

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 2/44

C08J 5/20



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97117789.9

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1122044C

[22] 申请日 1997.8.26 [21] 申请号 97117789.9

[30] 优先权

[32] 1996. 8.26 [33] DE [31] 19634393.3

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 R·布拉德沃思 W·斯特拉维

H·勒特詹斯 O·哈利

W·波德斯曾

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 交联聚合物的制备方法

[57] 摘要

当使用微囊密封的单分散交联聚合物作种子时,用种子/进料聚合制备的单分散交联聚合物的粘附倾向较小。与所用的种子比较,使用微囊密封的种子获得的种子/进料聚合物表现出窄得多的粒度分布。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

-
1. 通过种子/进料法制备交联聚合物的方法，其特征在于所用的种子是为囊密封交联聚合物。
- 5 2. 根据权利要求1的方法，其中用作种子的聚合物是珠状聚合物。
3. 根据权利要求1的方法，其中用作种子的聚合物是交联苯乙烯聚合物。
4. 根据权利要求1的方法，其中用作种子的聚合物是用二乙烯基苯交联的聚合物。
- 10 5. 根据权利要求1的方法，其中胶囊壁材料是基于明胶的。
6. 根据权利要求1的方法，其中在聚合条件下送入进料单体。
7. 根据权利要求1的方法，其中首先用单体与聚合物引发剂的混合物将种子溶胀，然后，在聚合条件下加入第二单体，不再加入
- 15 聚合引发剂。

交联聚合物的制备方法

5 本发明涉及通过用可共聚单体将相对少量的聚合物颗粒(最好是珠状聚合物颗粒)溶胀并将其聚合来制备交联聚合物的方法。

 近年来, 具有尽可能均匀粒度(下文称为“单分散”)的离子交换剂变得越来越重要, 由于单分散离子交换剂的具有较好的水力学性能, 在许多应用中都可以获得经济利益, 参见欧洲专利说明书 46,535
10 和 51,210. 这两个所述的文献中的方法给出了平均粒度被所选过程参数所规定的颗粒。

 然而, 也可以通过所谓的种子/进料法增加这样的单分散聚合物的粒度, 该方法包括用可共聚单体(“进料”)将原始获得的聚合物(“种子”)溶胀, 然后将渗入聚合物中的单体聚合。

15 根据欧洲专利说明书 98,130, 先引入主要聚合的交联种子; 在聚合条件下送入单体进行溶胀。该方法的特别困难之处在于保护性胶体的用量非常严格, 过大量的保护性胶体使单体不能进入种子, 而用量太少时, 便不可能避免珠状聚合物的附聚。此外, 未渗透进入种子的单体新颗粒的出现常常产生问题, 当使用大量保护性胶体时尤其容易
20 出现。因而, 获得的珠状聚合物的颗粒分布并不在所用的情况下都对应于理论粒度分布, 理论粒度可以从种子计算得到, 但通常稍宽(“比原始种子稍宽”, 第9页, 第30行和图1)。

 根据欧洲专利 101,943 的描述, 用单体与聚合引发剂的混合物将种子溶胀, 然后, 在聚合条件下加入不含聚合引发剂的单体。这样可
25 以制得具有芯-壳结构和改善的力学性能的离子交换剂。然而, 考虑到附聚的趋势、新的不合需要的颗粒生成和粒度分布的宽度, 该方法也具有类似于欧洲专利说明书 98,130 的限制。

因此, 需要没有上述缺点的、稳定的、广泛适用的种子/进料法。

我们惊讶地发现, 如果使用微囊密封聚合物作种子, 则非常容易实施种子/进料法, 不产生粒度分布为所用种子数倍的珠状聚合物。

我们发现, 在本发明的条件下, 所加的混合物能够不受阻碍地通过微胶囊, 渗透进入初始引入的微囊密封聚合物中, 并且在随后的步骤中保留在种子中。这种不可预见的情况最终导致了比常规非胶囊密封的种子/进料法决定性的优越之处: 对于非胶囊密封的情况, 事实上机械应力(例如由搅拌产生的或由供料系传送的应力)使某些渗透的单体混合物再次出现, 并在随后的聚合中引起不利的影响。

