

(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
1. November 2007 (01.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/122085 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 47/00 (2006.01) **B01J 41/14** (2006.01)
B01J 39/20 (2006.01) **B01D 15/36** (2006.01)

[DE/CH]; Gibelhalde 23, CH-9100 Herisau (CH). **SEUBERT, Andreas** [DE/DE]; Amselstrasse 44, 35043 Marburg (DE). **GRIMM, Andreas** [DE/DE]; Hachenburgstrasse 23, 95936 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/053320

(74) Anwälte: **HEPP, Dieter** usw.; Friedtalweg 5, CH-9500 Wil (CH).

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. April 2007 (04.04.2007)

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06112215.6 4. April 2006 (04.04.2006) EP

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **METROHM AG** [CH/CH]; Oberdorfstrasse 68, CH-9100 Herisau (CH).

(72) Erfinder; und

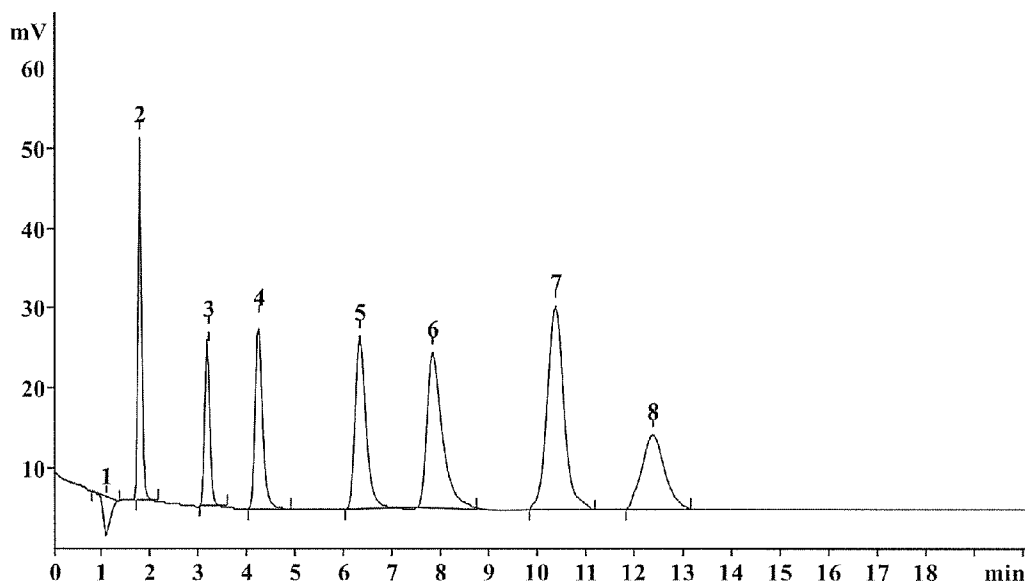
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **RASKOP, Michael**

(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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ION EXCHANGE MATERIAL, ION EXCHANGE COLUMN, AND PRODUCTION METHOD

(54) Bezeichnung: IONENAUSTAUSCHMATERIAL, IONENAUSTAUSCHSÄULE UND HERSTELLUNGSVERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates to ion exchange materials comprising a hydrophobic support resin with grafted side chains that have a surfactant-type structure and encompass ion exchange groups. The ion exchange material can be obtained by radically grafting the side chains with the aid of a radical starter containing at least one peroxide group. The surfactant-type structure and the specific radical starter make it possible to obtain a regiospecific and particularly regular arrangement of the side chains on the support resin while allowing for excellent and uniform hydration of the ion exchange groups, resulting especially in improved signal asymmetries for bromide and nitrate.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/122085 A2



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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Ionenaustauschmaterialien, umfassend ein hydrophobes Trägerharz mit aufgepfropften Seitenketten, wobei die Seitenketten eine tensidartige Struktur aufweisen und Ionenaustauschgruppen umfassen, und das Ionenaustauschmaterial erhältlich ist durch radikalische Pfropfung der Seitenketten unter Verwendung eines wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltenden Radikalstarters. Durch die tensidartige Struktur und den spezifischen Radikalstarter wird eine regiospezifische und besonders gleichmässige Anordnung der Seitenketten auf dem Trägerharz erzielt, die zudem eine hervorragende und einheitliche Hydratation der Ionenaustauschgruppen ermöglicht. Dies zeigt sich insbesondere in verbesserten Signalasymmetrien für Bromid und Nitrat.

Ionenaustauschmaterial, Ionenaustauschsäule und Herstellungsverfahren

Die Erfindung betrifft das Gebiet der insbesondere partikelförmigen Ionenaustauschmaterialien sowie deren Herstellung.

Ionenaustauschmaterialien können auf einem Trägerharz aufgebaut werden, welches mit negativ geladenen Gruppen (sog. Kationenaustauschgruppen) oder auch positiv geladenen Gruppen (sog. Anionenaustauschgruppen) funktionalisiert ist. Die Funktionalisierung eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymerharzes mit Sulfonatgruppen erfolgt bspw. in gängiger Praxis durch Behandlung mit SO_3 . Auf diese funktionalisierten Trägerharzpartikel werden Ionenaustauschmaterialien über ionische Wechselwirkungen fixiert, welche über Ladungen verfügen, die der Funktionalisierung der Trägerharzpartikel entgegengesetzt sind. So sind im Stand der Technik bspw. Anionenaustauschmaterialien bekannt, welche auf mit (negativ geladenen) Sulfonatgruppen modifizierten Trägerharzpartikeln aufgebaut sind, auf welchen Anionenaustauschmaterialien mit (positiv geladenen) Anionenaustauschgruppen über ionische Wechselwirkung fixiert sind.

Bekannt sind weiter die oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauschmaterialien. Diese sind erhältlich durch Präfunktionalisierung des Trägerharzes, wobei die Präfunktion anschliessend in die eigentliche Ionenaustauschfunktion umgewandelt wird.

Die Herstellung der Ionenaustauschmaterialien erfolgt derzeit mit hochreaktiven Reagenzien in konzentrierten Suspensionen. Die solchermaßen erhältlichen Ionenaustauschmaterialien zeigen zu meist eine hohe Signalasymmetrie für z.B. leicht polarisierbare Anionen, die nachteilig ist und nur unzureichend erklärt werden kann.

Aus WO 02/18464 sind Ionenaustauschmaterialien bekannt, welche durch Aufpfropfung eines eine Ionentauscherfunktion enthaltenden Moleküls auf ein Divinylbenzol-Trägerharz unter Verwendung des Radikalstarters 2,2'-Azo-di(isobutyronitril), AIBN, erhalten werden. Mit dem dort beschriebenen Verfahren wird ein Ionenaustauschmaterial erhalten, welches eine extrem hohe Kapazität (daher inakzeptabel lange Retentionszeiten) aufweist, bei gleichzeitig nur geringer theoretischer Bodenzahl.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, die Nachteile des bekannten zu vermeiden, insbesondere also die Bereitstellung von verbesserten Ionenaustauschmaterialien mit insbesondere partikelförmigen Kunstharz-Trägermaterialien zu ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Ionenaustauschmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Ionenaustauschmaterials gemäss den unabhängigen Patentansprüchen.

