

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 41/12 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02140244.2

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243614C

[22] 申请日 2002.7.2 [21] 申请号 02140244.2
[30] 优先权
[32] 2001. 7. 3 [33] US [31] 60/302,858
[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 M·M·帕福德 J·A·瑞施尔
B·M·罗森鲍姆
审查员 李雪霞

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称
制备阴离子交换树脂的方法

[57] 摘要

本发明公开了以使用无搅拌活塞流淬灭工序，随后使部分回收的氯甲基化反应流体再循环到后续氯甲基化反应中为基础的阴离子交换树脂的改进制备方法。活塞流水合，提供高浓度的回收硫酸以及再循环或再使用回收的浓硫酸的相结合使得可以减少阴离子交换树脂生产过程中的原料需求量和减少废硫酸处理的环境影响。

1、以多级方法制备阴离子交换树脂的方法，包括：

(i) 第一次氯甲基化反应中的步骤：

(a) 在硫酸的存在下使第一次交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物氯甲基化以提供第一次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物；

(b) 通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至第一次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中，来淬灭第一次氯甲基化中间产物以提供淬灭的第一次氯甲基化中间产物以获得包括 30 - 90 % 硫酸的第一次母液流出物；和

(c) 分离第一次母液流出物，以便在一个或多个后续氯甲基化反应中再使用；和

(ii) 第二次氯甲基化反应中的步骤：

(a') 使第二次交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物在硫酸和以重量计每份交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物 0.75 至 4 份的从前面的氯甲基化-淬灭反应结果获得的母液流出物的存在下氯甲基化，以提供第二次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物；

(b') 通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至第二次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中，以提供淬灭的第二次氯甲基化中间产物以获得含 30 - 90 % 硫酸的第二次母液流出物，来淬灭第二次氯甲基化中间产物；和

(c') 分离第二次母液流出物，以便在一个或多个后续氯甲基化反应中再使用。

2、权利要求 1 的方法，其中以重量计每份交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物 0.75 至 4 份的第一或第二次母液流出物在一次或多次按部分(ii)的步骤(a') - (c')中所述进行重复的后续氯甲基化反应中使用。

3、权利要求 1 的方法，其中交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物是凝胶型共聚物。

4、权利要求1的方法，其中淬灭溶液包括水、稀盐酸、稀硫酸、甲醇和甲缩醛的一种或多种。

5、权利要求1的方法，其中氯甲基化中间产物用0.5-5份淬灭溶液/份氯甲基化中间产物的重量比率的淬灭溶液淬灭，以提供母液流出物。

6、权利要求1的方法，其中部分(i)和(ii)的一个或多个步骤(b)和(b')分别通过首先在不用搅拌的情况下从氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中除去液体以获得母液流出物，随后将淬灭溶液无搅拌活塞流向下添加至氯甲基化中间产物中进行。

7、权利要求1的方法，其中在部分(ii)的步骤(a')中使用的从先前氯甲基化-淬灭-反应结果获得的母液流出物包括40-70%硫酸和1-20%氯甲基甲基醚。

8、权利要求1的方法，进一步包括通过使淬灭的氯甲基化中间产物与足量的胺化剂接触来胺化从步骤(b)或(b')获得的淬灭氯甲基化中间产物，以提供阴离子交换树脂。

9、以多级方法制备阴离子交换树脂的改进方法，其中交联聚(乙烯基芳族化合物)共聚物在硫酸的存在下进行氯甲基化，以提供氯甲基化中间产物和硫酸的混合物，随后用淬灭溶液淬灭氯甲基化中间产物，最后用胺化剂官能化氯甲基化中间产物，改进包括：

(a) 通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中来淬灭氯甲基化中间产物，以获得包括30-90%硫酸的母液流出物；

(b) 分离母液流出物，以便在后续氯甲基化反应中再使用；和

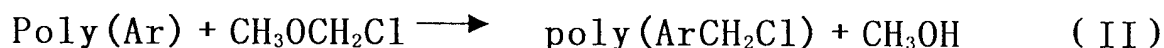
(c) 在硫酸和以重量计每份交联聚(乙烯基芳族化合物)共聚物0.75至4份的由前面的氯甲基化-淬灭反应结果获得的包括30-90%硫酸的母液流出物的存在下使附加的交联的聚(乙烯基芳族化合物)共聚物氯甲基化。

制备阴离子交换树脂的方法

背景技术

本发明涉及制备阴离子交换树脂的改进方法，包括在交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的氯甲基化步骤的过程中提高硫酸回收率和再循环。尤其，本发明涉及无搅拌活塞流淬灭工序，随后回收的反应流体在后续氯甲基化反应中再循环使用。

交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的氯甲基化已经用其中氯甲基甲基醚（ $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ 或 CME）从含甲醛、甲醇和氯磺酸的反应混合物就地制备和反应的方法（参见等式 I）实施许多年了。在等式 II 中描述了交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的氯甲基化，其中 “Ar” 表示芳族环。