因此, 本发明涉及通过种子/进料法制备交联的珠状聚合物的方法, 其特征在于所用的种子是微囊密封交联聚合物。

本发明的方法包括以下步骤:

1. 将微囊密封交联聚合物作为种子悬浮在连续相(优选水相)中;
2. 在聚合之前或聚合期间将一种或多种包含单体、交联剂和可选的引发剂和其它添加剂的混合物(“进料”)加到所得种子悬浮液中, 混合物渗透进入种子中。
3. 在较高温度下将溶胀的种子聚合得到具有较大粒度的珠状聚合物。

步骤 1

微囊密封聚合物是烯不饱和可聚合单体和交联剂的聚合产物。优选的单体包括例如苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、邻氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺和这些化合物的混合物。最优选的单体是苯乙烯; 最优选的单体混合物含有一部分苯乙烯。优选的交联剂尤其包括每分子中含有 2 个或 3 个可聚合碳-碳双键的化合物, 例如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、三乙烯基萘、二甘醇

二乙烯基醚、1,7-辛二烯、1,5-己二烯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯和亚甲基-N,N'-二水杨酰胺。在许多情况下,二乙烯基苯是特别适宜 的交联剂。

- 5 可获得的种子/进料比在诸多因素中主要取决于微囊密封聚合物中交联剂的量。正确的用量取决于所用的交联剂的官能度和效率和所需的种子/进料比。一般来说,该用量为对微囊密封聚合物所用的单体与交联剂总量的0.1-5.0%(重量),优选0.1-2.0%(重量)。

10 微囊密封聚合物的平均粒度可以为5-500 μm ,优选20-400 μm ,特别优选100-300 μm 。粒度分布曲线的形状应当对应于最终产物(珠状聚合物或离子交换剂)。因此,在单分散离子交换剂的制备中使用单分散微囊密封聚合物作种子。

15 对于期望用途的材料,特别是聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、明胶和含明胶复合凝聚物(例如在欧洲专利说明书46,535中的那些)是适宜用作包囊的材料。在希望低种子/进料比时,明胶和含明胶复合凝聚物特别适用于本发明的方法。对于本发明的目的而言,含明胶复合凝聚物应理解为明胶与合成聚电解质的特定组合。适宜的合成聚电解质是具有例如马来酸、马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酸酰胺混入单元的共聚物。也可以将含有丙烯酰胺和甲基丙烯酸酰胺的共聚物部分地水解。可以用常规固化剂例如甲醛或戊二醛将含明胶胶囊固化。微囊密封聚合物可以这样方便地制备:通过首先将作为聚合物基础的液体单体与引发剂一起分散,得到液滴,然后用本身已知的方法微囊密封,然后通过将单体聚合固化,得到微囊密封聚合物。

这种已知的微囊密封的方法是例如:

25 a) 凝聚

在凝聚期间形成围绕单体液滴的富胶体相。亲水性胶体例如明胶或琼脂适用于凝聚。为了引发凝聚,加入例如盐水溶液。当使用明胶作亲水性胶体时,碱金属硫酸盐、特别是硫酸钠被证明是可用的盐。通

过凝聚的微囊密封可以用特别简单的方式进行：选择亲水性胶体的水溶液，例如明胶或琼脂的水溶液作连续相，在连续相中产生液滴。在胶体的胶凝温度以上进行单体液滴的制备。

5 接着，通过将凝聚物壳冷却至低于胶凝温度以下使其固化。虽然这样产生的凝聚物壳对于剪切力是稳定的，但在所采用的聚合条件下常常是不稳定的。为了获得在所用的聚合条件稳定的壳，将微囊密封的颗粒进行化学固化。化学固化的方法是已知的，例如用醛类化合物(例如甲醛)固化明胶(参见例如美国专利说明书 2,800,458)。颗粒的化学固化可以在同一容器或另一容器中连续或分批进行。