Ein Ionenaustauschmaterial gemäss der Erfindung umfasst ein hydrophobes Trägerharz mit aufgepfropften Seitenketten, welche Seitenketten insbesondere hydrophile Ionenaustauschgruppen umfassen, und wobei die Seitenketten eine tensidartige Struktur aufweisen.

Eine tensidartige Struktur umfasst mindestens eine hydrophile und eine hydrophobe funktionelle Gruppe. Hydrophiler und hydrophober Teil müssen hierbei derart aufeinander abgestimmt sein, dass eine Ausrichtung an der Grenzfläche zwischen wässriger Phase und der anderen (festen, flüssigen oder gasförmigen) Phase (hier: dem hydrophoben Trägerharz) ermöglicht ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die tensidartige Struktur der Seitenketten eine Regioselektivität und Belegungsdichte bei der Verankerung dieser Seitenketten auf dem Trägerharz erreicht werden kann, die herkömmlichen Ionenaustauschmaterialien überlegen ist. Es zeigt sich, dass die tensidartige Struktur eine Ausrichtung der Seitenketten vor der Aufpfropfung ermöglicht, die sehr homogen ist. Das hydrophobe Trägerharz (wie bspw. Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerisate) wird von dem tensidartigen Reagenz benetzt, jedoch nicht in dichtester Packung. Die tensidartigen Moleküle sind bestrebt, sich so weit voneinander zu entfernen, bis die elektrostatische Abstossung der gleich geladenen Moleküle an Wirkung verliert. Dies führt zu einer sehr regelmässigen Verteilung der tensidartigen Moleküle auf dem Trägermaterial. Zudem zeigt sich, dass die tensidartigen Moleküle kaum in die Porenstruktur des Trägermaterials eindringen und dort verankern. Sowohl durch die Nichtnutzung der Poren, als auch dadurch, dass die Seitenketten nicht in dichtester Packung arrangiert sind, ist zudem eine gleichmässige und recht vollständige Hydratation der Ionenaustauschgruppen ermöglicht, die sich insbesondere auch in einer niedrigeren Signalasymmetrie äussert.

Pfropfpolymerisation bietet gegenüber anderen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zum Bereitstellen von bspw. Sulfonat-Gruppen auf einem Trägerharz durch Reaktion mit SO_3 den grossen Vorteil der leichten Kontrollierbarkeit der durch den Belegungsgrad resultierenden Ionenaustauschkapazität. Bei der Pfropfpolymerisation werden vorzugsweise Monomere an vorgefertigte Polymere anpolymerisiert; die Monomere weisen hierbei bereits die gewünschte Ionenaustauschfunktionalität auf, bspw. eine Sulfonatgruppe (bzw. ein Sulfonsäuresalz), so dass keine nachfolgende Umwandlung nach der Pfropfung mehr notwendig ist. Durch die Pfropfung wird eine gegenüber konventionellen Verfah-

ren zur Einführung von Ionenaustauschgruppen unterschiedliche sterische Umgebung der Austauschgruppe erzeugt, die zudem noch in weitem Bereich durch gezielte Auswahl des Pfropfungsreagenzes insbesondere im hydrophoben Teil (Struktur, Kettenlänge etc.) variiert werden kann.

Das Ionenaustauschmaterial gemäss der Erfindung ist erhältlich durch radikalische Pfropfung der Seitenketten unter Verwendung eines wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltenden Radikalstarters, ganz besonders bevorzugt eines Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) basierten Radikalstarters. Gegenüber den aus WO 02/18464 bekannten, unter Verwendung von AIBN herstellbaren Ionenaustauschmaterialien werden gemäss der Erfindung Ionenaustauschmaterialien erhalten, welche bei ausreichender Kapazität (also auch tolerabler Retentionszeit) eine deutlich erhöhte Bodenzahl aufweisen. Geeignete Vertreter der Peroxidgruppen-haltigen Radikalstarter sind bspw. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sowie die organischen Peroxide Dibenzoylperoxid und Di-*t*-butylperoxid. Als anorganische Peroxide sind insbesondere Peroxoschwefelsäure (H_2SO_5), Peroxosulfat (SO_5^{2-}) basierte Radikalstarter wie bspw. $(NH_4)_2SO_5$, Na_2SO_5 sowie K_2SO_5 geeignet, ebenso wie Peroxodischwefelsäure ($H_2S_2O_8$), Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) basierte Radikalstarter wie bspw. $(NH_4)_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_8$ sowie, ganz besonders bevorzugt, $K_2S_2O_8$.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen umfasst oder besteht das Trägerharz aus Polymeren, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren; Divinylbenzol-Ethylvinylbenzol-Copolymeren; Divinylbenzol-Acrylsäure-Copolymeren; Polyacrylaten und/oder Polymethacrylaten; Amin-Epichlorhydrin-Copolymeren; Pfropfpolymeren von Styrol auf Polyethylen und/oder Polypropylen; Poly(2-chlormethyl-1,3-butadien); Poly(vinylaromaten)-Harzen insbesondere auf der Basis von Styrol, alpha-Methylstyrol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol, Vinyl-

toluol, Vinylnaphtalin, Vinylpyridin; Aminoplasten; Cellulosen; Polyvinylalkoholen, Phenol-Formaldehyd-Harzen.

Besonders bevorzugt sind Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und Di-
5 vinylbenzol-Ethylvinylbenzol-Copolymeren; hierbei kann der Divi-
nylbenzolgehalt und damit der Vernetzungsgrad des Trägerharzes
in weitem Bereich variiert werden. Derartige Trägerharze und de-
ren Herstellung sind dem Fachmann bekannt, bspw. aus US
5,324,752 und EP 883 574; die Beschreibung dieser Dokumente hin-
10 sichtlich der Trägerharze wird hiermit durch Bezugnahme in die
Offenbarung eingeschlossen.

