

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2009 (29.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/013142 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 45/00 (2006.01) **C08F 8/44** (2006.01)
B01J 41/14 (2006.01) **B01D 15/04** (2006.01)
B01J 41/04 (2006.01) **C02F 1/42** (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01) **B01D 53/64** (2006.01)

Langenfeld (DE). **ZARGES, Wolfgang** [DE/DE]; Am
Waldwinkel 4, 51069 Köln (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter: LANXESS DEUTSCHLAND
GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/059005

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juli 2008 (10.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 034 731.8 23. Juli 2007 (23.07.2007) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE];
51369 Leverkusen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): KLIPPER, Rein-
hold** [DE/DE]; Geilenkircherstr. 29, 50933 Köln (DE).
SCHELHAAS, Michael [DE/DE]; Neusser Strasse
284-286, 50733 Köln (DE). **NEUMANN, Stefan**
[DE/DE]; Eidechsenweg 14, 51375 Leverkusen (DE).
ROSSONI, Duilio [IT/DE]; Föhrenweg 38, 40764

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

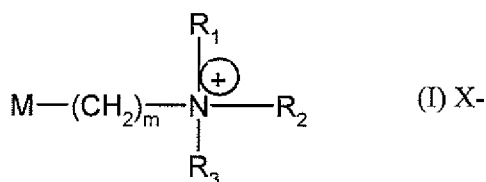
(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) **Title:** CHELATE RESIN

(54) **Bezeichnung:** CHELATHARZE



new chelate resin in hydrometallurgy and galvanics.

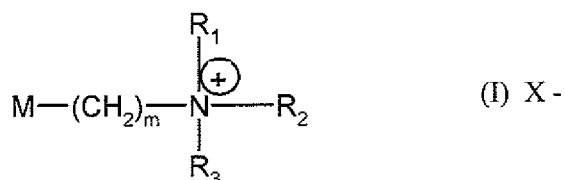
(57) **Abstract:** The present invention relates to novel chelate
resins comprising quaternary nitrogen atoms as a functional group
in structures of the general formula (I), wherein at least one of
the radicals R₁ to R₃ stands for an optionally substituted radical of
the series picolyl, methylquinoline, or methylpiperidine, m stands
for a whole number from 1 to 4, and M stands for the polymer
matrix, and X stands for a counterion of the series hydroxide OH⁻,
halogenide, preferably Cl⁻, Br⁻, or sulfate SO₄²⁻, a method for the
production thereof, and the use thereof, particularly the use of the

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Chelatharze die als funktionelle Gruppe quartäre Stickstoff-
atome in Strukturen der allgemeinen Formel (I) enthalten, worin wenigstens einer der Reste R₁ bis R₃ für einen gegebenenfalls
substituierten Rest der Reihe Picolyl, Methylchinolin- oder Methylpiperidin, m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und M für die Poly-
ermatrix steht und X für ein Gegenion der Reihe Hydroxid OH⁻, Halogenid, bevorzugt Cl⁻, Br⁻, oder Sulfat SO₄²⁻ steht, ein Verfahren
zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere die Verwendung der neuen Chelatharze in der Hydrometallurgie und
Galvanik.

WO 2009/013142 A2

Chelatharze

Die vorliegende Anmeldung betrifft neue Chelatharze die als funktionelle Gruppe quartäre Stickstoffatome in Strukturen der allgemeinen Formel (I)



5

enthalten, worin wenigstens einer der Reste R_1 bis R_3 für einen gegebenenfalls substituierten Rest der Reihe Picolyl, Methylchinolin oder Methylpiperidin, M für die Polymermatrix und m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht und X für ein Gegenion der Reihe Hydroxid OH^- , Halogenid, bevorzugt Cl^- , Br^- , oder Sulfat SO_4^{2-} steht, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung, insbesondere die Verwendung der neuen Chelatharze in der Hydrometallurgie und Galvanik.

Für eine Vielzahl von Trennproblemen in der Technik werden heute bereits Chelataustauscher eingesetzt. So werden sie u.a. eingesetzt zur Entfernung von Anionen aus wässrigen oder organischen Lösungen, zur Entfernung von Anionen aus Kondensaten, zur Entfernung von Farbpunkten aus wässrigen oder organischen Lösungen oder zur Entfernung von organischen Komponenten aus wässrigen Lösungen, beispielsweise von Huminsäuren aus Oberflächenwasser.

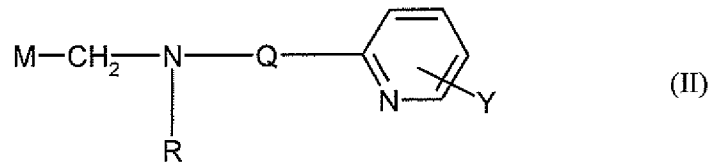
Weiterhin können Chelataustauscher zur Reinigung und Aufarbeitung von Wässern in der chemischen Industrie und Elektronikindustrie, insbesondere zur Herstellung von Reinstwasser oder aber in Kombination mit gelförmigen und/oder makroporösen Kationenaustauschern zur Vollentsalzung wässriger Lösungen und/oder Kondensaten eingesetzt werden.

Über diese bekannten Anwendungen hinaus möchte man neue Anwendungsbereiche für Anionenaustauscher erschließen für die derzeit bekannte Chelataustauscher nicht geeignet sind oder kein hinreichendes Adsorptionsvermögen zeigen.

Es besteht daher ein Bedarf an neuen Chelataustauschern auf Basis wenigstens einer Monovinylaromatischen Verbindung oder einer (Meth)acrylverbindung und wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung als Vernetzer, die eine verbesserte Austauschkinetik sowie Selektivität für abzutrennende Ionen zeigen sowie eine höhere mechanische und osmotische Stabilität in Säulenverfahren zeigen als die Ionenaustauscher gemäß dem Stand der Technik.

25

In US-A 4 098 867 und US-A 4 031 038 werden heterodisperse Chelatharze beschrieben, die als funktionelle Gruppe tertiäre Stickstoffatome in Strukturelementen der Formel (II)



tragen, worin

5 M für die Harzmatrix steht und

Q unter anderem für einen Alkylen- oder -NH-Rest steht.

Die Chelatharze dieses Standes der Technik werden hergestellt durch Halomethylierung eines
 Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol und Divinylbenzol, wobei im Mittel 0,1 bis 1,0
 Halomethylgruppen pro aromatischem Kern als reaktive Gruppe zur Addition der Amino-
 10 methylpyridin Chelatfunktionalität eingeführt werden.

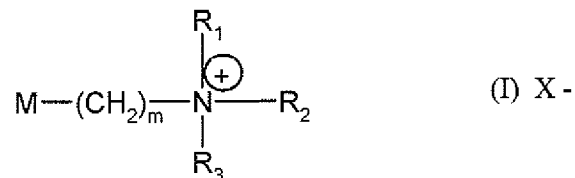
Das in der US-A 4 098 867 beschriebene Halomethylierungsverfahren zur Einführung der funktio-
 nellen Gruppe hat Nachteile, die zu einer Begrenzung des Funktionalisierungsgrades führen. Diese
 Nachteile werden in der EP-A 0 481 603 beschrieben. So tritt bei der Halomethylierung eine
 Nachvernetzung ein, die zu einem Verlust an Halomethylgruppen führt. Aufgrund des dadurch
 15 eintretenden Verlusts an Halomethylgruppen die mit Aminomethylpyridinen umgesetzt werden
 könnten, stehen den resultierenden Chelatharzen weniger funktionelle Gruppen für die Gewin-
 nung von Wertmetallen zur Verfügung, was deren Einsatz in der Metallurgie erheblich ein-
 schränkt.

Ferner ist dieses Verfahren von der Variabilität her eingeschränkt. Die Herstellung einer Vielzahl
 20 von Chelatharzen mit quartären Ammoniumgruppen und hohem Funktionalisierungsgrad sowie
 hoher Kapazität ist hiernach nicht möglich.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist nun, Chelataustauscherharze mit dem zuvor beschrie-
 benen Anforderungsprofil für die Entfernung von Stoffen, bevorzugt mehrwertigen Anionen, aus
 Flüssigkeiten, bevorzugt wässrigen Medien oder Gasen bereitzustellen, sowie die Bereitstellung
 25 eines Verfahrens zu deren Herstellung. Zu Stoffen im Sinne der vorliegenden Erfindung zählen
 auch Wertmetalle.