鉴于毒性和处理问题，CME 的就地产生和反应（如在 EP 277,795 和 U.S. 专利 No. 4,225,677 中所述）比单独产生 CME 的方法，例如全-CME 氯甲基化或其中 CME 本身从氯甲基化反应混合物中回收或再生和作为随后氯甲基化反应的原料储存或添加的氯甲基化（如在 U.S. 专利 No. 4,636,554，德国专利申请 DD 250,128 和 U.S. 专利 No. 5,600,022 中所述）优选。

在氯甲基化反应结束时，反应介质通过添加水或适合的有机溶剂来失活或淬灭，在混合或搅拌下以驱散热和确保完全的失活。将反应产物分离，再通常用水或有机溶剂，以及氢氧化钠水溶液以搅拌的方式洗涤，以除去过量的硫酸和降解保留在珠粒中的任何未反应的 CME。然后通过普通的胺化反应来提供阴离子交换树脂产物。CSA 作为氯甲基化反应中的 HCl 的来源或作为 H_2SO_4 反应介质使用的主要缺点是产生了大量废酸和因为环境保护而需要处置和治理。

本发明所解决的问题是通过使硫酸的使用量和随后的废物处理要求减至最少，同时还依靠普通的硫酸氯甲基化反应以提供所需的阴离子交换树脂，而物理稳定性特性没有任何降低，来克服以硫酸氯甲基化为基础的用于制备阴离子交换树脂的现有技术方法的不足。

本发明的阐述

本发明提供了以多级方法制备阴离子交换树脂的改进方法，其中交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物在硫酸的存在下进行氯甲基化，以提供氯甲基化中间产物和硫酸的混合物，随后用淬灭溶液淬灭氯甲基化中间产物和最后用胺化剂使氯甲基化中间产物官能化，改进包括（a）通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液到氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中来淬灭氯甲基化中间产物以获得包括 30 - 90 % 硫酸的母液流出物；（b）分离母液流出物，以便在后续氯甲基化反应中再使用；和（c）在硫酸和一部分由前面的氯甲基化淬灭反应结果获得的包括 30 - 90 % 硫酸的母液流出物的存在下使其它交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物氯甲基化。

在进一步具体的实施方案中，本发明提供了以多级方法制备阴离子交换树脂的方法，包括（i）在第一次氯甲基化反应中的步骤：（a）在硫酸的存在下使第一次交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物氯甲基化以提供第一次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物；（b）通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至第一次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中，来淬灭第一次氯甲基化中间产物以提供淬灭的第一次氯甲基化中间产物以获得包括 30 - 90 % 硫酸的第一次母液流出物；和（c）分离第一次母液流出物，以便在一个或多个后续氯甲基化反应中再使用；和（ii）在第二次氯甲基化反应中的步骤：（a'）使第二次交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物在硫酸和一部分从前面的氯甲基化-淬灭反应结果获得的母液流出物的存在下氯甲基化，以提供第二次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物；（b'）通过无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至第二次氯甲基化中间产物和硫酸的混合物中，来淬灭第二次氯甲基化

中间产物，以提供淬灭的第二次氯甲基化中间产物以获得含 30 - 90 % 硫酸的第二次母液流出物；和 (c') 分离第二次母液流出物，以便在一个或多个后续氯甲基化反应中再使用。另一方面，本发明提供了其中一部分的第一或第二次母液流出物在一个或多个如部分 (ii) 的步骤 (a') - (c') 中所述重复的后续氯甲基化反应中使用的后一方法。

详细叙述

我们已经发现了以使用无搅拌活塞流淬灭工序，随后将所回收的氯甲基化反应流体再循环至后续氯甲基化反应中为基础的多级方法来制备阴离子交换树脂的改进方法。我们已经发现，将活塞流淬灭、提供高度浓缩的回收硫酸以及回收的硫酸混合物以选择量在后续氯甲基化反应中再循环或再使用相结合，出乎意料地使得可以 (1) 减少在阴离子交换树脂制备过程中的原料需求和减少了废硫酸处理的环境影响，和 (2) 生产出满足由普通搅拌-淬灭非再循环硫酸氯甲基化制备的阴离子交换树脂的所有性能规格的阴离子交换树脂。

这里使用的以下术语具有指定的定义，除非文中明显另有规定。术语“共聚物”是指含有两种或多种不同单体（包括位置异构体）单元的聚合物组成。术语“阴离子交换树脂”在这里常常使用，是指强碱阴离子交换树脂（SBA），弱碱阴离子交换树脂（WBA）和分别含有季铵官能团（氯化物、氢氧化物或碳酸盐形式），二烷基氨基或取代的二烷基氨基官能团（游离碱或酸盐形式），和氨基烷基膦酸酯或亚氨基二乙酸酯官能团的凝胶型（gelular）或大孔型的相关阴离子官能化树脂。术语“氯甲基化中间产物”或“CMI”或“氯甲基化共聚物”这里用来指已经进行氯甲基化的交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物，其中共聚物平均含有 0.5 - 2 个氯甲基/芳族环。