10 b) 复合凝聚

在复合凝聚中，由两种带有不同电荷的胶体(聚电解质)形成的富胶体相围绕着单体液滴。例如，包括明胶和阿拉伯胶的体系或者包括明胶和具有无规分布的丙烯酰胺和马来酸或马来酸酐基团的共聚物与具有无规分布的丙烯酰胺、丙烯酸和马来酸基团的共聚物的特定共聚物混合物的体系适用于本发明。这样的共聚物混合物被描述为复合凝聚成分(例如参见美国专利说明书 4,181,639)。为了引发复合凝聚，例如通过加入酸来调节例如明胶/阿拉伯胶体系中水相的 pH 值，使得只有一种初始具有相同电荷的聚电解质改变其电荷的符号。在单体液滴周围形成复合凝聚物壳之后，将温度调节至胶凝温度以下。

20 虽然，这样产生的复合凝聚物壳对剪切力稳定，但它在所用的聚合条件下常常是不稳定的。为了获得在所用的聚合条件下稳定的壳，通常也将包囊的颗粒进行化学固化。这样的化学固化方法是已知的，例如用醛类化合物将含明胶胶囊壁固化(参见美国专利 2,800,457)。

c) 相界面反应

25 在通过相界面反应包囊的过程中，通过在形成液膜的液滴/连续相相界面上使聚合混合物中所含的成分 1 与加到包囊区的连续相中的成分 2 反应而形成围绕单体液滴的胶囊壁。在实践中，这一通过相界面反应的包囊是通过将与聚合混合物相容但与连续相基本不相溶的成分

1 加到聚合混合物中的方法实施的。在聚合混合物被分成相同大小的液滴后，可以用任何希望的悬浮剂使液滴稳定，液滴群运动进入包囊部分。此时，加入成分 2。该成分 2 可溶于连续相中。已经知道大量的成分对 K_1/K_2 在相界面上反应形成薄膜。例如，一方面可以提及多元酸的卤化物例如癸二酰氯、对苯二甲酰氯、光气，多官能异氰酸酯例如甲苯 2,4-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯，多元磺酸例如 1,3-苯二磺酰氯，另一方面可以提及多官能胺例如己二胺和多官能羟基化合物，例如 1,2,3-三羟基苯和双酚 A，它们反应产生聚合物羧酰胺和羧酸酯，产生聚脲和聚氨酯，产生磺酰胺和磺酸酯(参见例如 P.G. Morgan, "Interfacial Polycondensation, A Versatile Method of Polymer Preparation", Soc. Plastics Engineers Journal 15, 485-495)。各成分对 K_1/K_2 的不同反应性通过调节包囊区的停留时间和建立一定的温度而加以考虑。在某些情况下，同时使用促进相界面反应的物质被证明是有利的，例如在生成酸的缩聚反应中使用碱。这些辅剂最好加到包囊区的连续相中。

欧洲专利说明书 46 535 描述了制备粒度均匀的微囊密封珠状聚合物的方法，它特别适宜用作本发明的种子。

将微囊密封聚合物悬浮在水相中，聚合物与水的比率是无关紧要的。它可以例如在 2:1 至 1:20 之间。不必使用辅剂例如表面活性剂或保护性胶体。可以例如利用通常的搅拌器进行悬浮。

步骤 2

将包含单体、交联剂、引发剂和可选的其它添加剂的一种或多种混合物(种子)加到悬浮的微囊密封聚合物中。优选的单体和交联剂是在上述“步骤 1”中所述的化合物和混合物。最优选的单体是苯乙烯和苯乙烯与共聚单体(例如丙烯腈)的混合物。单体应当在水相中基本不溶。因此，以与水不溶性单体的混合物的形式使用部分溶于水的单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯腈。也可以通过加入盐来降低单体

在水相中的溶解度。

交联剂的类型可以根据随后的官能化来选择。因此，例如如果打算通过磺化来制备阳离子交换剂，则不宜使用丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯交联剂，因为在磺化条件下酯键会发生断裂。在许多情况下二乙烯基苯是适宜的，特别是对于强酸性阳离子交换剂的制备。市售二乙烯基苯除了含有二乙烯基苯的异构体之外还含有乙基乙烯基苯，其质量对于大多数应用来说已经足够。

适用于本发明的引发剂是例如过氧化物，例如过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂基、二(过氧化对氯苯甲酰)、过氧化二碳酸二环己酯、过辛酸叔丁酯、2,5-二(2-乙基己酰过氧化)-2,5-二甲基己烷和叔戊基过氧化-2-乙基己烷，和偶氮化合物例如 2,2'-偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮二(甲基异丁腈)。引发剂的用量通常为单体与交联剂总量的 0.05-2.5，优选 0.2-1.5%(重量)。