Die Lösung und somit Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue monodisperse oder
 heterodisperse, gelförmige oder makroporöse, mittel- oder starkbasische Chelataustauscher auf

Basis wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und/oder (Meth)acryl-Verbindung und wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung die als funktionelle Gruppe quartäre Stickstoffatome in Strukturen der allgemeinen Formel (I) enthalten



5

dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der Reste R_1 bis R_3 für einen gegebenenfalls substituierten Rest der Reihe Methylpyridin, Methylchinolin oder Methylpiperidin steht

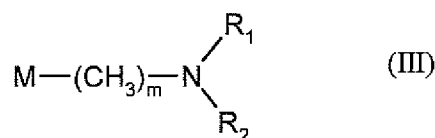
und die jeweils verbleibenden Reste unabhängig voneinander für einen Rest der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl stehen, bevorzugt für einen Rest der Reihe CH_3 , $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$,
10 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ stehen und

m für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

M für die Polymermatrix steht und

X für ein Gegenion der Reihe Hydroxid OH^- , Halogenid, bevorzugt Cl^- , Br^- , oder Sulfat SO_4^{2-} steht.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Chelataustauscher zur funktionellen Gruppe gemäß der allgemeinen Formel (I) gegebenenfalls noch zusätzlich funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel (III)



enthalten, worin

- 20 R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander für einen Rest der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl oder Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl stehen, bevorzugt für einen Rest der Reihe $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ oder $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$ stehen,

m für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht und

M für die Polymermatrix steht.

Die vorliegende Anmeldung betrifft aber auch ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen monodispersen oder heterodispersen, gelförmigen oder makroporösen, mittel- oder starkbasischen Chelataustauscher die als funktionelle Gruppe quartäre Stickstoffatome in Strukturen der
5 allgemeinen Formel (I) tragen,

dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und/oder einer (Meth)acrylverbindung, wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung, wenigstens einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie
10 gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,
 - b) das erhaltene Perlpolymerisat mit tertiären Aminogruppen funktionalisiert und
 - c) das funktionalisierte Perlpolymerisat mit Halogenmethylstickstoffheterocyclen zu Perlpolymerisaten mit mittel und/oder stark basischen anionenaustauschenden Gruppen, die Methylstickstoffheterocyclen enthalten, umsetzt.
- 15 In Verfahrensschritt a) wird wenigstens eine monovinylaromatische Verbindung und/oder eine (Meth)acrylverbindung und wenigstens eine polyvinylaromatische Verbindung oder eine multifunktionell ethylenisch ungesättigte Verbindung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen zweier oder mehrerer monovinylaromatischer Verbindungen bzw. Mischungen zweier oder mehrerer (Meth)acrylverbindungen und Mischungen zweier oder mehrerer polyvinylaromatischer oder eine oder mehrere multifunktionell ethylenisch ungesättigte Verbindung(en)
20 einzusetzen.

Als monovinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in Verfahrensschritt a) bevorzugt monoethylenisch ungesättigte Verbindungen besonders bevorzugt Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol eingesetzt.

- 25 Insbesondere bevorzugt werden Styrol oder Mischungen aus Styrol mit den vorgenannten Monomeren eingesetzt.

Als (Meth)acrylverbindungen werden bevorzugt Acrylsäureester oder Methacrylsäureester mit verzweigten oder unverzweigten C₁-C₆-Alkylresten eingesetzt. Bevorzugt werden Acrylsäuremethylester, Acrylnitril oder Methacrylnitril eingesetzt.

Die Herstellung heterodisperser, vernetzter Perlpolymerisate und daraus erhältlicher Ionenaustauscher auf (Meth)acrylbasis wird beispielsweise in der US-A 4 082 564 beschrieben, deren Inhalt in Bezug auf das Herstellverfahren von der vorliegenden Beschreibung vollumfänglich umfasst wird.

- 5 Bevorzugte Vernetzer im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für den Verfahrensschritt a) multifunktionelle ethylenisch ungesättigte Verbindungen besonders bevorzugt Butadien, Isopren, Divinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylbenzol, Divinylnaphtalin, Trivinylbenzol, Divinylcyclohexan, Trivinylcyclohexan, Triallylcyanurat, Triallylamin, 1,7-Octadien, 1,5-Hexadien, Cyclopentadien, Norbornadien, Diethylenglykoldivinylether, Triethylenglykoldivinylether, Tetraethylenglykoldivinylether, Butandioldivinylether, Ethylenglykoldivinylether, Cyclohexandimethanoldivinylether, Hexandioldivinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Allylmethacrylat. Divinylbenzol ist in vielen Fällen insbesondere bevorzugt. Für die meisten Anwendungen sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, 10 ausreichend.

Die polyvinylaromatischen Verbindungen werden bevorzugt in Mengen von 1-20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2-12 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 4-10 Gew.-%, bezogen auf das Monomer oder dessen Mischung mit weiteren Monomeren eingesetzt. Die Art der polyvinylaromatischen Verbindungen (Vernetzer) wird im Hinblick auf die spätere Verwendung des Perlpolymerisats ausgewählt. 20 gewählt.

Die den erfindungsgemäßen Chelataustauschern zugrunde liegenden Basispolymere können in heterodisperser Perlgrößenverteilung oder monodisperser Perlgrößenverteilung vorliegen.

Die Herstellung der heterodispersen vernetzten Basispolymere gemäß Verfahrensschritt a) kann nach bekannten Methoden der Suspensionspolymerisation erfolgen ; vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol. A 21, 363 – 373, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992. Die wasserunlösliche Monomer/Vernetzermischung wird einer wässrigen Phase zugesetzt, die vorzugsweise zur Stabilisierung der Monomer/Vernetzter-Tröpfchen in der dispersen Phase und den daraus entstehenden Perlpolymerisaten mindestens ein Schutzkolloid enthält. 25

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen in Verfahrensschritt a) mikroverkapselte Monomertröpfchen zum Einsatz, wobei für die Mikroverkapselung der Monomertröpfchen die für den Einsatz als Komplexkoazervate bekannten Materialien in Frage kommen, insbesondere Polyester, natürliche oder synthetische Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe. 30

Als natürliches Polyamid wird bevorzugt Gelatine eingesetzt. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten, bevorzugt von Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure und Acrylamid eingesetzt. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie beispielsweise Formaldehyd oder Glutardialdehyd gehärtet werden. Die Verkapselung von Monomertröpfchen mit Gelatine, gelatinehaltigen Koazervaten oder gelatinehaltigen Komplexkoazervaten wird in der EP-A 0 046 535 eingehend beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind bekannt. Gut geeignet ist beispielsweise die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (beispielsweise ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten, in der wässrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (beispielsweise einem Amin), zur Reaktion gebracht wird.

Die gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen enthalten einen Initiator oder Mischungen von Initiatoren zur Auslösung der Polymerisation. Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeignete Initiatoren sind Peroxyverbindungen, besonders bevorzugt Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis (p-chlorbenzoyl)peroxid, Dicyclohexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperoxyoctoat, tert.-Butylperoxy-2-ethyl-hexanoat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, sowie Azoverbindungen, besonders bevorzugt 2,2'-Azobis(isobutyronitril) oder 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril).

Der oder die Initiator(en) wird bzw. werden bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf die Monomeren-Mischung, angewendet.

Im Gegensatz zu der aus dem Stand der Technik bekannten heterodispersen Teilchengrößenverteilung werden in der vorliegenden Anmeldung als monodispers solche Perlpolymerisate oder Chelatharze bezeichnet, bei denen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von ± 10 % des häufigsten Durchmessers um den häufigsten Durchmesser herum liegt.

Zum Beispiel bei einem Perlpolymerisat mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90-Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,77 mm und 0,63 mm.