Vorzugsweise weist die Seitenkette einen hydrophoben Teil mit
einer aromatischen Struktureinheit auf. Das Verhältnis der in
15 den hydrophoben Teilen der Seitenketten vorhandenen aromatischen
Struktureinheiten zu der Anzahl der hydrophilen Bereiche, insbe-
sondere zu der Anzahl der Ionenaustauschgruppen in den hydrophi-
len Bereichen ist vorzugsweise ≥ 1 , insbesondere ≥ 2 , ≥ 3 oder \geq
4. Unter einem hydrophilen Bereich wird bei einer einzigen Io-
20 nenaustauschgruppe je Seitenkette eben diese Ionenaustauschgrup-
pe verstanden. Jedoch können auch eine Mehrzahl von Ionenaus-
tauschgruppen in diesem hydrophilen Bereich vorhanden sein. Ge-
nerell können selbstverständlich auch mehrere Verankerungsstel-
len auf dem Trägerharz je Seitenkette vorgesehen sein. Weiter
25 vorzugsweise umfasst die Seitenkette eine aromatische Struktur-
einheit, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ben-
zylderivaten, Naphtylderivaten, Biphenylderivaten.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen weist die Seitenkette
30 einen hydrophoben Teil mit einer insbesondere aliphatischen Koh-
lenstoffkette von ≥ 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von ≥ 8
Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von ≥ 10 Kohlen-
stoffatomen auf. Diese aliphatische Kohlenstoffkette kann insbe-

sondere zusätzlich zu aromatischen Struktureinheiten in der Seitenkette vorgesehen sein, oder auch insbesondere bei Kettenlängen von ≥ 10 Kohlenstoffatomen alleine den hydrophoben Teil der Seitenkette bilden.

5

Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Trägerharz aus einem Polymer gebildet, welches seitenständige, ungesättigte Gruppen, insbesondere Vinylgruppen aufweist. Derartige ungesättigte Gruppen sind bevorzugte Pfropfungssubstrate für die Seitenketten mit den Ionenaustauschgruppen.

10

Die aufgepfropften Seitenketten können hierbei selbst Polymere sein. So kann bspw. ein Block(co)polymer mit einer Vinylfunktion, mit einer oder mehreren Ionenaustauschgruppen und einem oder mehreren hydrophoben Bereichen verwendet werden. Alternativ kann auch mit vinylgruppenhaltigen, tensidartigen Monomeren, die eine Ionenaustauschgruppe aufweisen, eine polymere Seitenkette erzeugt werden.

15

Weiter bevorzugt ist das Trägerharz partikelförmig, bei mittleren Partikeldurchmessern im Bereich von 2 bis 100 μm , vorzugsweise 3 bis 25 μm , besonders bevorzugt 4 bis 10 μm .

20

Es hat sich gezeigt, dass mit Anionenaustauschmaterialien gemäss der Erfindung ohne weiteres eine Signalasymmetrie A_s für Bromid und Nitrat von ≤ 2 erreicht werden kann und/oder die Elution von Fluorid nicht mit dem Totvolumen erfolgt, unter den folgenden Bedingungen: 0.5-12.5 mol L^{-1} Natriumcarbonat / Natriumhydrogencarbonat (insbesondere 1.7 mM Na_2CO_3 / 1.7 mM NaHCO_3 , 3.0-7.5 mM Na_2CO_3 , bis 10.0 mM Na_2CO_3), Flussrate 0.1-2.5 ml min^{-1} , Temperatur 293-353 K (insbesondere 293-313 K, vorzugsweise 303 K), Säulendimensionen 50-250 mm Länge, 2.0-4.0 mm Innendurchmesser, keinerlei Eluentzusätze.

25

30

Bei einer Kapazität von ca. 150 - 200 μ equiv/g wird typischerweise eine Trennleistung im Bereich von etwa 25'000 bis etwa 50'000 theoretischen Böden pro Meter erzielt (Eluent: 7,5 mmol/l Na₂CO₃; Flussrate: 1 ml/min; 20°C; Analyten: 10 mg/ml Fluorid, 20 mg/ml Chlorid, 5 mg/ml Nitrit, 5 mg/ml Phosphat, 40 mg/ml Bromid, 20 mg/ml Sulfat, 10 mg/ml Nitrat).

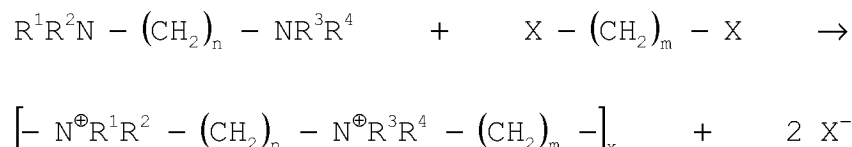
Als Ionenaustauschmaterialien sind auch Polymere mit geladenen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette bekannt, so z.B. die sog. Ionene. Unter dem Begriff Ionene werden hier und im folgenden Polymere verstanden, welche quartäre Ammoniumgruppen in der Hauptkette aufweisen. Es wurde im Stand der Technik versucht, derartige Ionene über ionische Wechselwirkungen auf Trägermaterialien aufzubringen, um sie für die Säulenchromatographie verfügbar zu machen. Dies ist bislang jedoch mit ausreichender Effizienz und Stabilität lediglich bei Silica-basierten Trägermaterialien gelungen (siehe hierzu Pirogov et al., *Journal of Chromatography A*, 850 (1999) 53-63; Pirogov et al., *Journal of Chromatography A*, 884 (2000) 31-39; Pirogov et al., *Journal of Chromatography A*, 916 (2001) 51-59; Krokhin et al., *Journal of Analytical Chemistry*, 57 Vol. 10 (2002) 920-927). Unter einem effizienten Ionenaustauschmaterial kann ein solches verstanden werden, welches über ≥ 2.000 theoretische Böden pro Säulenmeter verfügt, vorzugsweise von ≥ 5.000 , ganz besonders bevorzugt von ≥ 10.000 (bei Anionentauschern: mit isokratischer Elution mit 1 mmol/L Na₂CO₃ / 3 mmol/L NaHCO₃ von organischen und anorganischen Anionen wie z.B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat).

Aufgrund der sehr vorteilhaften Eigenschaften von Kunstharz-Trägermaterialien (wie bspw. Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymerisate) in der Ionenchromatographie, z.B. deren mechani-

sche und chemische Stabilität, wäre es wünschenswert, die vorstehend beschriebenen Polymere mit geladenen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette oder Seitenketten, insbesondere die Ionene, auf derartigen Kunstharz-Trägermaterialien reproduzierbar und mit ausreichender resultierender Ionenaustauscheffizienz über ionische Wechselwirkung fixieren zu können.

Ein Ionenaustauschmaterial gemäss diesem Aspekt der Erfindung umfasst ein Trägerharz mit Kationenaustauschgruppen, und an diesem Trägerharz mittels ionischer Wechselwirkungen fixiertes Anionenaustauschmaterial, wobei das Anionenaustauschmaterial ein Polymer mit kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette ist. Besonders bevorzugt sind die kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette des Anionenaustauschmaterials ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen, Phosphoniumgruppen, Arsoniumgruppen und Mischungen hiervon.