可以使用所谓的 POROGENS 作为混合物的其它添加剂，以便在聚合物中产生大孔结构。生成的聚合物在其中溶解性或溶胀性差的有机溶剂适宜用于此目的。例如可以提及己烷、辛烷、异辛烷、异十二烷、甲基异丁基酮和辛醇。

初始引入的微囊密封聚合物与所加混合物的重量比(种子/进料比)通常为 1:1 至 1:2，优选 1:2 至 1:10，特别优选 1:2 至 1:8。对于用作种子的微囊密封聚合物的给定粒度来说，可以通过种子/进料比调节珠状聚合物的粒度。被种子完全吸收的进料的最大量在很大程度上取决于种子中交联剂的含量：交联剂的量增加，微囊密封聚合物越来越少地吸收进料混合物。

关于混合物向种子中的添加没有任何限制。因此可以在聚合之前或聚合期间将混合物加到种子悬浮液中。也可以依次加入不同组成的混合物并使所述混合物渗透进入聚合物中。这样便可以建立特别的形态学，例如珠状聚合物的芯-壳形态学。因此，例如可以在聚合条件下加入第一混合物和不含引发剂的第二混合物。

步骤 3

溶胀的种子聚合获得珠状聚合物的过程通常是在一种或多种胶体的存在下、可选地在缓冲体系中进行的。优选的保护性胶体是天然和合成的水溶性聚合物，例如明胶、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸和(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸酯的共聚物。纤维素衍生物，特别是纤维素醚和纤维素酯例如甲基羟基纤维素、甲基羟基丙基纤维素、羟乙基纤维素或羧甲基纤维素也是非常适宜的。保护性聚合的用量通常为水相的 0.02-1，优选 0.05-0.3%(重量)。

在本发明的一个特定的实施方案中，聚合是在缓冲体系的存在下进行的。最好采用在聚合开始时将水相的 pH 值调节至 14-6 之间、优选 12-18 之间的缓冲体系。在这些条件下，具有羧基的保护性胶体完全或部分地以盐的形式存在。这样，保护性胶体的作用得到了有利的影响。特别适宜的缓冲剂体系含有硫酸盐或硼酸盐。对于本发明的目的而言，“硫酸盐”和“硼酸盐”还包括相应原酸和盐形式的缩合物。硫酸盐或硼酸盐的在水相中的浓度为每升水相 0.5-500 毫摩尔，优选 2.5-100 毫摩尔。

聚合的搅拌速率并不非常关键，与常规的悬浮聚合不同，它不影响粒度。优选使用足以保持微胶囊悬浮和支持聚合热的去除的低搅拌速率。

在聚合中有机相与水相的重量比通常为 1:0.75 至 1:20，优选 1:0.75 至 1:5。该比率不必对应于将包含单体、交联剂和可选的引发剂和其它添加剂的混合物(种子)添加到种子悬浮液中所产生的比率。可以在聚合之前或聚合期间改变水相。

聚合温度取决于所用引发剂的分解温度。它通常在 50-150 °C 之间，优选在 55-100 °C 之间。聚合进行 0.5 小时至数小时。业已证明，采用在低温(例如 60 °C)下开始聚合，然后随着聚合转化率的增加增加反应温度的温度程序是有利的。用这种方式可以同时保证可靠的聚合