这里使用以下缩写：SBA = 强碱阴离子交换树脂；WBA = 弱碱阴离子交换树脂；g = 克；ml = 毫升；mm = 毫米，cm = 厘米；压力按千帕斯卡 (kPa) 计，除非另有规定，以上列举的范围应理解为包含了端值和可以结合，温度按摄氏度 (°C) 计，以及百分数 (%) 的参照按重量计。

本发明的方法可用于制备以硫酸为介质的交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的任意氯甲基化反应为基础的阴离子交换树脂。在本发明的方法中，交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物通常通过将 CSA 加到共聚物、甲醛水溶液、盐酸水溶液、甲醇和 Friedel-Crafts 催化剂（例如氯化铁）的搅拌混合物中来进行氯甲基化。另外，共聚物和 Friedel-Crafts 催化剂可以在形成 CSA、甲醛、盐酸和甲醇的溶液之后添加。

通常，氯甲基化反应通过使交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物与其量对应于 0.5 - 7，优选 1.5 - 4.5 摩尔 CME/摩尔交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的 CME 或形成 CME 的反应剂接触来进行。

通常，氯甲基化反应通过维持反应温度在 50℃ 以下，优选 20 - 45℃ 和更优选 30 - 45℃，随后有 0 - 8 小时，优选 1 - 4 小时的保持期来进行。

适合的 Friedel-Crafts 催化剂例如包括氯化锌，氧化锌，氯化铁，氧化铁，氯化锡，氯化锆，和氯化铝；优选催化剂是氯化铁。Friedel-Crafts 催化剂一般以对应于 0.01 - 0.2，优选 0.02 - 0.1 和更优选 0.03 - 0.07 摩尔催化剂/摩尔交联的聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的量使用。对于本发明来说，1 摩尔的共聚物一般以具有 106g/g-mol 的当量分子量的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物(p(St-DVB))为基础。

氯甲基化反应结束时，反应流体（母液）主要由硫酸，未反应的 CMF，甲醇，水，FeCl₃ 和氯甲基化反应的其它副产物，例如硫酸铁复合物，甲缩醛（二甲氧基甲烷），甲醛和线性聚苯乙烯衍生物的低聚物组成。

在保持期的终末时，将反应混合物冷却至大约 25 - 30℃，并停止搅拌。使反应混合物沉降大约 5 分钟到大约 1 小时，通过重力或通过虹吸装置（如排泄，空气或氮气压力，或中度真空抽吸）从沉降珠粒床的底部排出一部分氯甲基化反应流体（母液）到收集容器中。

然后将淬灭溶液加入到沉降珠粒床的顶部，并连续和同时从沉降珠粒床的底部将母液流体排出（例如排泄或虹吸）到如上所述相同的

收集容器中或第二收集容器（内容物随后可以与第一收集容器的内容物合并）中，直到所收集的母液具有所需水平的硫酸含量为止。“淬灭”步骤的目的是稀释和终止氯甲基化反应，致使 CMI 可以在相应阴离子交换树脂的整体制备中进一步处理，而不留下安全和环境问题。

通常，从水、稀盐酸、稀硫酸、甲醇和甲缩醛的一种或多种中选择淬灭溶液；优选淬灭溶液是水或甲醇或它们的混合物，和更优选是水。任选，淬灭溶液可以是稀酸溶液，如 1 - 10 % HCl 或 1 - 20 % H₂SO₄。然而，当稀酸作为淬灭溶液使用时，在官能化为阴离子交换树脂之前要求 CMI 的洗涤量增加。一般，淬灭溶液的用量对应于 0.5 - 5，优选 1 - 4 和更优选 2 - 3 份淬灭溶液/1 份 CMI 的比率（按重量计），以提供母液流出物。

如上所述收集的母液流出物的量将根据氯甲基化的共聚物的具体类型和所需的官能度来改变。该母液流出物可以在各个阶段收集和适当再合并，以提供具有 30 - 90 %，优选 40 - 70 % 和更优选 45 - 60 % 硫酸浓度的适于再循环的溶液。一般，母液流出物含有 1 - 20 % 的 CME（作为 CME 或其组分反应剂（甲醇、甲醛、盐酸））；0 - 60 %，优选 5 - 50 % 和更优选 10 - 30 % 的水；和 5 - 30 %，优选 5 - 25 % 和更优选 8 - 20 % 的甲醇。优选，用于后续氯甲基化反应的从前面的氯甲基化-淬灭-反应结果获得的母液流出物包括 40 - 70 % 硫酸和 1 - 20 % CME。

优选，该母液流出物在后续氯甲基化反应中使用，不用进一步纯化。一般，在后续氯甲基化反应中使用的母液流出物的量（从前面的氯甲基化-淬灭反应结果获得）是 0.75 - 4，优选 1 - 3 和更优选 1.2 - 2.5 份母液流出物/1 份交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物（按重量计）。