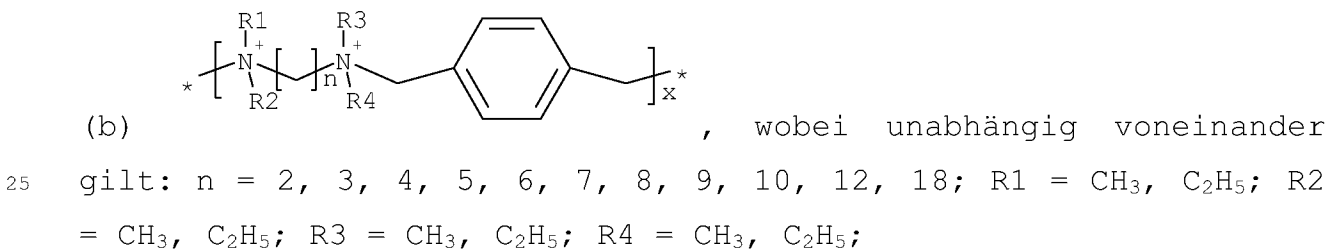
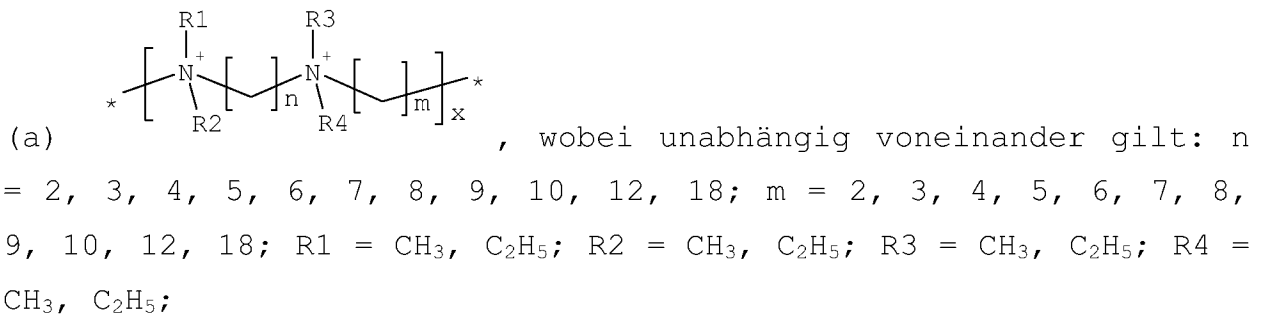
In besonders bevorzugten Ausführungsformen umfassen die kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette des Anionenaustauschmaterials quartäre Ammoniumgruppen. Derartige Polymere mit quartären Ammoniumgruppen als Bestandteil der Hauptkette werden in der Literatur häufig als Ionene bezeichnet. Ionene sind bspw. über mehrfache Menshutkin-Reaktion (N-Alkylierung) zugänglich, gemäss folgendem Reaktionsschema:

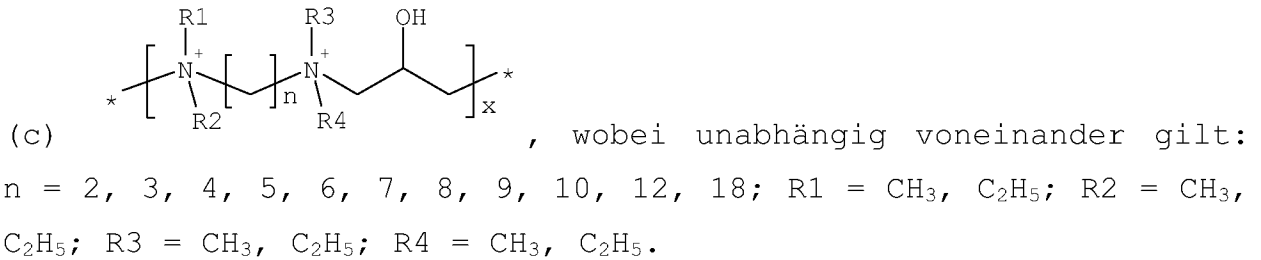


Hierbei bedeuten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 jeweils beliebige organische Reste, wobei insbesondere kurz-kettige, unverzweigte Alkylgruppen wie CH_3 und C_2H_5 bevorzugt sind; X bedeutet eine Abgangsgruppe,

vorzugsweise ein Halogen. Besonders bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴ sämtlich CH₃-Gruppen. Durch Variation der (CH₂)_n bzw. (CH₂)_m-Ketten der Reaktanten können entsprechend modifizierte oder funktionalisierte Ionene erhalten werden. Vorzugsweise wird die Anzahl x der Wiederholungseinheiten während der Polymerisation derart kontrolliert sowie die Kettenlängen n und m der Reaktanten vorzugsweise derart gewählt, dass Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 100.000 g/mol resultieren, vorzugsweise von etwa 5.000 bis etwa 75.000 g/mol, besonders bevorzugt von etwa 8.000 bis etwa 30.000 g/mol. Polymere dieses Molekulargewichtsbereichs haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen hinsichtlich der Effizienz und Stabilität der erhaltenen Ionenaustauschmaterialien.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Anionenaustauschmaterial Wiederholungseinheiten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus:





5 Als besonders vorteilhaft haben sich erwiesen: 2-6 Ionen (Struktur (a) mit $n = 2$; $m = 6$; $R1 = R2 = R3 = R4 = CH_3$), vorzugsweise eines mittleren Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 100.000 g/mol, vorzugsweise von etwa 5.000 bis etwa 75.000 g/mol, besonders bevorzugt von etwa 8.000 bis etwa 30.000 g/mol; 6-6 Ionen
 10 (Struktur (a) mit $n = m = 6$; $R1 = R2 = R3 = R4 = CH_3$), vorzugsweise eines mittleren Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 100.000 g/mol, vorzugsweise von etwa 5.000 bis etwa 75.000 g/mol, besonders bevorzugt von etwa 8.000 bis etwa 30.000 g/mol; 10-6 Ionen (Struktur (a) mit $n = 10$; $m = 6$; $R1 = R2 = R3 = R4 =$
 15 CH_3), vorzugsweise eines mittleren Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 100.000 g/mol, vorzugsweise von etwa 5.000 bis etwa 75.000 g/mol, besonders bevorzugt von etwa 8.000 bis etwa 30.000 g/mol; sowie ein gemischtes, aliphatisch-aromatisches Ionen der Struktur (b) mit $n = 6$ und $R1 = R2 = R3 = R4 = CH_3$, vor-
 20 zugsweise eines mittleren Molekulargewicht von etwa 2.000 bis etwa 100.000 g/mol, vorzugsweise von etwa 5.000 bis etwa 75.000 g/mol, besonders bevorzugt von etwa 8.000 bis etwa 30.000 g/mol. Die Synthese aller vorstehend genannten Ionene ist dem Fachmann geläufig.

25 Vorstehend genannte Trägerharze können wiederum auch für diesen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist das Trägerharz partikelförmig, bei mittleren Partikeldurchmessern im Bereich von 2 bis 100 μm , vorzugsweise 3 bis 50 μm , besonders bevorzugt 4 bis 25 μm .