反应过程和高转化率。就建立温度程序而言，本发明的方法比使用非微囊密封种子的方法具有更大的自由度，因为通常出现的临界粘附转变态被微囊密封的存在所排除。

5 聚合之后，可以通过常规方法(例如通过过滤或透析的方法)将聚合物分离，可选地在洗涤一次或多次之后进行干燥。

胶囊材料主要位于珠状聚合物的表面，即胶囊壳在种子/进料过程中“生长”。必要时该材料可以通过后处理加以去除。用酸或碱可以容易地除去明胶或含明胶复合凝聚物。

10 然而，在大多数情况下，不必特意地从微胶囊上洗去该材料，因为它将在使聚合物官能化成离子交换剂的条件下被除去。珠状聚合物的官能化可以通过本身已知的方法进行。

可以通过将交联聚合物卤烷基化(最好是氯烷基化)随后胺化来制备阴离子交换剂。优选的卤烷基化剂是氯甲基甲基醚。阴离子交换剂，特别是弱碱性和强碱性的，可以通过已知的方法从卤代烷基化的聚合物制备。例如，弱碱性阴离子交换剂可以通过使卤烷基化的聚合物与氯或者与伯胺(例如二甲胺或乙胺)在通常为 25-150 °C 的温度下反应来制备，该温度必须足以使胺化剂与卤原子在芳族化合物的 α -碳原子上反应。以类似的方法可以制备强碱性阴离子交换剂，所用的胺化剂是叔胺，例如三甲胺或二甲基异丙醇胺。

20 可以容易地从交联聚合物制得螯合剂树脂。例如，可以将卤烷基化的聚合物胺化，使胺化产物与含有羧基的适宜化合物(例如氯乙酸)反应。也可以使卤烷基化的聚合物直接与适宜的氨基酸(例如亚氨基乙酸或甘氨酸)反应或与氨基吡啶(α -甲基吡啶胺或 N-甲基- α -甲基吡啶胺)反应。

25 强酸性阳离子交换剂通常是通过磺化制备的，可以将交联聚合物在溶胀剂例如耐磺化烃(例如氯苯或四氯乙烯)或芳香烃(甲苯或二甲苯)中溶胀。优选的磺化剂是磺酸、三氧化硫和氯代磺酸。磺化剂的用量通常为待磺化的聚合物重量的 200-700%。磺化优选在 50-200 °C 的温

度下进行。

可以从本发明制备的种子/进料聚合物制备的离子交换剂表现出有利的交换动力学和高的稳定性。特别是耐渗透冲击得到决定性的提高，对于阴离子交换剂来说，渗透冲击常常是一个问题。

5 下面的实施例中所述的百分数是基于重量计。

实施例 1 珠状聚合物的制备

10 在一个 4 升玻璃反应器中，将 3.59 克硼酸和 0.99 克氢氧化钠溶解在 1160 毫升软水中。将 190.5 克含有 0.5%共聚的二乙烯基苯的、微囊密封的球状苯乙烯聚合物作为种子(平均粒度 215 μm)分散在该溶液中。微胶囊壁由用甲醛固化的复合凝聚物组成并且包含明胶和丙烯酰胺/丙烯酸共聚物。然后，计量加入 845 克苯乙烯、48 克丙烯腈、116 克二乙烯基苯(80%强度，市售的二乙烯基苯和乙苯的混合物)和 8 克过氧化二苯甲酰(75%强度，市售含水的)，30 分钟加完，然后搅拌 1 小时。然后加入 60 毫升 2%(重量)强度的甲基羟基丙基纤维素水溶液。
15 将通过增加温度将物料聚合完全，冷却，洗涤过 32 μm 筛并干燥。得到 1150 克具有规则形状的、平均粒度为 400 μm 的珠状聚合物。

实施例 2 珠状聚合物的制备

20 按照类似于实施例 1 的方法，使用 267 克种子(如实施例 1 所述，平均粒度 200 μm)和 861 克苯乙烯、73 克二乙烯基苯和 7 克过氧化苯甲酰。得到 1150 克具有规则形状的、平均粒度为 370 μm 的珠状聚合物。

实施例 3 珠状聚合物的制备

25 在一个 4 升玻璃反应器中，将 9.3 克十二水合磷酸氢二钠溶解在 1100 毫升软水中。将 267 克种子(如实施例 1 所述)分散在该溶液中。然后，计量加入 116 克苯乙烯、24 克二乙烯基苯和 9 克过氧化二苯甲酰的混合物，10 分钟加完，然后搅拌 20 分钟。然后计量加入 745 克

苯乙烯和 49 克二乙烯基苯的混合物，20 分钟加完，然后再搅拌 30 分钟。然后加入 120 毫升 2%(重量)强度的甲基羟基丙基纤维素水溶液。将通过增加温度将物料聚合完全，冷却，洗涤过 32 μm 筛并干燥。得到 1150 克具有规则形状的、平均粒度为 370 μm 的珠状聚合物。