优选，淬灭工序通过首先在不用搅拌的情况下从 CMI 和硫酸的混合物中除去液体或其一部分，来获得母液流出物，随后无搅拌活塞流向下添加淬灭溶液至氯甲基化中间产物中进行。然而，淬灭溶液的添加任选可以与排出初始母液流体同时开始。在淬灭完成后，然后通过添加附加水，优选如以上对于活塞流淬灭所述，或者，任选通过混合（搅拌）和排泄来洗涤。

一般, CMI 通过与足够的胺化剂接触以提供阴离子交换树脂来官能化。例如, 洗涤的 CMI 用 NaOH 水溶液中和到大约 8-10 的 pH, 再将胺化剂(如三甲基胺, 二甲基胺, 二乙醇胺, 氨基烷基磷酸酯化剂, 亚氨基二乙酸酯或 N-甲基葡萄糖胺, 取决于所需的阴离子交换树脂的类型) 加到 CMI 的含水淤浆中。优选, 胺化剂选自二甲基胺, 三甲基胺, 二乙醇胺, 亚氨基二乙酸酯和 N-甲基葡萄糖胺中的一种或多种。然后经 1-8 小时将反应混合物的温度升至 25-60℃, 并在 25-60℃ 下保持另外 1-8 小时。此时, 将少量的 50% NaOH 水溶液加到反应混合物中, 再通过蒸馏回收任何过量的挥发性胺化剂。

将不含残余液体的所得阴离子交换树脂珠粒排出, 并用热水和稀 HCl 洗涤, 以除去残余催化剂和胺化剂。所得 SBA、WBA 或阴离子官能化树脂用阴离子交换能力(毫当量/毫升(meq/ml)或 meq/g(干燥树脂)), 光学外观(%完全珠粒)和所需的其它性能来表征。

使用活塞流技术从 CMI 中“失活”或“淬灭”和分离母液, 以及至少一部分回收的母液在后续氯甲基化反应中直接再使用(优选不用纯化)提供了用于氯甲基化反应的硫酸的改进回收率, 不会损害所得阴离子交换树脂珠粒的物理稳定性。活塞流淬灭工序的使用使得氯甲基化反应母液的回收更有效, 而淬灭流体本身没有明显稀释。另外, 回收的母液直接再循环到后续氯甲基化反应批料中通过减少新鲜原料的使用和减少废硫酸处理的需求而进一步减少了总成本。另外, 可以蒸馏没有再循环到后续氯甲基化反应中的任何部分的回收母液, 以浓缩的形式回收硫酸, 然后能够销售或在其它化学方法中使用。

由于母液中氯甲基化反应副产物(如硫酸铁复合物, 甲缩醛(二甲氧基甲烷), 甲醛的低聚物和线性聚苯乙烯衍生物))的存在, 根据本发明方法的回收母液不用进一步纯化而可以用于替代部分后续氯甲基化反应中的原料的事实是出人意料的; 这些副产物预期可能会干扰所需的氯甲基化反应。事实上, U.S. 专利 No. 4, 636, 554, 德国专利申请 DD 250, 128 和 U.S. 专利 No. 5, 600, 022 教导, 来自氯甲基化反应的反应流体在用于氯甲基化反应之前用 HCl 处理和进一步纯化和分离成令

人满意的原料。然而，本发明的方法避免了这些附加分离和纯化步骤并允许母液以选择量直接用于后续氯甲基化反应。

表 1 总结了以使用本发明的方法为基础的硫酸回收率的相对改进。使用相同量的淬灭溶液（水），用搅拌的普通淬灭（实施例 1）提供了含 28% 硫酸的母液（回收率 52%，以在氯甲基化反应中使用的硫酸的量为基准），而使用本发明的活塞流淬灭工序，在相同量的回收母液中含有大约 50% 硫酸（回收率 85-90%），以在 1-6 次再循环批料中使用的回收母液为基础（实施例 3）。

表 1

硫酸回收率

	用搅拌/不使用再循环母液的标准淬灭	无搅拌/用母液再循环的的活塞流淬灭
实施例	1	3*
总 $H_2SO_4(g)$ / 氯甲基化反应	206	242
淬灭水 (g)	330	330
母液中的 H_2SO_4 %	28 %	50 - 54 %
母液中 H_2SO_4 的 % 回收率 (380g)	52 %	85-90 %

* = 1 - 6 次再循环批料的代表

表 2 总结了在以使用本发明方法为基础的氯甲基化反应中原料使用量的相对减少。实施例 3 使用 1.2 份母液/1 份交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物，对应于在后续氯甲基化反应中总新鲜原料（非聚合物）用量减少 16%。

表 2

氯甲基化反应的原料使用量 (g)

原料	实施例#1	实施例#3*	减少 %
P (St-DVB)	106	106	---
CSA	244	207	15
55% $HCHO$ /35% $MeOH$ /10% H_2O	136	122	10
$MeOH$	32	10	69
35% HCl (水溶液)	40	42	---
40%氯化铁 (水溶液)	18	13	28
回收母液	---	130	---
总计 (新鲜"非共聚物原料)	470	394	16%