Ein monodisperses, vernetztes, vinylaromatisches Grundpolymerisat gemäß Verfahrensschritt a) kann nach den aus der Literatur bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise werden solche Verfahren in US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US-A 4 419 245 oder WO 93/12167 beschrieben, deren Inhalte von der vorliegenden Anmeldung hinsichtlich des Verfahrensschrittes a) vollumfänglich mit umfasst werden. Erfindungsgemäß werden monodisperse Perlpolymerisate und die daraus herzustellenden monodispersen Chelatharze durch Verdünnungs-(Jetting) oder Saatzulaufverfahren (seed/feed Prozess) erhalten. Erfindungsgemäß wird das Erzielen einer monodispersen Teilchengrößenverteilung im Verfahrensschritt a) bevorzugt.

Die Begriffe mikroporös oder gelförmig bzw. makroporös sind in der Fachliteratur bereits eingehend beschrieben worden. Bevorzugte Perlpolymerisate im Sinne der vorliegenden Erfindung, hergestellt durch Verfahrensschritt a), weisen eine makroporöse Struktur auf.

Die Ausbildung makroporöser Perlpolymerisate kann beispielsweise durch Zusatz von Inertmaterialien (Porogene) zu der Monormischung bei der Polymerisation erfolgen. Als solche sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

In US-A 4,382,124 werden als Porogen beispielsweise Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen zur Herstellung monodisperser, makroporöser Perlpolymerisate auf Styrol/Divinylbenzol-Basis eingesetzt. Ferner wird eine Übersicht der Herstellmethoden makroporöser Perlpolymerisate gegeben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Porogene organische Lösungsmittel geeignet, die das entstandene Polymerisat schlecht lösen bzw. quellen. Bevorzugt seien Hexan, Octan, Isooctan, Isododecan, Methylethylketon, Butanol oder Octanol und deren Isomeren genannt.

Das gegebenenfalls mikroverkapselte Monomertröpfchen kann gegebenenfalls auch bis zu 30 Gew.% (bezogen auf das Monomer) vernetztes oder unvernetztes Polymer enthalten. Bevorzugte Polymere leiten sich aus den vorgenannten Monomeren, besonders bevorzugt von Styrol, ab.

Die mittlere Teilchengröße der gegebenenfalls verkapselten Monomertröpfchen beträgt 10 - 1000 µm, vorzugsweise 100 - 1000 µm. Bei der Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate gemäß Verfahrensschritt a) kann die wässrige Phase gegebenenfalls einen gelösten Polymerisationsinhibitor enthalten. Als Inhibitoren im Sinne der vorliegenden Erfindung kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit oder Kaliumnitrit, Salze der phosphorigen Säure wie Natriumhydrogenphosphit sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumrhodanid oder Ammo-

niumrhodanid. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Pyrogallol oder Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere geeignete organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen. Hierzu gehören Hydroxylaminderivate, bevorzugt N,N-Diethylhydroxylamin oder N-Isopropylhydroxylamin, sowie sulfonierte oder carboxylierte N-Alkylhydroxylamin- oder N,N-Dialkylhydroxylaminderivate, Hydrazinderivate, bevorzugt N,N-Hydrazinodiessigsäure, Nitrosoverbindungen, vorzugsweise N-Nitrosophenylhydroxylamin, N-Nitrosophenylhydroxylamin-Ammoniumsalz oder N-Nitrosophenylhydroxylamin-Aluminiumsalz. Die Konzentration des Inhibitors beträgt 5 - 1000 ppm (bezogen auf die wässrige Phase), vorzugsweise 10 - 500 ppm, besonders bevorzugt 10 - 250 ppm.

Die Polymerisation der gegebenenfalls mikroverkapselten Monomertröpfchen zum kugelförmigen Perlpolymerisat erfolgt, wie bereits oben erwähnt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide in der wässrigen Phase. Als Schutzkolloide eignen sich natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie beispielsweise Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern. Sehr gut geeignet sind auch Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Besonders gut geeignet ist Gelatine. Die Einsatzmenge der Schutzkolloide beträgt im allgemeinen 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Die Polymerisation zum Perlpolymerisat in Verfahrensschritt a) kann gegebenenfalls auch in Anwesenheit eines Puffersystems durchgeführt werden. Bevorzugt werden Puffersysteme, die den pH-Wert der wässrigen Phase bei Beginn der Polymerisation auf einen Wert zwischen 14 und 6, vorzugsweise zwischen 12 und 8 einstellen. Unter diesen Bedingungen liegen Schutzkolloide mit Carbonsäuregruppen ganz oder teilweise als Salze vor. Auf diese Weise wird die Wirkung der Schutzkolloide günstig beeinflusst. Besonders gut geeignete Puffersysteme enthalten Phosphat- oder Boratsalze. Die Begriffe Phosphat und Borat im Sinne der Erfindung umfassen auch die Kondensationsprodukte der ortho-Formen entsprechender Säuren und Salze. Die Konzentration des Phosphats bzw. Borats in der wässrigen Phase beträgt 0,5 - 500 mmol/l, vorzugsweise 2,5 - 100 mmol/l.

Die Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation ist weniger kritisch und hat im Gegensatz zur herkömmlichen Perlpolymerisation keinen Einfluss auf die Teilchengröße. Es werden niedrige Rührgeschwindigkeiten angewandt die ausreichen, die suspendierten Monomertröpfchen in Schwebe zu halten und die Abführung der Polymerisationswärme zu unterstützen. Für diese Auf-

gabe können verschiedene Rührertypen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Gitterrührer mit axialer Wirkung.

Das Volumenverhältnis von verkapselten Monomertröpfchen zu wässriger Phase beträgt bevorzugt 1 : 0,75 bis 1 : 20, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 6.

- 5 Die Polymerisationstemperatur im Verfahrensschritt a) richtet sich nach der Zerfallstemperatur des eingesetzten Initiators. Sie liegt im Allgemeinen zwischen 50 bis 180°C, vorzugsweise zwischen 55 und 130°C. Die Polymerisation dauert 0,5 bis einige Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, bevorzugt ca. 60°C begonnen wird und die Reaktionstemperatur mit fortschreitendem Polymeri-
- 10 sationsumsatz gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Nach der Polymerisation wird das Polymerisat mit üblichen Methoden, bevorzugt durch Filtrieren oder Dekantieren, isoliert und gegebenenfalls gewaschen.

- Das im Verfahrensschritt a) hergestellte vernetzte Perlpolymerisat auf Basis von
- 15 Monovinylaromaten wird nach dem Phthalimidverfahren mit tertiären Aminogruppen funktionalisiert. Hierzu wird im Verfahrensschritt b) zunächst das Amidomethylierungsreagens hergestellt. Dazu wird bevorzugt Phthalimid oder ein Phthalimiderivat in einem Lösungsmittel gelöst und mit Formalin versetzt. Anschließend wird unter Wasserabspaltung hieraus ein Bis-(Phthalimido)ether gebildet. Der Bis-(Phthalimido)ether kann gegebenenfalls zum
- 20 Phthalimidoester umgesetzt werden. Bevorzugte Phthalimiderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Phthalimid selber oder substituierte Phthalimide, bevorzugt Methylphthalimid.

- Die Herstellung eines monodispersen Perlpolymerisates auf Basis von (Meth)acrylverbindungen wird in EP-A 1 323 473 beschrieben, deren Inhalt von der vorliegenden Erfindung mit umfasst wird. Gegenstand der EP-A 1 323 473 ist nämlich ein Verfahren zur Herstellung monodisperser
- 25 Anionenaustauscher vom Poly(meth)acrylamid-Typ, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) in einer ersten Stufe eine Monomermischung enthaltend eine oder mehrere verschiedene Acrylverbindungen und einen oder mehrere Vernetzer oder eine oder mehrere monovinylaromatische Verbindungen und einen oder mehrere Vernetzer in eine mit der Monomermischung im Wesentlichen nicht mischbaren Flüssigkeit eindüst oder einsprüht,
- 30 dann verkapselt und polymerisiert oder nach der Verkapselung mit einem Feed aus Acrylverbindungen und Vernetzern nach einem Saat-Zulauf-Verfahren umsetzt (füttert) und polymerisiert und

b) das aus der ersten Stufe erhaltene Produkt in flüssige Amine vom Diamintyp einträgt, die Suspension auf Temperaturen größer 100°C erhitzt und gegebenenfalls unter Abdestillation entstehender Komponenten mehrere Stunden lang rührt, sowie das aminierte Perlpolymerisat aminfrei wäscht.