30

Gemäss weiteren bevorzugten Ausführungsformen umfasst das Trägerharz Kationenaustauschgruppen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen, Chelatbildnern, und Mischungen hiervon. Ganz besonders bevorzugt umfasst das Trägerharz Sulfonatgruppen.

Gemäss einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform wird die Kationenaustauschkapazität des Trägerharzes durch die vorstehend genannten Kationenaustauschgruppen auf 1 - 250 $\mu\text{Equiv/g}$ eingestellt, vorzugsweise 3 - 70 $\mu\text{Equiv/g}$, besonders bevorzugt 5 - 50 $\mu\text{Equiv/g}$. Die Kationenaustauschkapazität des Trägerharzes ist von grosser Bedeutung für die Möglichkeit, das Anionenaustauschmaterial hierauf fixieren zu können: Bei zu geringer Kationenaustauschkapazität kann das (gegensätzliche geladene) Anionenaustauschmaterial nicht fixiert werden, wohingegen bei zu hoher Kationenaustauschkapazität das Anionenaustauschmaterial zwar fixiert werden kann, die Ladungen des Anionenaustauschmaterials jedoch (über)kompensiert werden und somit keine Anionenaustauschwirkung mehr resultiert. Die Kationenaustauschkapazität muss daher sorgfältig kontrolliert werden, und vorzugsweise auch noch auf das jeweils zu verwendende polymere Anionenaustauschmaterial mit kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette abgestimmt werden. Mit Verfahren zur Sulfonierung bspw. mit SO_3 gelingt eine solche Kontrolle der Kationen-austauschkapazität nur schwer. Die Herstellung von Ionenaustauschmaterialien gemäss der Erfindung gelingt jedoch einfach und hervorragend reproduzierbar mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ionenaustauschmaterials, umfassend die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines hydrophoben Trägerharzes;

(b) Radikalische Aufpfropfung eines Pfropfungsreagenzes mit ten-
sidartiger Struktur auf das Trägerharz, wobei das Pfrop-
fungsreagenz wenigstens eine insbesondere hydrophile Ionen-
austauschgruppe umfasst, und wobei als Radikalstarter ein
5 wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltender Radikalstarter
verwendet wird, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe be-
stehend aus Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid und Di-*t*-
butylperoxid, Peroxoschwefelsäure, Peroxosulfat-basierten
Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$, Na_2SO_5 sowie K_2SO_5 ,
10 Peroxodischwefelsäure, Peroxodisulfat-basierten Radikalstar-
tern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie, ganz besonders
bevorzugt, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Die Pfropfungsreaktion als solche ist dem Fachmann geläufig; der
15 Radikalstarter wird in fachüblichen Mengen zugesetzt. Es hat
sich gezeigt, dass es besonders vorteilhaft ist, wenn das Pfrop-
fungsreagenz vor der Aufpfropfung auf das Trägerharz aufgerei-
nigt wird. Die Pfropfungsreagenzien können bspw. durch nukle-
ophile Substitution von Vinylbenzylhalogenid, insbesondere -
20 chlorid mit einem Amin erhalten werden. Das Vinylbenzylchlorid
wird hierbei bevorzugt in mit einem Inhibitor stabilisierter
Form eingesetzt (sowohl aus Preisgründen als auch zur Unterdrü-
ckung unerwünschter Autopolymerisation). Der Inhibitor, sowie
Lösungsmittel und Nebenprodukte können jedoch die Pfropfungsre-
25 aktion in Schritt (b) nachteilig beeinflussen. So hat sich ge-
zeigt, dass eine besonders gleichmässige Belegungsdichte des
Trägerharzes - und somit gleichmässige Hydratation der Ionenaus-
tauschgruppen - erzielt wird, wenn das Pfropfungsreagenz vor der
Aufpfropfung aufgereinigt wird. In den meisten Fällen kann dies
30 bspw. durch Ausfällung mit Aceton und anschliessendem Waschen
mit organischen Lösungsmitteln erfolgen.

Wie vorne beschrieben ist es bevorzugt, dass das Pfropfungsreagenz einen hydrophoben Teil mit einer aromatischen Struktureinheit aufweist. Stattdessen oder zusätzlich kann das Pfropfungsreagenz einen hydrophoben Teil mit einer insbesondere aliphatischen Kohlenstoffkette von ≥ 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von ≥ 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von ≥ 10 Kohlenstoffatomen aufweisen.

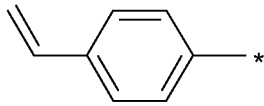
Als Trägerharze sind insbesondere die Polymere geeignet, welche vorne genannt sind, und welche insbesondere seitenständige, ungesättigte Gruppen, insbesondere Vinylgruppen aufweist.

Die Pfropfungsreaktion kann als Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation (Aufpfropfung einer polymeren Seitenkette) oder als Pfropf-(Co-)Polymerisation (Polymerbildung der Seitenkette aus Monomeren) durchgeführt werden.

Weiter ist es bevorzugt, dass das Pfropfungsreagenz eine Vinylfunktion, insbesondere eine Struktureinheit umfasst, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vinylbenzylderivaten (insbesondere eines Salzes, vorzugsweise des Natriumsalzes einer Vinyl-Benzolsulfonsäure, insbesondere von 4-Vinyl-Benzolsulfonsäure); kondensierten Vinylaromaten, insbesondere Vinylnaphtylderivaten; nicht-kondensierten Vinylpolyaromaten, insbesondere Vinyl-Biphenylderivaten. Weiter sind Pfropfungsreagenzien bevorzugt, die quartäre Ammoniumgruppen als Ionen austauschungsgruppe tragen; besonders bevorzugt sind solche mit einer Diethanol-methylammoniumgruppe.