5

实施例 4 珠状聚合物的制备

按照类似于实施例 2 的方法，用 9.3 克十二水合磷酸氢二钠代替硼酸和氢氧化钠。得到 1150 克具有规则形状的、平均粒度为 370 μm 的珠状聚合物。

10

实施例 5 珠状聚合物的制备

按照类似于实施例 2 的方法，用 120 毫升 2%浓度的甲基羟基乙基纤维素水溶液代替甲基羟基丙基纤维素。得到 1150 克具有规则形状的、平均粒度为 370 μm 的珠状聚合物。

15

实施例 6 强酸性阳离子交换剂的制备

在带有平面-地面联结的 3 升容器中，将 250 克实施例 1 的珠状聚合物在搅拌下加到 750 毫升 98%强度的硫酸中。在搅拌下，用 100 分钟的时间将混合物加热至 90 $^{\circ}\text{C}$ ，然后再用 4 小时的时间加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，然后不必进一步加热继续搅拌 3 小时。然后，将物料转移到玻璃柱中，用硫酸梯度洗涤然后用软水洗涤(平均粒度 555 μm)。

20

收率: 4.3 毫升离子交换剂/克珠状聚合物

总容量: 1.87eq/l

25

实施例 7 强酸性阳离子交换剂的制备

在带有平面-地面联结的 3 升容器中，将 750 毫升 98%强度的硫酸加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 。在该温度下，用 4 小时的时间，将 250 克实施例 1 的珠状聚合物分 10 次加入，然后在该温度下继续搅拌 3 小时。然后，将

物料转移到玻璃柱中, 用硫酸梯度洗涤然后用软水洗涤(平均粒度 555 μm).

收率: 4.3 毫升离子交换剂/克珠状聚合物

总容量: 1.87eq/l

5

实施例 8 强碱性阴离子交换剂的制备

通过用乙酸邻苯二亚胺甲酯进行氨基甲基化、碱性水解和用一氯甲烷季铵化(按照美国专利说明书 3,989,650 的方法)将实施例 3 的珠状聚合物转变为强碱性阴离子交换剂(平均粒度 550 μm).

10

总容量: 1.37eq/l

实施例 9 珠状聚合物的氯烷基化

15

先将 1600 克一氯二甲基醚、165 克甲醛和 5 克氯化铁(III)的混合物投入一个 3 升磺化烧杯中, 然后加入 300 克实施例 2 制备的珠状聚合物。将珠状聚合物在室温下溶胀 30 分钟, 然后用 3 小时的时间加热至回流温度(55 $^{\circ}\text{C}$)。然后在回流下再搅拌 1.75 小时。在反应期间, 排出 275 克盐酸和低沸点有机物质。然后用甲醛和甲醇的混合物洗涤, 然后用甲醇洗涤。得到 680 克含甲醇的、氯甲基化的珠状聚合物。

氯含量: 18.7%

20

实施例 10 强碱性阴离子交换剂的制备

25

先将 631 克实施例 9 的含甲醇的、氯甲基化的珠状聚合物引入一个 3 升的高压釜中, 然后完全吸去母液。然后在搅拌下加入 909 毫升软水和 298 克三甲胺(45%强度)。将反应混合物加热至 70 $^{\circ}\text{C}$, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 3 小时, 冷却至室温, 吸去液体。将 800 毫升软水加到树脂中, 将后者用软水洗涤过筛。得到 1480 克强碱性阴离子交换剂(平均粒度 550 μm).

总容量: 1.37 摩尔/升

实施例 11 弱碱性阴离子交换剂的制备

先将 210 克实施例 9 的氯甲基化的珠状聚合物引入一个 3 升的高压釜中，然后完全吸去母液。然后在搅拌下加入 357 毫升软水、8.9 克氯化钠和 68 克二甲基氨基乙醇(99%强度)。将反应混合物加热至 100 °C，在 100 °C 下搅拌 7 小时。冷却至室温，吸去液体。将 800 毫升软水加到树脂中，将后者用软水洗涤过筛。得到 460 毫升弱碱性阴离子交换剂(平均粒度 550 μ m)。

总容量: 1.31 摩尔/升