- 5 Als Zwischenstufe erhält man ein erfindungsgemäß in Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzendes Perlpolymerisat auf Basis von (Meth)acrylverbindungen. Der Begriff (Meth)acrylverbindungen umfasst Verbindungen auf Basis der Acrylsäure oder auf Basis der Methacrylsäure.

Als Lösungsmittel kommen im Verfahrensschritt b) inerte Lösungsmittel zum Einsatz, die geeignet
10 sind, das Polymer zu quellen, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Dichlorethan oder Methylenchlorid.

Im Verfahrensschritt b) wird das Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten kondensiert. Bevorzugt wird dabei als Katalysator Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt.

Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der Aminomethylgruppe erfolgt im
15 Verfahrensschritt c) durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, bevorzugt Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120 -190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung
20 Aminoalkylgruppen-haltiger, vernetzter Perlpolymerisate mit einer Substitution der aromatischen Kerne größer 1.

Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat wird schließlich mit VE-Wasser (voll entsalztes Wasser) alkalifrei gewaschen.

Das alternativ nach Verfahrensschritt a) herzustellende vernetzte Perlpolymerisat auf Basis von
25 (Meth)acrylverbindungen wird in der Weise mit tertiären Aminogruppen funktionalisiert, dass das Perlpolymerisat entweder mit Dimethylaminopropylamin umgesetzt oder mit anderen Diaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriaminen, Triethylendiaminen umgesetzt und anschließend zu tertiären Aminen weiter funktionalisiert wird.

Im Verfahrensschritt c) erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Ionenaustauschers durch
30 Umsetzung der tertiären Aminogruppen-haltigen monodispersen oder heterodispersen vernetzten, vinylaromatischen Perlpolymerisate aus Schritt b) in wässriger Suspension mit gegebenenfalls

substituierten Chlormethylstickstoffheterocyclen bevorzugt mit Chlormethylpyridin bzw. seinem Hydrochlorid, 2-Chlormethylchinolin oder 2-Chlormethylpiperidin.

Chlormethylpyridin bzw. sein Hydrochlorid kann als 2-Chlormethylpyridin, 3-Chlormethylpyridin oder 4-Chlormethylpyridin eingesetzt werden.

- 5 Als bevorzugtes Reagenz wird im Verfahrensschritt c) 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid, bevorzugt in wässriger Lösung, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung im Verfahrensschritt c) unter Zugabe von Alkali durchgeführt, besonders bevorzugt von Kalilauge oder Natronlauge, insbesondere bevorzugt von Natronlauge. Durch Zugabe von Alkali bei der Umsetzung des Aminomethylgruppenhaltigen, vernetzten, vinylaromatischen Grundpolymerisates aus Verfahrensschritt c) in wässriger
10 Suspension mit Halomethylstickstoffheterocyclen, bevorzugt Picolylchlorid oder seinem Hydrochlorid, wird der pH Wert bei der Umsetzung im Bereich 4 – 10 gehalten. Bevorzugt wird der pH Wert im Bereich 6 – 8 gehalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher mit chelatisierenden funktionellen Gruppen
15 eignen sich zur Adsorption von Metallen, insbesondere Schwermetallen und Edelmetallen und ihren Verbindungen aus wässrigen Lösungen, organischen Flüssigkeiten oder Gasen, bevorzugt aus sauren, wässrigen Lösungen. Die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher mit chelatisierenden Gruppen eignen sich besonders zur Entfernung von Schwermetallen oder Edelmetallen aus wässrigen Lösungen, insbesondere aus wässrigen Lösungen von Erdalkalien oder
20 Alkalien, aus Solen der Alkalichloridelektrolyse, aus wässrigen Salzsäuren, aus Abwässern oder Rauchgaswäschen, aber auch aus flüssigen oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Carbonsäuren wie Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure, Erdgasen, Erdgaskondensaten, Erdölen oder Halogenkohlenwasserstoffen, wie Chlor- oder Fluorkohlenwasserstoffen oder Fluor/Chlor-Kohlenwasserstoffen. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zur
25 Entfernung von Erdalkalimetallen aus Solen, wie sie üblicherweise in der Alkalichloridelektrolyse eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher eignen sich aber auch zur Entfernung von Schwermetallen, insbesondere Eisen, Chrom, Cadmium oder Blei aus Stoffen die während einer elektrolytischen Behandlung, beispielsweise einer Dimerisierung von Acrylnitril zu Adiponitril, umgesetzt werden.

30 Ganz besonders geeignet sind die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher zur Entfernung von Quecksilber, Eisen, Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Mangan, Uran, Vanadium, Elementen der Platingruppe sowie Gold oder Silber aus den oben aufgeführten Lösungen, Flüssigkeiten oder Gasen.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zur Entfernung von Rhodium oder Elementen der Platingruppe sowie Gold, Silber oder Rhodium oder Edelmetall-enthaltende Katalysatorreste aus organischen Lösungen oder Lösemitteln.

- 5 Neben der Metallurgie zur Gewinnung von Wertmetallen eignen sich die erfindungsgemäßen monodispersen oder heterodispersen Chelataustauscher mit quartärem Stickstoffatom in der funktionellen Gruppe der allgemeinen Formel (I) hervorragend für verschiedenste Einsatzgebiete in der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie, der Abfall-Entsorgungs/Verwertungs-Industrie oder der Galvano- oder Oberflächentechnik.

Untersuchungsmethoden

- 10 **Bestimmung der Menge basischer Aminomethylgruppen im aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisat:**

- 100 ml des aminomethylierten Perlpolymerisates werden auf dem Stampfvolumeter eingerüttelt und anschließend mit VE-Wasser in eine Glassäule gespült. In 1 Stunde und 40 Minuten werden 1000 ml 2 gew.-%ige Natronlauge überfiltriert. Anschließend wird VE-Wasser überfiltriert bis 100
15 ml Eluat mit Phenolphthalein versetzt einen Verbrauch an 0,1 n (0,1 normaler) Salzsäure von höchstens 0,05 ml haben.

- 50 ml dieses Harzes werden in einem Becherglas mit 50 ml VE-Wasser und 100 ml 1n Salzsäure versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend in eine Glassäule gefüllt. Die Flüssigkeit wird abgelassen. Es werden weitere 100 ml 1n Salzsäure über das Harz in 20 Minuten
20 filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol überfiltriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1n Natronlauge gegen Methylorange titriert.

Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter aminomethyliertem Harz errechnet sich nach folgender Formel: $(200 - V) \cdot 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter Harz.}$

Bestimmung der Menge schwach und stark basischer Gruppen in Chelataustauschern:

- 25 100 ml Chelataustauscher werden in einer Säule in 1 Stunde und 40 Minuten mit 1000 ml 2 gew.-%iger Natronlauge beaufschlagt. Anschließend wird das Harz mit VE-Wasser zur Entfernung des Überschusses an Natronlauge gewaschen.

Bestimmung der NaCl – Zahl:

- 50 ml des in der freien Basenform und neutral gewaschenen Austauschers werden in eine Säule
30 gegeben und mit 950 ml 2,5 gew.-%iger Natriumchloridlösung beaufschlagt. Der Ablauf wird

aufgefangen, mit VE-Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und hiervon werden 50 ml mit 0,1 n (= 0,1 normaler Salzsäure) Salzsäure gewaschen .

Verbrauchte ml 0,1 n Salzsäure x 4/100 = NaCl – Zahl in mol/ l Harz .

Bestimmung der NaNO_3 – Zahl:

- 5 Dann werden 950 ml 2,5 gew. % iger Natriumnitratlösung überfiltriert. Der Ablauf wird mit VE-Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Hiervon wird ein aliquoter Teil – 10 ml – abgenommen und auf seinen Chloridgehalt durch Titration mit Quecksilbernitratlösung analysiert.