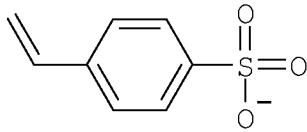
Das Pfropfungsreagenz ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(a) Vinylbenzylderivaten gemäss der allgemeinen Formel

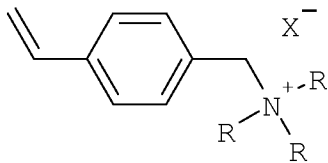


, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen insbesondere aliphatischen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

insbesondere

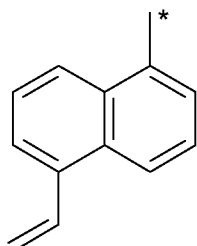


5 M^+ , wobei M^+ ein Alkalikation bedeutet, vorzugsweise Na^+ ; und/oder



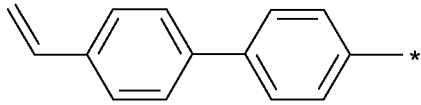
10 , wobei X^- ein Halogenid bedeutet, vorzugsweise Cl^- , und wobei (R) jeweils unabhängig voneinander eine vorzugsweise zumindest teilweise aliphatische Seitenkette bedeutet, insbesondere $-CH_2-R'$ (mit $R' = H$ oder ein beliebiger aliphatischer und/oder aromatischer Rest), vorzugsweise $-CH_3$, $-(CH_2)_nCH_3$ (mit $n = 1$ bis 7), $-CH_2(CH_2)_nOH$ (mit $n = 0$ bis 7), $-CH_2=CH_2$, $-(CH_2)_n$ -Aromat (mit $n = 1$ bis 7);

15 (b) Kondensierte Vinylaromaten insbesondere gemäss der allgemeinen Formel



, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

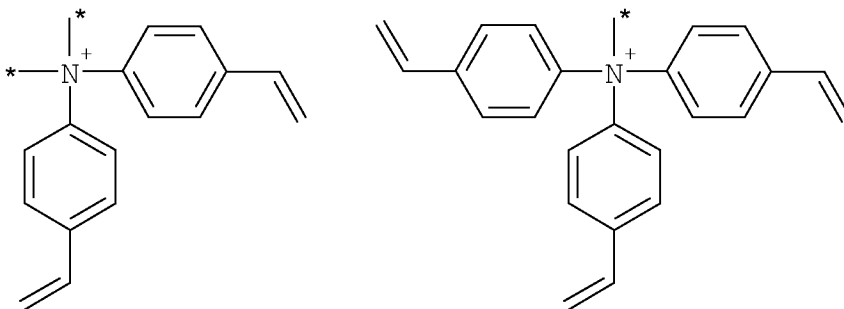
- (c) Nicht-kondensierte Bi- oder Polyaromaten mit wenigstens einer Vinylfunktion und mit mindestens einer Ionenaustauschgruppe, insbesondere gemäss der allgemeinen Formel



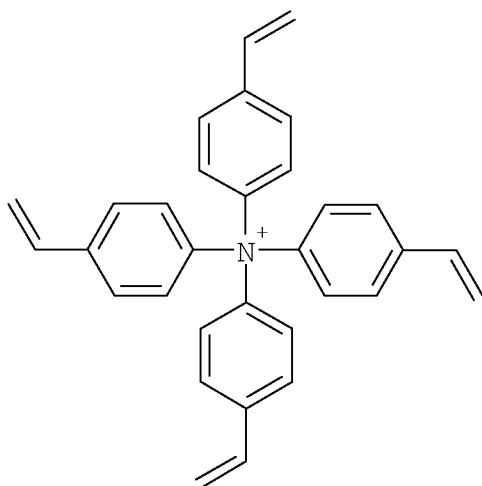
, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

- (d) Di- oder Polyvinylverbindungen, insbesondere Di- oder Polyvinylaromaten, jeweils verbrückt mit einer quartären Aminfunktion,

insbesondere gemäss den allgemeinen Formeln

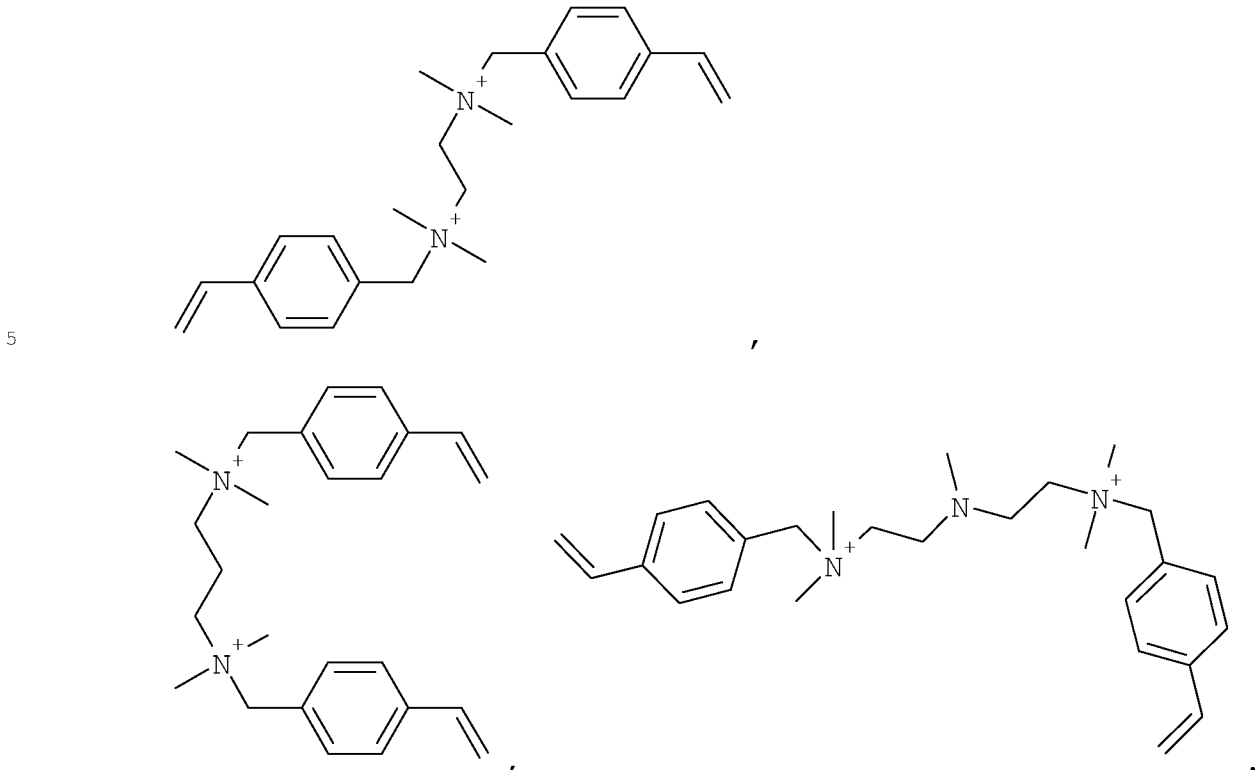


, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet; oder



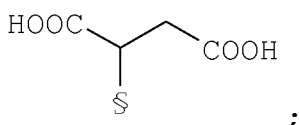
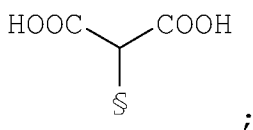
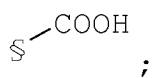
;

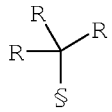
(e) Di- oder Polyvinylverbindungen, insbesondere Di- oder Polyvinylaromaten, jeweils verbrückt über mehr als eine quartäre Aminfunktion, insbesondere gemäss den allgemeinen Formeln