* = 1 - 6 次循环批料的代表

表 3 总结了与用搅拌和母液不进行再循环的普通淬灭相比, (1) 在高酸浓度下提高硫酸回收率和 (2) 减少后续氯甲基化反应中的原料需求的结合益处。

表 3

硫酸回收率和原料减少

	用搅拌/不使用再循环母液的标准淬灭	无搅拌/用母液再循环的的活塞流淬灭
实施例	1	3*
母液中的 % H_2SO_4	28 %	50 - 54 %
母液中的 H_2SO_4 的 % 回收率 (380g)	52 %	80 - 90 %
所用“新鲜”原料/氯甲基化批料(g)	470	394
“新鲜”原料使用的%减少	0	16 %

* = 1 - 6 次再循环批料的代表

活塞流水合/淬灭在强酸阳离子交换树脂的生产中已经用于磺化共聚物反应混合物的稀释 (关于进一步一般性和具体细节请参阅 EP 223, 596-B); 然而, 该方法需要使用相对浓的硫酸 (例如, 60 % 或 60 % 以上) 作为水合或淬灭液体的主要部分。如早先所述, 更稀硫酸淬灭溶液的使用增加了官能化之前 CMI 洗涤的量 - 更高浓度的酸用作淬灭溶液将加剧该问题。

用于实施本发明的方法的交联聚 (乙烯基芳族化合物) 共聚物包括通过普通水悬浮液聚合方法, 如分批釜聚合, 连续-半连续喷射柱聚合和它们的结合方法形成的那些共聚物。用于本发明方法的适合交联聚 (乙烯基芳族化合物) 共聚物包括单不饱和乙烯基芳族单体, 例如苯乙烯, α -甲基苯乙烯, $(C_1 - C_4)$ 烷基取代的苯乙烯和乙烯基萘为基础的那些; 优选乙烯基芳族单体从苯乙烯和 $(C_1 - C_4)$ 烷基取代的苯乙烯中选择。包括在适合的 $(C_1 - C_4)$ 烷基取代的苯乙烯之内的例如是乙基乙烯基苯, 乙烯基甲苯, 二乙基苯乙烯, 乙基甲基苯乙烯和二甲基苯乙烯; 应该理解的是, 各前述乙烯基芳族单体的各种位置异构体的

任何一种都是适合的。共聚物，如由任何前述单体的混合物制备的那些也可以在本发明中使用。一般，交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚单体含有 80 - 99%，优选 90 - 99% 和更优选 93 - 98% 乙烯基芳族单体作为聚合单元。

任选，除了乙烯基芳族单体以外，还可以使用非芳族乙烯基单体，如脂族不饱和单体，例如氯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈和（甲基）丙烯酸（ $C_1 - C_4$ ）烷基酯（如丙烯酸甲酯）。当使用时，非芳族乙烯基单体一般占 0 - 20%，优选 0 - 10%，和更优选 0 - 5% 的聚合单元，基于用于形成交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的总单体重量。

属于可与以上单不饱和单体共聚以提供用于本发明的交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的交联剂之列的是芳族多乙烯基化合物（一般为交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的 0.1 - 20%，优选 0.5 - 10% 和更优选 2 - 7%），如二乙烯基苯，三乙烯基苯，二乙烯基甲苯，二乙烯基吡啶，二乙烯基萘和二乙烯基二甲苯；和非芳族交联单体，如乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，二甘醇二乙烯基醚，三乙烯基环己烷，1,5-己二烯，2,5-二甲基-1,5-己二烯，1,7-辛二烯和三烯丙基异氰脲酸酯。当使用时，脂族交联单体一般占交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物的 0 - 10%，优选 0 - 5%，和更优选 0 - 2% 的聚合单元。优选，用于本发明的方法的交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物是含 0.1 - 20%，优选 2 - 7% 的聚合二乙烯基苯单体单元的苯乙烯-乙基乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物（通常称之为 St-DVB 共聚物或 p(St-DVB)）。

用于本发明的交联聚（乙烯基芳族化合物）共聚物一般使用自由基引发剂制备，包括单体可溶性引发剂如有机过氧化物，氢过氧化物和相关引发剂，例如过氧化苯甲酰，过氧化枯烯，过氧化四氢化萘，过氧化乙酰，过氧化月桂酰，过氧化己酰，过辛酸叔丁基酯（还称为叔丁基过氧-2-乙基己酸酯），过苯甲酸叔丁基酯，二过邻苯二甲酸叔丁基酯，双（4-叔丁基环己基）过氧二碳酸酯和过氧新戊酸叔丁酯。还有

用的偶氮引发剂如偶氮二异丁腈，偶氮二异丁酰胺，2,2'-偶氮-双(2,4-二甲基戊腈)，偶氮-双(α -甲基丁腈)和二甲基-，二乙基-或二丁基偶氮-双(甲基戊酸酯)。