Verbrauchte ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ – Lösung x Faktor / 17,75 = NaNO_3 – Zahl in mol/l Harz.

Bestimmung der HCl – Zahl:

- 10 Das Harz wird mit VE-Wasser gewaschen und in ein Becherglas gespült. Es wird mit 100 ml 1 n Salzsäure versetzt und 30 Minuten lang stehen gelassen. Die gesamte Suspension wird in eine Glassäule gespült. Weitere 100 ml Salzsäure werden über das Harz filtriert. Das Harz wird mit Methanol gewaschen. Der Ablauf wird mit VE-Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Hiervon werden ca. 50 ml mit 1 n Natronlauge titriert.
- 15 $(20 - \text{verbrauchte ml 1n Natronlauge}) / 5 = \text{HCl} - \text{Zahl in mol/l Harz.}$

Die Menge stark basischer Gruppen ist gleich der Summe aus NaNO_3 – Zahl und HCl – Zahl.

Die Menge an schwach basischen Gruppen ist gleich der HCl – Zahl.

- VE-Wasser im Sinne der vorliegenden Erfindung ist gekennzeichnet, indem es eine Leitfähigkeit von 0,1 bis 10 μS besitzt, wobei der Gehalt gelöster oder ungelöster Metallionen nicht größer als 1 ppm, bevorzugt nicht größer als 0,5 ppm für Fe, Co, Ni, Mo, Cr, Cu als individuelle Komponenten ist und nicht größer als 10 ppm, bevorzugt nicht größer als 1 ppm für die Summe der genannten Metalle ist.
- 20

Beispiel 1

- 1a) Herstellung eines monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10 l Glasreaktor wurden 3000 g VE-Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine,
5 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g VE-Wasser
hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wurde auf 25°C temperiert. Unter Rühren wurde
anschließend eine Mischung aus 3200 g mikroverkapselter Monomertröpfchen mit enger Teilchen-
größenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als han-
delsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5
10 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches
Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus
einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus
Acrylamid und Acrylsäure bestand, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12
zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen betrug 460 µm.

15 Der Ansatz wurde unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei
25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wurde abgekühlt, über ein
32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhielt 1893 g
eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger
Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

20 Das Perlpolymerisat war in der Aufsicht kreidig weiß und wies eine Schüttdichte von ca. 370 g/l
auf.

- 1b) Herstellung eines amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur wurden 1856,3 ml Dichlorethan, 503,5 g Phthalimid und 351 g 29,9 gew.-%
%iges Formalin vorgelegt. Der pH Wert der Suspension wurde mit Natronlauge auf 5,5 bis 6
25 eingestellt. Anschließend wurde das Wasser destillativ entfernt. Dann wurden 36,9 g
Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wurde destillativ entfernt. Der Ansatz wurde
abgekühlt. Bei 30°C wurden 134,9 g 65 %iges Oleum und anschließend 265,3 g monodisperses
Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) eindosiert. Die Suspension wurde auf 70°C
erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wurde
30 abgezogen, voll entsalztes Wasser wurde hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan wurden
destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat : 1700 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 75,1 Gew. %;

Wasserstoff: 4,7 Gew. %;

5 Stickstoff: 5,8 Gew. %;

Rest: Sauerstoff.

1b') Herstellung eines aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 1680 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus 1b) wurden 773,3 g 50 gew.-%ige Natron-
lauge und 1511 ml VE-Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wurde in 2 Stunden
10 auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Perlpolymerisat
wurde mit VE-Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat : 1330 ml

Als Gesamtausbeute – hochgerechnet – ergeben sich 1346 ml.

Elementaranalytische Zusammensetzung:

15 Stickstoff: 11,6 Gew. %

Kohlenstoff: 78,3 Gew. %;

Wasserstoff: 8,4 Gew. %;

Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates ließ
sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern - herrührend aus den Styrol
20 und Divinylbenzoleinheiten - 1,18 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert
wurden.

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen : 2,17 mol/ Liter Harz

1b'') Herstellung eines Perlpolymerisates mit tertiären Aminogruppen

In einem Reaktor wurden 1875 ml VE-Wasser, 1250 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus
25 1b') und 596,8 g 30,0 gew.-%ige Formalinlösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Die Suspension
wurde auf 40°C erwärmt. Der pH Wert der Suspension wurde durch Dosierung von 85 gew.-%iger

- Ameisensäure auf pH 3 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden wurde die Suspension auf Rückflusstemperatur (97°C) erwärmt. Während dieser Zeit wurde der pH Wert durch Dosierung von Ameisensäure bei 3,0 gehalten. Nach Erreichen der Rückflusstemperatur wurde der pH Wert zunächst durch Dosierung von Ameisensäure, dann durch Dosierung von 50 gew.-%iger Schwefelsäure auf 2 eingestellt. Es wurde 30 Minuten bei pH 2 nachgeführt. Dann wurde weiter 50 gew.-%ige Schwefelsäure hinzu dosiert und der pH Wert auf 1 eingestellt. Bei pH 1 und Rückflusstemperatur wurde weitere 8,5 Stunden gerührt.

Der Ansatz wurde abgekühlt, das Harz auf einem Sieb abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen.

Volumenausbeute : 2100 ml

- 10 In einer Säule wurden über das Harz 3000 ml 4 gew.-%ige wässrige Natronlauge filtriert. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen.

Volumenausbeute : 1450 ml

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen : 1,79 mol/ Liter Harz

- 1c) Umsetzung eines Perlpolymerisates mit tertiären Aminogruppen mit Picolylchloridhydrochlorid zu einem Chelatharz mit quartären Methylpyridingruppen tragenden Ammoniumgruppen

- 20 In einem Reaktor wurden 333 ml VE-Wasser vorgelegt. Dazu wurden 500 ml Anionenaustauscher aus Beispiel 1b'') bei Raumtemperatur dosiert. Die Suspension wurde auf 60°C erhitzt. Innerhalb von 4 Stunden wurden 183 Gramm einer 80 gew.-%igen wässrigen Lösung von Picolylchloridhydrochlorid dosiert. Der pH Wert wurde durch Dosierung von 50 gew.-%iger wässriger Natronlauge bei pH 7 gehalten. Nach beendeter Dosierung wurde weitere 6 Stunden bei pH 7 und 60°C gerührt.

Der Ansatz wurde abgekühlt. Das erhaltene Perlpolymerisat wurde über ein Sieb abfiltriert und mit VE-Wasser gewaschen.

- 25 Ausbeute : 860 ml

Das erhaltene Perlpolymerisat wurde in eine Säule gefüllt; von oben wurden 2000 ml 4 gew.-%iger wässriger Natronlauge überfiltriert. Anschließend wurde VE-Wasser überfiltriert bis der pH Wert im Ablauf < 9 war.

Ausbeute an Endprodukt : 930 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung

Kohlenstoff: 73,6 Gew. %

Wasserstoff: 7,7 Gew. %

5 Stickstoff: 9,9 Gew. %

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen - Totalkapazität :

NaCl – Zahl : 0,24 mol/l

NaNO₃ – Zahl : 0,26 mol/l

HCl – Zahl : 2,26 mol/l

10 **Bestimmung der Menge an Methylpyridingruppen im Chelatharz**

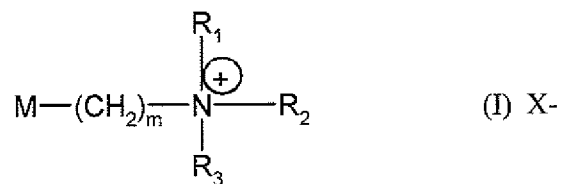
300 ml Anionenaustauscher aus Beispiel 1b'') feucht wogen getrocknet 144,05 Gramm .

