【0054】

実施例 6

249 g の CSA を 4 - 5 時間かけて、115 g の水性ホルムアルデヒド溶液 (55%ホルムアルデヒド、35% MeOH)、27 g の MeOH および 44 g の水を含む攪拌された反応容器に添加することにより、クロロメチル化混合物を調製した。CSA 添加中の反応混合物の温度を 45°C 以下に維持した。この混合物に、6.5% の DV B を含む 106 g の $p(\text{St} - \text{DV B})$ を添加し、続いて、塩化第二鉄と $p(\text{St} - \text{DV B})$ のモル比を $0.04 / 1$ にするために十分な水性塩化第二鉄 (40%) 溶液をゆっくりと添加した。塩化第二鉄の添加完了後、反応混合物を攪拌しながら 4 時間 40°C に維持した。

【0055】

反応混合物を次に $25 - 30^\circ\text{C}$ に冷却し、攪拌を停止し、混合物を少なくとも 5 分から 1 時間まで沈降させた。初期部分 (195 g) の液体をビーズ床の底部から採集瓶中にドレインした。クエンチ溶液 (75 g の MeOH) を、反応容器の底部から第二の採集瓶中に液体 (125 g の母液、 $\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 54\%$) をドレインしながらビーズ床の頭頂部にゆっくりと添加した。底部から液体をドレインしながらさらにメタノールをビーズ床の頭頂部に添加することによりクロロメチル化中間体を洗浄した。

【0056】

次に、洗浄したクロロメチル化中間体に 220 g の水および 165 g のジメトキシメタン (メチラル) を添加した。この混合物を攪拌し、50% 水性 NaOH で中和した ($\text{pH } 8 - 10$)。この混合物に 212 g のトリメチルアミンの 40% 水性溶液を添加し、続いて、反応混合物の温度を 40°C で 4 時間保持した。過剰のトリメチルアミンおよびジメトキシメタンを除去し、蒸留により回収した。結果として得られるアニオン交換樹脂ビーズ (SBA) を残存する液体からドレインし、湯および希水性 HCl で洗浄して、残存する鉄およびトリメチルアミン汚染物質を除去した。結果として得られる SBA はアニオン交換能が 1.6 meq/ml (3.8 meq/g) であり、 $98\% \text{ PB}$ であった。

【0057】

実施例 7

114 g の水性ホルムアルデヒド溶液 (55%ホルムアルデヒド、35% MeOH)、50 g の水性 HCl (35%) および 125 g の実施例 6 における第二の採集瓶から回収された母液を含む攪拌された混合物に 177 g の CSA をする以外は実施例 6 のクロロメチル化を繰り返した。CSA 添加中の反応混合物の温度を 45°C 以下に維持した。この混合物に 6.5% の DV B を含む 106 g の $p(\text{St} - \text{DV B})$ を添加し、続いて塩化第二鉄

と p (S t - D V B) のモル比を 0 . 0 3 - 0 . 1 / 1 にするために十分な水性塩化第二鉄 (4 0 %) 溶液をゆっくりと添加した。塩化第二鉄の添加完了後、反応混合物を 4 時間攪拌しながら 4 0 ° に維持した。生成物のクエンチング、洗浄、およびアミノ化を実施例 6 に記載したようにして行った。結果として得られる S B A は典型的にはアニオン交換能が 1 . 6 m e q / m l (4 . 0 m e q / g) であり、 9 7 % P B であった。

【 0 0 5 8 】

その後、クロロメチル化反応を実施例 7 に記載したように 5 リサイクルバッチまで繰り返し行った。結果として得られる S B A のすべてが実施例 6 において記載した S B A と実質的に同等なアニオン交換能および % P B 特性を有していた。

フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 マーガレット・マリー・パフォード

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 6 7 , ヤードリー , ポロ・ラン・ドライブ・ 1 2 1 1

(72)発明者 ジェニファー・アネット・レイチェル

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 8 7 , セント・デービッツ , アイブン・アベニュー・ 2 8
2 , ナンバー 3 エー

(72)発明者 ブルース・モーリス・ローゼンボーム

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 3 4 , フォート・ワシントン , ヘイゼルウッド・ドライブ
・ 1 2 5 5

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 3 7 9 0 8 (J P , A)

特開昭 5 4 - 1 1 7 5 9 3 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 8 8 3 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 41/14

C08F 8/00- 8/50