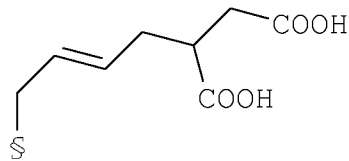
Bevorzugte Pfropfungsreagenzien ((§) bedeutet hierbei jeweils einen vinylgruppenhaltigen organischen Rest, vorzugsweise die Vinylgruppe selbst) sind insbesondere:

10

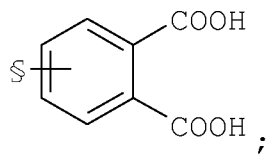




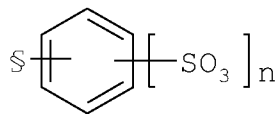
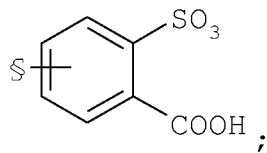
, wobei R jeweils unabhängig voneinander einen organischen Rest bedeutet, insbesondere mit R = H, CH₂CH₃, CH₃, COOH, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



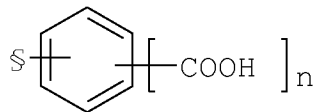
;



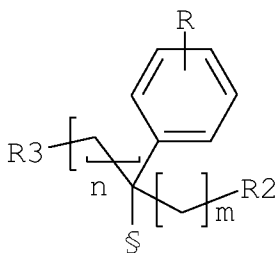
5



, mit n = 1-3;

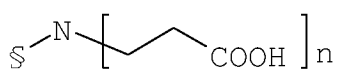


, mit n = 1-3;

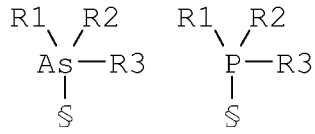


, jeweils unabhängig voneinander mit R = SO₃,

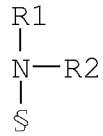
10 COOH, und R₂, R₃ = H, CH₂CH₃, CH₃, COOH, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl, und n, m = 2-16;



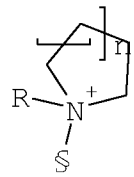
, mit n = 1-3;



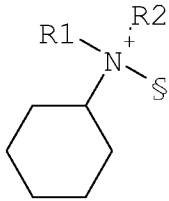
, jeweils unabhängig voneinander mit R1, R2, R3 = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



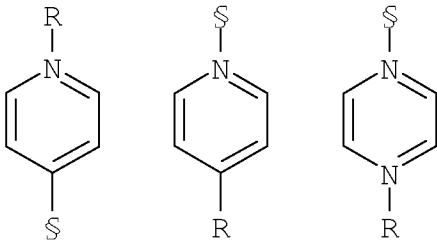
5 , jeweils unabhängig voneinander mit R, R1, R2 = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



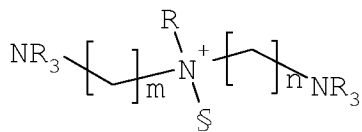
, mit R = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl, und n = 1-5;



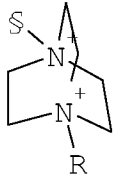
, jeweils unabhängig voneinander mit R1, R2 = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



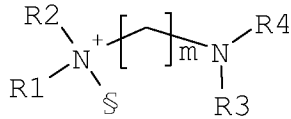
10 , , , , jeweils unabhängig voneinander mit R, R1, R2 = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



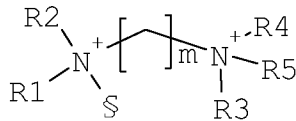
15 , jeweils unabhängig voneinander mit SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl, und jeweils unabhängig voneinander n, m = 1-17;



, mit R = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl;



, jeweils unabhängig voneinander mit R1, R2, R3, R4= SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl, und m = 1-17;



, jeweils unabhängig voneinander mit R1, R2, R3, R4, R5 = SO₃, COOH, H, CH₂CH₃, CH₃, CH₂COOH, CH₂CH₃COOH, Vinyl, Hexyl, Phenyl, und m = 1-17.

Bevorzugt sind ferner tensidartige Pflöpfungsreagenzien enthaltend Pyrolidin-, Piperidin-, Morpholin-, Pyrol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Triazin-, Pyridon-, Chinolin-, Purin-, Indol-, Oxazol-, Thiazol-, Imidazol-Ringsysteme sowie Kombinationen solcher Ringsysteme.

Unter einem Ionenaustauscher wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere nicht verstanden: 2-Hydroxyethylmethacrylat; N-Vinylpyrrolidon; N-Vinylcaprolactam.

Unter dem Aspekt der ionischen Fixierung von Ionen auf einem Trägerharz umfasst das Verfahren die Schritte:

- (a) Funktionalisieren eines hydrophoben Trägerharzes mit Kationen-austauschgruppen mittels Pflöpfpolymerisation;
- (b) Fixieren eines polymeren Anionenaustauschmaterials mit kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette auf dem Trägerharz über ionische Wechselwirkungen.

Besonders bevorzugt umfassen die kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette des Anionenaustauschmaterials quartäre Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen, Phosphoniumgruppen, Arsoniumgruppen und ggf. Mischungen hiervon.

Weiter bevorzugt ist, dass das Trägerharz mit wenigstens einem Pfropfungsreagenz funktionalisiert wird, welches wenigstens eine Vinylgruppe enthält, und welches weiter eine Funktionalität enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen, Chelatbildnern, und Mischungen hiervon.

Die Pfropfpolymerisation wird vorzugsweise derart kontrolliert, dass eine Ionenaustauschkapazität, insbesondere eine Kationenaustauschkapazität des funktionalisierten Trägerharzes von 1-250 $\mu\text{Equiv/g}$ erreicht wird.

In weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsformen wird das Trägerharz mit wenigstens einem Pfropfungsreagenz funktionalisiert, welches wenigstens eine Vinylgruppe enthält, und welches weiter eine Funktionalität enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen, Chelatbildnern, und Mischungen hiervon.

Es hat sich für die anschliessende Möglichkeit der Fixierung des Ionens über ionische Wechselwirkungen als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Pfropfpolymerisation derart kontrolliert wird, dass eine Kationen-austauschkapazität des funktionalisierten Trägerharzes von 1 - 150 $\mu\text{Equiv/g}$ erreicht wird, vorzugsweise 3 - 70 $\mu\text{Equiv/g}$, besonders bevorzugt 5 - 50 $\mu\text{Equiv/g}$. Bei derartigen Kationenaustauschkapazitäten stehen ausreichend La-

dungen zur Fixierung der Ionene zur Verfügung, die Ladungen der Ionene werden jedoch nicht (über)kompensiert.