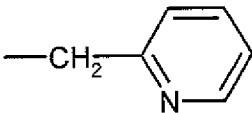
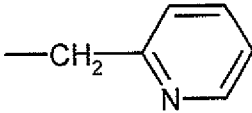
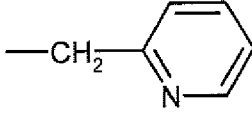
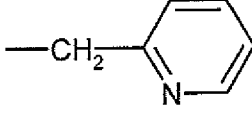
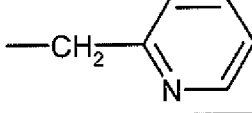
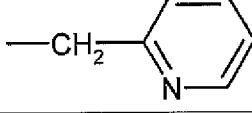
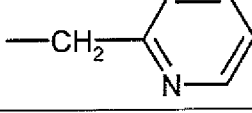
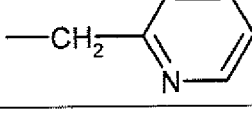
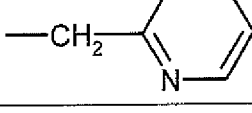
930 ml feuchtes Endprodukt wogen getrocknet 238,08 Gramm .

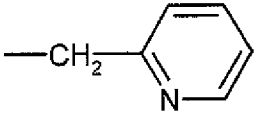
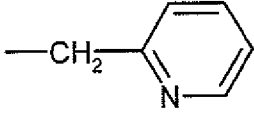
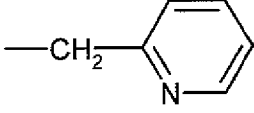
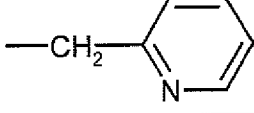
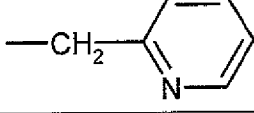
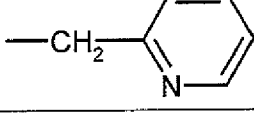
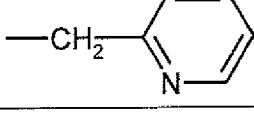
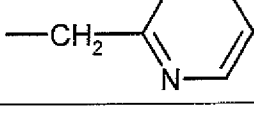
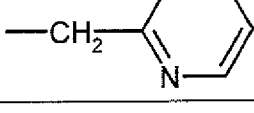
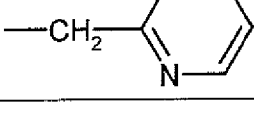
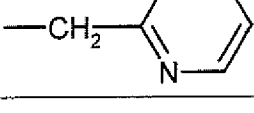
Bei der Umsetzung des Ausgangsproduktes zum Endprodukt erfolgte eine Gewichtszunahme von
 $238,08 - 144,05 = 94,03$ Gramm

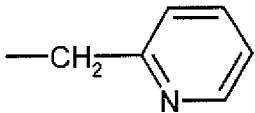
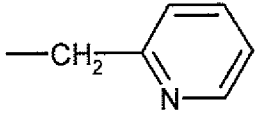
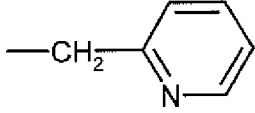
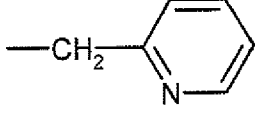
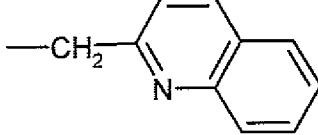
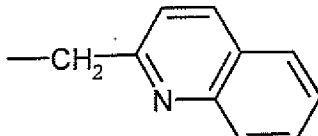
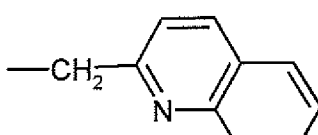
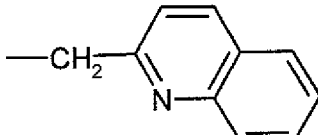
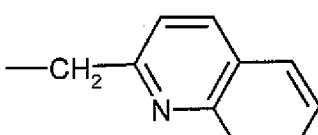
15 Das Endprodukt enthielt 94,03 Gramm Methylpyridin , entsprechend 1,02 mol Methylpyridin.

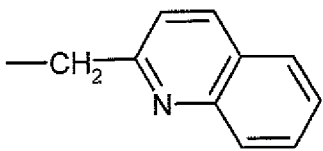
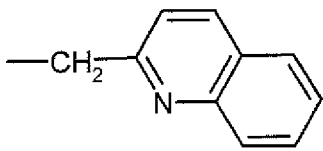
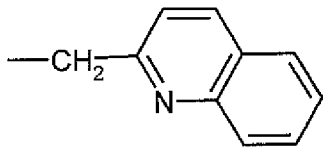
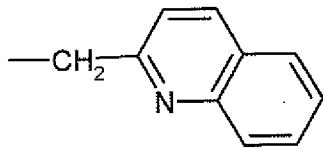
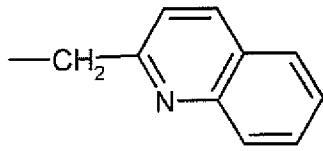
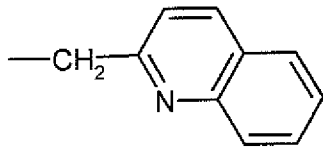
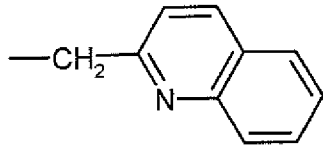
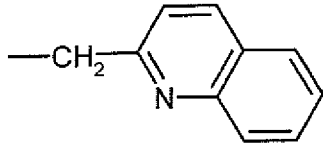
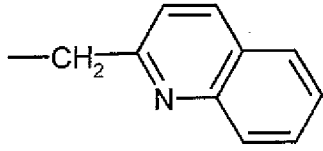
Weitere Beispiele erfindungsgemäßer Chelatharze mit der Struktureinheit der Formel (I)

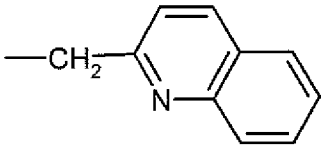
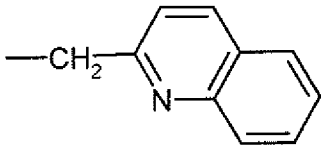
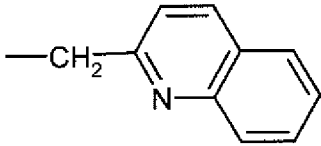
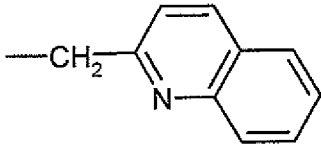
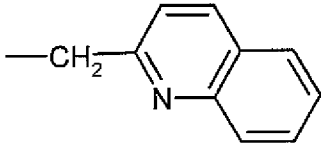
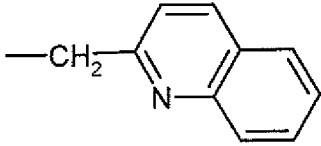
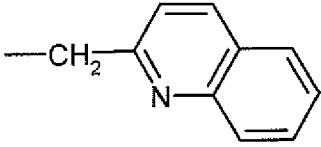
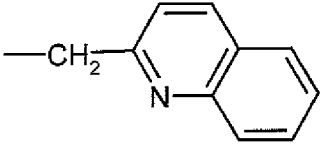
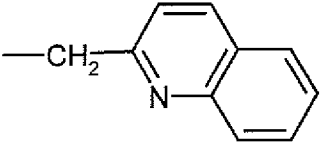


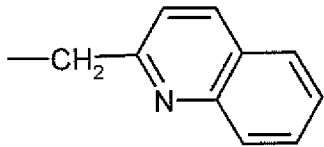
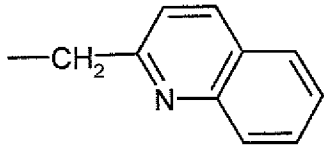
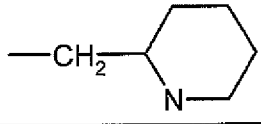
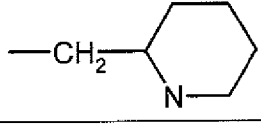
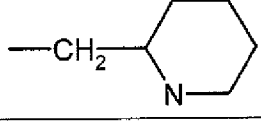
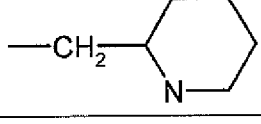
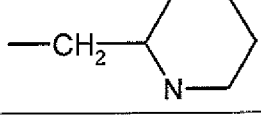
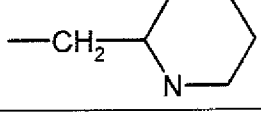
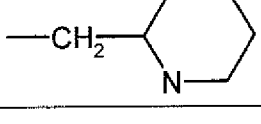
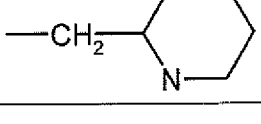
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
2	1	-CH ₃	-CH ₃	
3	2	-CH ₃	-CH ₃	
4	3	-CH ₃	-CH ₃	
5	4	-CH ₃	-CH ₃	
6	1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
7	1	-CH ₃	-C ₃ H ₇	
8	1	-CH ₃	-C ₄ H ₉	
9	1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -	
10	1	-C ₃ H ₇ .	-C ₃ H ₇	