用于制备在本发明方法中使用的交联聚(乙烯基芳族化合物)共聚物的适合的水相分散剂和悬浮液稳定剂例如包括淀粉，明胶，纤维素，羧甲基纤维素，聚丙烯酸，聚乙烯基醇，聚乙烯基吡咯烷酮，微细粒子(如硅石，粘土，磨碎离子交换树脂)和无机盐如羟基磷酸钙，特别是与羟基磷灰石结合。无机盐可以或不完全溶解于水中，和在它们不完全溶解的情况下，它们表现类似于微细粒子。还可以使用分散剂的混合物。除了上述用于减少不饱和单体在水相中的溶解度的分散剂以外，还可以使用适合的无机盐，如氯化钙和硫酸钠。

优选，交联聚(乙烯基芳族化合物)共聚物是凝胶型共聚物，然而，在本发明的方法中还可以使用大孔共聚物。优选的大孔共聚物珠粒是在 U.S. 专利 No. 4,382,124 中所述类型的那些共聚物，其中孔隙通过在生孔剂(porogen)(还称为“相增量剂”或“沉淀剂”)，即单体的溶剂且是聚合物的非溶剂，的存在下的悬浮液聚合来引入到共聚物珠粒中。

典型的大孔共聚物制备例如可以包括制备含悬浮助剂(如分散剂，保护性胶体和缓冲剂)的连续水相溶液，随后与含 80-99% (优选 90-99%，更优选 93-98%) 乙烯基芳族单体，0.1-20% 多乙烯基交联单体，自由基引发剂和 0.2-1 份的生孔剂(如甲苯，二甲苯，(C_4-C_{10})-链烷醇，(C_6-C_{12})-饱和烃或聚亚烷基二醇)/份单体的单体混合物混合。单体和生孔剂的混合物然后在升温下聚合，随后通过各种方式从所得聚合物珠粒中除去生孔剂；例如，甲苯，二甲苯和(C_4-C_{10})醇可以通过蒸馏或溶剂洗涤来除去，以及聚亚烷基二醇通过水洗涤来除去。适合的(C_4-C_{10})-链烷醇例如包括叔戊基醇(2-甲基-2-丁醇)，甲基异丁基甲醇(MIBC 或 4-甲基-2-戊醇)，正丁醇，仲丁醇，异丁醇，2-乙基己醇和癸醇。适合的(C_6-C_{12})-饱和烃包括例如己烷，庚烷和异辛烷。

用于本发明方法的交联聚(乙烯基芳族化合物)共聚物一般以具有大约 0.1 到大约 2mm 直径的体积平均粒度分布的球形珠粒形式存在。优选,粒度分布是 0.15 - 1.0mm(一般大于 95%),更优选 0.3 - 0.7mm 和最优选 0.4 - 0.6mm(一般大于 90%),分别对应于大约 18 - 100, 20 - 50 和 30 - 40 目(U. S. 标准筛孔大小)。

在以下实施例中详细描述了本发明的一些实施方案。所有比率、份和百分数均以重量表示,除非另有规定,以及所有使用试剂具有良好的工业质量,除非另有规定。以下列举了在实施例和表中使用的缩写:

p(St-DVB) = 苯乙烯-二乙烯基苯共聚物

CME = 氯甲基甲基醚

CSA = 氯磺酸

HCHO = 甲醛

MeOH = 甲醇

Meq/ml = 毫当量/毫升

Meq/g = 毫当量/克(干)

% PB = % 完全珠粒(整体和无裂纹)

实施例 1 (对比)

本实施例叙述了普通搅拌淬灭工序的使用,其中反应液体不回收和再循环。通过将 244g 的 CSA 经 4 小时加入到含 106g 的 p(St-DVB)(含 4.3%DVB), 136g 甲醛水溶液(55% 甲醛, 35% MeOH), 40gHCl 水溶液(35%), 32gMeOH 和足量(一般大约 15g)氯化铁水溶液(40%)的搅拌反应容器中以提供 0.04/1 的氯化铁/p(St-DVB)的摩尔比,来制备氯甲基化中间产物。在 CSA 添加过程中反应混合物的温度保持在 40℃和 40℃之下。在 CSA 添加结束后,反应混合物在搅拌下在 38 - 40℃保持 2.5 小时。将反应混合物冷却至 25 - 30℃,再于搅拌的同时将淬灭溶液(330g 水)加入到氯甲基化中间产物中。在将淬灭反应混合物混合 10 - 30 分钟之后,从反应容器的底部将母液排出到收集瓶中,直到已经收集 380g 为止(% H₂SO₄ = 28%, 计算值)。氯甲基化中间产物然后用如上所述的附加水进行洗涤。