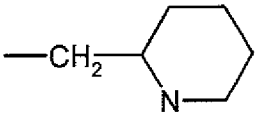
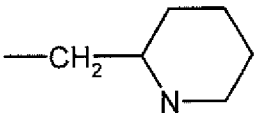
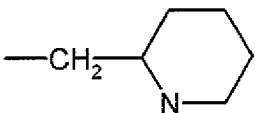
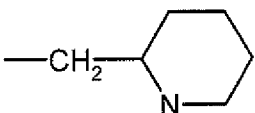
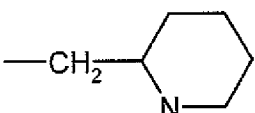
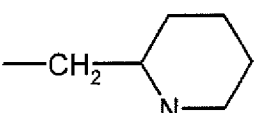
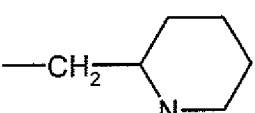
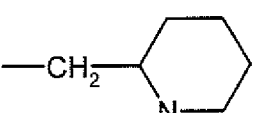
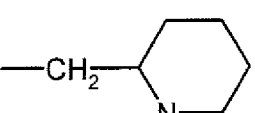
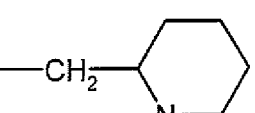
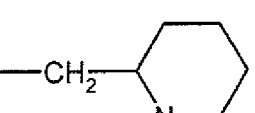
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
11	2	-C ₂ H ₅	-CH ₃	
12	2	-C ₃ H ₇	-CH ₃	
13	2	-C ₄ H ₉	-CH ₃	
14	1	-CH ₂ OH	-CH ₃	
15	1	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
16	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	
17	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
18	1	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	
19	1	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	
20	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₂ OH	
21	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₂ OH	

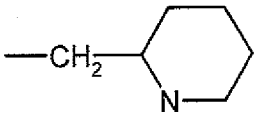
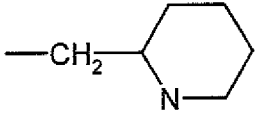
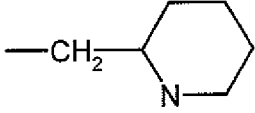
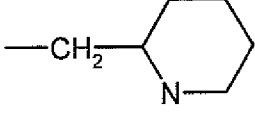
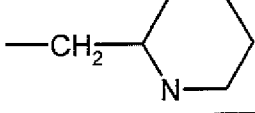
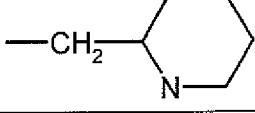
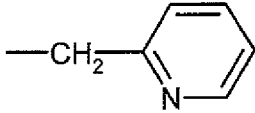
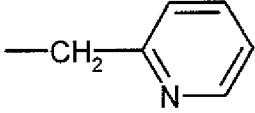
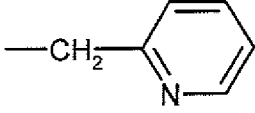
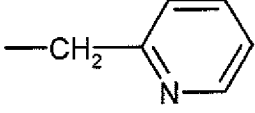
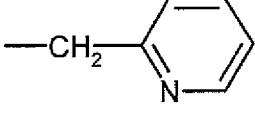
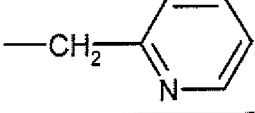
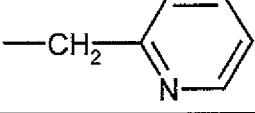
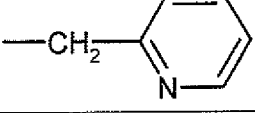
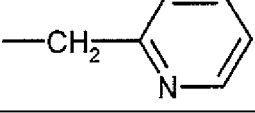
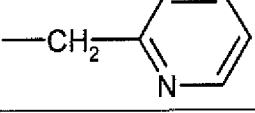
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
22	2	-CH ₂ OH	-CH ₃	
23	2	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
24	2	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	
25	2	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
26	1	-CH ₃	-CH ₃	
27	2	-CH ₃	-CH ₃	
28	3	-CH ₃	-CH ₃	
29	4	-CH ₃	-CH ₃	
30	1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	

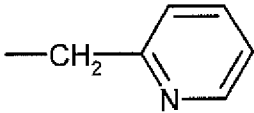
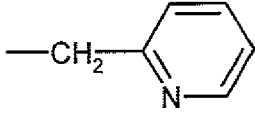
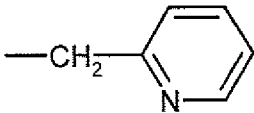
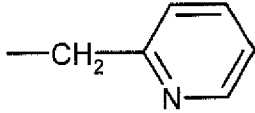
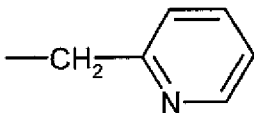
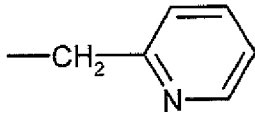
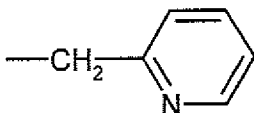
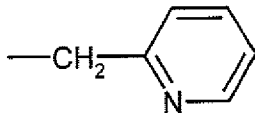
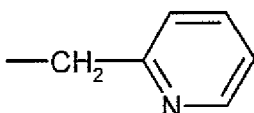
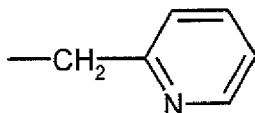
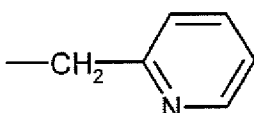
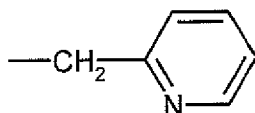
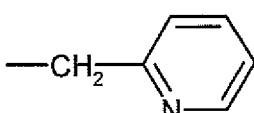
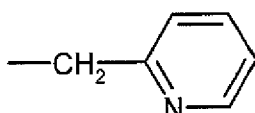
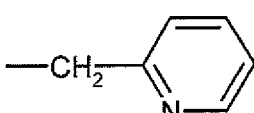
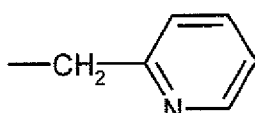
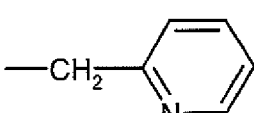
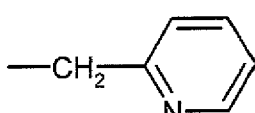
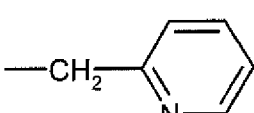
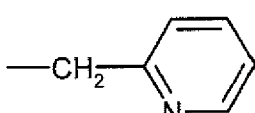
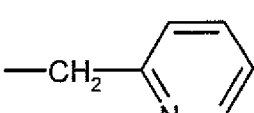
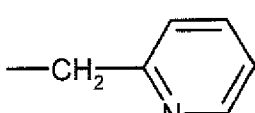
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
31	1	-CH ₃	-C ₃ H ₇	
32	1	-CH ₃	-C ₄ H ₉	
33	1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -	
34	1	-C ₃ H ₇ .	-C ₃ H ₇	
35	2	-C ₂ H ₅	-CH ₃	
36	2	-C ₃ H ₇ .	-CH ₃	
37	2	-C ₄ H ₉	-CH ₃	
38	1	-CH ₂ OH	-CH ₃	
39	1	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	

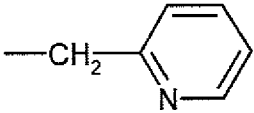
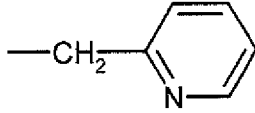
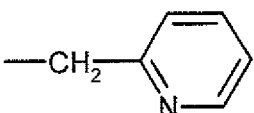
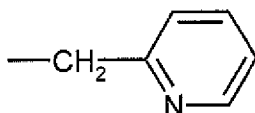
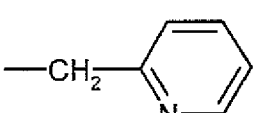
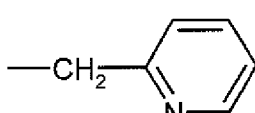
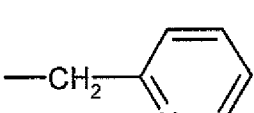
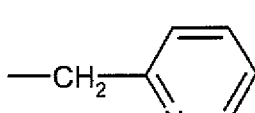
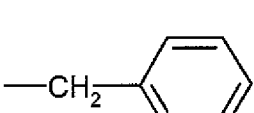
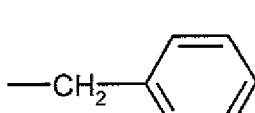
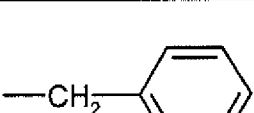
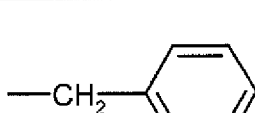
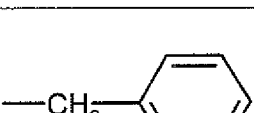
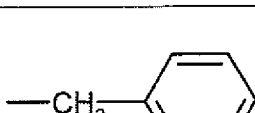
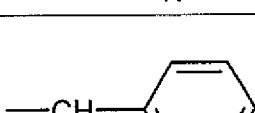
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
40	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	
41	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
42	1	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	
43	1	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	
44	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₂ OH	
45	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₂ OH	
46	2	-CH ₂ OH	-CH ₃	
47	2	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
48	2	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	

Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
49	2	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
50	3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
51	1	-CH ₃	-CH ₃	
52	2	-CH ₃	-CH ₃	
53	3	-CH ₃	-CH ₃	
54	4	-CH ₃	-CH ₃	
55	1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
56	1	-CH ₃	-C ₃ H ₇	
57	1	-CH ₃	-C ₄ H ₉	
58	1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅ -	

Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
59	1	-C ₃ H ₇ .	-C ₃ H ₇	
60	2	-C ₂ H ₅	-CH ₃	
61	2	-C ₃ H ₇ .	-CH ₃	
62	2	-C ₄ H ₉	-CH ₃	
63	1	-CH ₂ OH	-CH ₃	
64	1	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
65	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	
66	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
67	1	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	
68	1	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	
69	1	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₂ OH	

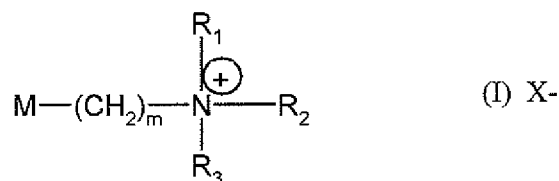
Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
70	1	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₂ OH	
71	2	-CH ₂ OH	-CH ₃	
72	2	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	
73	2	-C ₃ H ₆ OH	-CH ₃	
74	2	-C ₄ H ₈ OH	-CH ₃	
75	3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
76	1	-CH ₃		
77	2	-CH ₃		
78	3	-CH ₃		
79	4	-CH ₃		
80	1	-CH ₃		

Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
81	1	-CH ₃		
82	1	-CH ₃		
83	1	-C ₂ H ₅		
84	1	-C ₃ H ₇		
85	2	-C ₂ H ₅		
86	2	-C ₃ H ₇		
87	2	-C ₄ H ₉		
88	1	-CH ₂ OH		
89	1	-C ₂ H ₄ OH		
90	1	-C ₃ H ₆ OH		
91	1	-C ₄ H ₈ OH		

Bsp.	m	R ₁	R ₂	R ₃
92	1	-CH ₂ OH		
93	1	-C ₂ H ₄ OH		
94	1	-C ₃ H ₆ OH		
96	1	-C ₄ H ₈ OH		
96	2	-CH ₂ OH		
97	2	-C ₂ H ₄ OH		
98	2	-C ₃ H ₆ OH		
99	2	-C ₄ H ₈ OH		
100	3	-CH ₃	-C ₂ H ₅	

Patentansprüche

1. Mittel- oder starkbasische Chelataustauscher auf Basis wenigstens einer Mono-
vinylaromatischen Verbindung und/oder (Meth)acryl-Verbindung und wenigstens einer
polyvinylaromatischen Verbindung die als funktionelle Gruppe quartäre Stickstoffatome in
5 Strukturen der allgemeinen Formel (I) enthalten



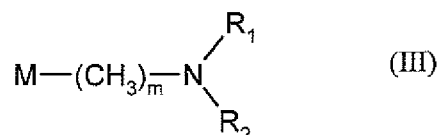
dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens einer der Reste R_1 bis R_3 für einen
gegebenenfalls substituierten Rest der Reihe Methylpyridin, Methylchinolin oder
Methylpiperidin steht und die jeweils verbleibenden Reste unabhängig voneinander für
10 einen Rest der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, oder Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl stehen, bevorzugt für einen
Rest der Reihe CH_3 , $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
stehen

m für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht,

M für die Polymermatrix steht und

15 X für ein Gegenion der Reihe Hydroxid OH^- , Halogenid, bevorzugt Cl^- , Br^- , oder
Sulfat SO_4^{2-} steht.

2. Chelataustauscher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese zusätzlich zur
funktionellen Gruppe gemäß der allgemeinen Formel (I) noch funktionelle Gruppen der
allgemeinen Formel (III)



20

enthalten, worin

R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander für einen Rest der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl oder
Hydroxy- C_1 - C_4 -alkyl stehen, bevorzugt für einen Rest der Reihe $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ oder $-\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$ stehen,

m für eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 steht und

M für die Polymermatrix steht.

3. Verfahren zur Herstellung der Chelataustauscher gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 5 a) Monomertröpfchen aus einem Gemisch wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und /oder einer (Meth)acrylverbindung, wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung, wenigstens einem Initiator oder einer Initiator-Kombination sowie gegebenenfalls einem Porogen zu einem vernetzten Perlpolymerisat umsetzt,
 - 10 b) das erhaltene Perlpolymerisat mit tertiären Aminogruppen funktionalisiert und
 - c) das funktionalisierte Perlpolymerisat mit Halogenmethylstickstoffheterocyclen zu Perlpolymerisaten mit mittel und/oder stark basischen anionenaustauschenden Gruppen, die Methylstickstoffheterocyclen enthalten, umsetzt.
4. Chelataustauscher gemäß der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine
15 monodisperse Teilchengrößenverteilung aufweisen.
5. Chelataustauscher gemäß der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine makroporöse Struktur aufweisen.
6. Chelataustauscher gemäß einem der Ansprüche 1, 2, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet;
20 dass als monovinylaromatische Verbindung Styrol und als polyvinylaromatische Verbindung Divinylbenzol eingesetzt wird.
7. Verwendung der Chelataustauscher gemäß der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 6 zur Adsorption von Metallen aus wässrigen Lösungen, organischen Flüssigkeiten oder Gasen.
8. Verwendung der Chelataustauscher gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als
25 Metalle Quecksilber, Eisen, Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, Mangan, Uran, Vanadium, Elemente der Platingruppe sowie Gold oder Silber isoliert werden.
9. Verwendung der Chelataustauscher gemäß der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Metallurgie, in der chemischen Industrie, der Elektronik-Industrie, der Abfall-, Entsorgungs-, Verwertungsindustrie oder der Galvano- oder
30 Oberflächentechnik eingesetzt werden.