洗涤的氯甲基化中间产物用 200 - 400g 水制成淤浆,再用 50 % NaOH 水溶液中和至 pH8 - 10;此后在冷却下添加 176g 的三甲基胺的 40 % 水溶液,以保持 20 - 25℃ 的温度。反应混合物的温度然后经 3 小时升至 50℃,并在 50℃ 保持另外 2 小时。此时,将 8g 的 50%NaOH 水溶液加入到反应混合物中,再通过蒸馏回收过量的三甲基胺。将不含残余液体的所得阴离子交换树脂珠粒(SBA)排出,并用热水和含水稀 HCl 洗涤以除去残余铁和三甲基胺污染物。所得 SBA 一般具有 1.3meq/ml (4.1meq/g) 的阴离子交换能力,具有 99 % PB。

实施例 2

通过将 244g 的 CSA 经 4 小时加入到含 106g 的 p(St-DVB) (含 4.3%DVB), 136g 甲醛水溶液 (55 % 甲醛, 35 % MeOH), 40gHCl 水溶液 (35 %), 32gMeOH 和足量 (一般大约 15g) 氯化铁水溶液 (40 %) 的搅拌反应容器中以提供 0.04/1 的氯化铁/p(St-DVB) 的摩尔比,来制备氯甲基化中间产物。在 CSA 添加过程中反应混合物的温度保持在 40℃ 和 40℃ 之下。在添加完 CSA 后,反应混合物在搅拌下在 38 - 40℃ 保持 2.5 小时。

然后将反应混合物冷却至 25 - 30℃, 停止搅拌和使混合物沉降至少 5 分钟到 1 小时。将初始部分的液体从珠粒床的底部排出到收集瓶中。然后将淬灭溶液 (330g 水) 缓慢加到珠粒床的顶部, 同时将附加液体从反应容器的底部排出到相同的收集瓶中,直到已经收集 380g (母液, % H₂SO₄=50 %) 为止。然后将剩余液体从珠粒床中排出, 以及通过将附加的水加到珠粒床的顶部, 同时从底部排出液体来洗涤氯甲基化中间产物。

洗涤的氯甲基化中间产物用 200 - 400g 水制成淤浆,再用 50 % NaOH 水溶液中和至 pH 8 - 10;此后在冷却下添加 176g 的三甲基胺的 40 % 水溶液,以保持 20 - 25℃ 的温度。反应混合物的温度然后经 3 小时升至 50℃,并在 50℃ 保持另外 2 小时。此时,将 8g 的 50%NaOH 水溶液加入到反应混合物中,再通过蒸馏回收过量的三甲基胺。将不含残余液体的所得阴离子交换树脂珠粒(SBA)排出,并用热水和含水稀 HCl

洗涤以除去残余铁和三甲基胺污染物。所得 SBA 一般具有 1.3meq/ml (4.1meq/g) 的阴离子交换能力, 具有 99% PB。

实施例 3

重复实施例 2 的氯甲基化工序, 只是将 207g 的 CSA 加入到含 106g 的 p(St-DVB) (含 4.3%DVB), 122g 甲醛水溶液 (55% 甲醛, 35% MeOH), 42g HCl 水溶液 (35%), 10g MeOH, 130g 的来自实施例 2 的回收母液和大约 15g 氯化铁水溶液 (40%) 的搅拌反应容器中, 以提供 0.03 - 0.1/1, 通常 0.04/1 的氯化铁/p(St-DVB) 的摩尔比。如实施例 2 所述进行淬灭、洗涤和胺化, 以获得 SBA。所得 SBA 一般具有 1.3meq/ml (4.1meq/g) 的阴离子交换能力, 具有 98% PB。

如实施例 3 所述连续重复氯甲基化反应, 直至 6 个再循环批次。所有获得的 SBA 具有基本等于实施例 2 所述的 SBA 的阴离子交换能力和 % PB 性能。

实施例 4

通过逐渐将 178g 的 CSA 经 4 小时加入到含 100g 的大孔 p(St-DVB) (含 6%DVB), 134g 甲醛水溶液 (55% 甲醛, 35% MeOH), 216g 的 96% 硫酸, 91g HCl 水溶液 (35%), 14g MeOH 和氯化铁溶液的搅拌混合物中, 来制备氯甲基化中间产物。氯化铁以 40% 的水溶液使用, 其量应提供 0.04/1 的氯化铁/p(St-DVB) 摩尔比。在 CSA 添加过程中反应混合物的温度保持在 45°C 和 45°C 之下。在添加完 CSA 后, 反应混合物在搅拌下在 40 - 50°C 保持 6 小时。

然后将反应混合物冷却至 25 - 30°C, 停止搅拌和使混合物沉降至少 5 分钟到 1 小时。将初始部分的液体从珠粒床的底部排出到收集瓶中。然后将淬灭溶液 (240g 水) 缓慢加到珠粒床的顶部, 同时将附加液体从反应容器的底部排出到相同的收集瓶中, 直到所有液体已经从珠粒床中排出; 这样, 收集了 550g 母液 (% H₂SO₄ = 56%)。然后通过将附加的水加到珠粒床的顶部, 同时从底部排出液体来洗涤氯甲基化中间产物。

洗涤的氯甲基化中间产物用 200 - 400g 水制成淤浆, 再用 50% NaOH

水溶液中和至 pH 8 - 10; 此后在冷却下添加 535g 的 24 % NaOH 水溶液和 190g 的二甲基胺的 40 % 水溶液, 以保持 20 - 25℃ 的温度。反应混合物的温度然后从 25℃ 升至 74℃, 并在 74℃ 和压力下 ($0.7 - 1.4 \times 10^2$ kPa 或 10 - 20 磅/平方英寸) 保持另外 2 小时, 随后蒸馏以除去残留的胺。将不含残余液体的所得阴离子交换树脂珠粒 (WBA) 排出, 并用热水和含水稀 HCl 洗涤以除去残余铁和二甲基胺污染物。所得 WBA 一般具有 1.4meq/ml (5meq/g) 的阴离子交换能力, 具有 100 % PB。

实施例 5

重复实施例 4 的氯甲基化工序, 只是将 223g 的 CSA 加入到含 100g 的大孔 p (St-DVB) (含 6%DVB), 115g 甲醛水溶液 (55 % 甲醛, 35 % MeOH), 36g 96 % 硫酸, 20g HCl 水溶液 (35 %), 250g 的来自实施例 4 的回收母液和大约 15g 氯化铁水溶液 (40 %) 的搅拌反应容器中, 以提供 0.03 - 0.1/1, 通常 0.04/1 的氯化铁/p (St-DVB) 的摩尔比。如实施例 4 所述进行淬灭、洗涤和胺化, 以获得 WBA。所得 WBA 一般具有 1.4meq/ml (4.8meq/g) 的阴离子交换能力, 具有 100 % PB。

如实施例 5 所述连续重复氯甲基化反应, 直至 7 个再循环批次。所有获得的 WBA 具有基本等于实施例 4 所述的 WBA 的阴离子交换能力和 % PB 性能。

实施例 6

通过经 4 - 5 小时将 249g 的 CSA 加入到含 115g 甲醛水溶液 (55 % 甲醛, 35 % MeOH), 27g MeOH 和 44g 水的搅拌反应容器中来制备氯甲基化混合物。在 CSA 添加过程中反应混合物的温度保持在 45℃ 和 45℃ 之下。向该混合物添加 106g 的含 6.5%DVB 的 p (St-DVB), 随后逐渐添加足以提供 0.04/1 的氯化铁/p (St-DVB) 摩尔比的氯化铁水溶液 (40 %)。在添加完氯化铁后, 反应混合物在搅拌下在 40℃ 保持 4 小时。

然后将反应混合物冷却至 25 - 30℃, 停止搅拌和使混合物沉降至少 5 分钟到 1 小时。将初始部分 (195g) 的液体从珠粒床的底部排出到收集瓶中。然后将淬灭溶液 (75g MeOH) 缓慢加到珠粒床的顶部, 同时将液体从反应容器的底部排出到第二收集瓶中 (125g 母液, %

H₂SO₄=54%)。然后通过将附加的甲醇加到珠粒床的顶部,同时从底部排出液体来洗涤氯甲基化中间产物。

然后将洗涤氯甲基化中间产物添加 220g 水和 165g 二甲氧基甲烷(甲缩醛)。将该混合物搅拌,再用 50% NaOH 水溶液中和(pH 8-10)。向该混合物添加 212g 的三甲基胺的 40% 水溶液,随后保持反应混合物的温度在 40℃ 下 4 小时。然后除去过量的三甲基胺和二甲氧基甲烷,再通过蒸馏回收。将不含残余液体的所得阴离子交换树脂珠粒(SBA)排出,并用热水和含水稀 HCl 洗涤以除去残余铁和三甲基胺污染物。所得 SBA 一般具有 1.6meq/ml (3.8meq/g) 的阴离子交换能力,具有 98% PB。

实施例 7

重复实施例 6 的氯甲基化工序,只是将 177g 的 CSA 加入到含 114g 甲醛水溶液(55% 甲醛, 35% MeOH), 50g HCl 水溶液和 125g 的来自实施例 6 的第二收集瓶的回收母液的搅拌混合物中。在 CSA 添加过程中反应混合物的温度保持在 45℃ 和 45℃ 之下。向该混合物添加 106g 的含 6.5%DVB 的 p(St-DVB), 随后逐渐添加足以提供 0.03-0.1/1 的氯化铁/p(St-DVB)摩尔比的氯化铁水溶液(40%)。在添加完氯化铁后,反应混合物在搅拌下在 40℃ 保持 4 小时。如实施例 6 所述进行产物的淬灭、洗涤和胺化。所得 SBA 一般具有 1.6meq/ml (4.0meq/g) 的阴离子交换能力,具有 97% PB。

如实施例 7 所述连续重复氯甲基化反应,直至 5 个再循环批次。所生产的 SBA 全部具有基本等于实施例 6 中所述的 SBA 的阴离子交换能力和 % PB 性能。