Die Erfindung wird nachfolgend zum besseren Verständnis anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen zu beschränken ist. Es zeigen:

- 10 Figur 1 Elutionsprofil eines erfindungsgemässen Anionentauschermaterials;
- Figur 2 Elutionsprofil des kommerziellen Anionentauschers A SUPP 10-100, Metrohm AG; im Vergleich zu Fig. 1;
- 15 Figur 3 Elutionsprofil eines erfindungsgemässen Anionenaustauschermaterials (Radikalstarter: K2S2O8);
- Figur 4 Elutionsprofil eines Anionentauschermaterials unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter;
- 20 Figur 5 Illustration der Fixierung von Ionenen auf Trägerharzen;
- Figur 6 Nettoretention verschiedener Anionen in Abhängigkeit von der Menge des auf dem Trägerharz fixierten Ionens (am Beispiel von 6-6-Ionen auf PS/DVB, sulfonatfunktionalisiert mittels Pfropfpolymerisation);
- 25 Figur 7 Langzeitstabilität einer erfindungsgemässen Ionenaustauschersäule (am Beispiel von 6-6-Ionen auf PS/DVBB, sulfonatfunktionalisiert mittels Pfropfpolymerisation und einer Kationentauschkapazität von 20 μ Equiv/g).
- 30

Synthese von N-Divinylbenzyl-N,N-Diethanolmethylammoniumchlorid
(FSDEMA)

In einem trockenen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und
5 Schutzgasanschluss werden 5,00 ml (0,035 mol) stabilisiertes Vi-
nylbenzylchlorid in 15,0 ml Dichlormethan vorgelegt und unter
Rühren mit Stickstoff gespült. Mittels eines Septums werden
10,00 ml (0,087 mol) Diethanolmethylamin tropfenweise über 1
Stunde zugegeben. Durch weitere Zugabe von 40,0 ml Aceton nach 2
10 Stunden bildet sich in der gelben Lösung ein weißer Feststoff.
Anschließend lässt man 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und
filtriert den Feststoff ab. Dieser wird mit Aceton mehrmals ge-
waschen. Der erhaltene kristalline, weiße Feststoff (FSDEMA)
wird im Hochvakuum getrocknet.

15 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , ppm): 2,9 (s, 3H), 3,3-3,6 (m, 4H), 4,0-4,1 (m, 4H),
4,5 (s, 2H), 5,3 (d, 1H), 5,8 (d, 1H), 6,8 (q, 1H), 7,4-7,7 (m,
4H).

20 Herstellung eines mit FSDEMA funktionalisierten Trägermaterials

In den trockenen Reaktor wurden 7,50 g getrocknetes Trägermate-
rial (hochquervernetztes, unfunktionalisiertes PS/DVB Partikel mit
einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 4600 nm, mit 20-
25 80% DVB) gegeben. Dieses wurde trocken gerührt, bis keine größe-
ren Agglomerate mehr vorhanden waren. Anschließend werden 80,0
ml H_2O und 20,0 ml Ethanol in den Reaktor gegeben und unter Rüh-
ren die Suspension auf 343 K unter Stickstoff als Schutzgas er-
wärmt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden 1,20 g
30 FSDEMA als Feststoff zugegeben und 5 Minuten gerührt. Danach
werden 1,20 g Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter zugegeben.
Dies dient zugleich als Startpunkt der Reaktion. Die Suspension
wird über die Reaktionsdauer von 4 Stunden bei 343 K unter

Schutzgas gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 278 K abgekühlt und der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) 24 Stunden sedimentiert.
5 Die überstehende Lösung wird entfernt, der Feststoff erneut mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Fig. 1 zeigt exemplarisch ein Elutionsprofil dieses Anionenaustauschers (1 - Totvolumen; 2 - Fluorid; 3 - Chlorid; 4 - Nitrit; 10 5 - Bromid; 6 - Nitrat; 7 - Phosphat; 8 - Sulfat), unter den folgenden Elutionsbedingungen: Säulentemperatur 318K; Eluent: 7,5 mmol/l Natriumcarbonat; Flussrate: 1,0 ml/min; Säulendimension: 100x4 mm.

15 Im Vergleich hierzu zeigt Fig. 2 exemplarisch ein Elutionsprofil eines leistungsfähigen, kommerziellen Anionenaustauschers (A SUPP 10 - 100 (Seriennummer 040907-S42), Metrohm AG bei identischer Peakzuordnung wie in Fig. 1, unter den folgenden Elutionsbedingungen: Säulentemperatur 318K; Eluent: 5,0 mmol/l Natriumcarbonat, 5,0 mmol/l Natriumhydrogencarbonat; Flussrate: 1,2 ml/min.
20

Beim Vergleich der Elutionsprofile sind entscheidende Unterschiede erkennbar:

- 25 - Während bei dem Anionenaustauscher gemäss der Erfindung das Fluorid nicht mit dem Totvolumen eluiert wird, eluiert das Fluorid bei dem kommerziellen Anionenaustauscher mit dem Totvolumen, ist also nicht aufgelöst. Das deutet auf eine im Vergleich niedrigere Belegungsdichte bei dem erfindungsgemässen Anionenaustauscher hin.
- 30 - Die Peakasymmetrie A_s von Bromid und Nitrat ist bei dem Anionenaustauscher gemäss der Erfindung wesentlich geringer als bei dem kommerziellen Anionenaustauscher, was auf eine gleichmässige Hydratation der Anionenaustauschergruppen hinweist,

also auch auf eine gleichmässige Verteilung der Seitenketten auf dem Trägerharz.

Fig. 1: $A_S(\text{Br}^-) = 1,53$

$A_S(\text{NO}_3^-) = 1,96$

5 Fig. 2: $A_S(\text{Br}^-) = 2,43$

$A_S(\text{NO}_3^-) = 3,42$

Fig. 3 zeigt ein Elutionsprofil einer erfindungsgemässen Ionenaustauschersäule (Radikalstarter $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; Herstellverfahren wie vorne für FSDMA-Funktionalisierung dargelegt, jedoch hier mit Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid), im Vergleich zu dem Elutionsprofil einer Ionenaustauschersäule gemäss WO 02/18464, Bsp. 11 (Fig. 4, Radikalstarter AIBN, ebenfalls mit Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid).

15 Es wurden jeweils zwei Synthesen durchgeführt, aus welcher jeweils drei Säulen (100 x 4 mm) hergestellt wurden. Als Mittelwerte je Synthese ergeben sich (n.b.: nicht bestimmt):

20 Tabelle 1 (zu Fig. 3, erfindungsgemäss):

	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Phosphat	Bromid	Sulfat	Nitrat
Bruttoretention (min)	2,43	7,04	9,87	11,57	20,73	25,84	32,57
Trennleistung (TP/m)	15701	29330	23927	32888	17327	34896	17346
Asymmetrie	2,27	1,64	1,53	1,27	2,14	1,32	2,01
Kapazität: 175 $\mu\text{equiv/g}$							

Tabelle 2 (zu Fig. 4, gemäss WO 02/18464):

	Fluorid	Chlorid	Nitrit	Phosphat	Bromid	Sulfat	Nitrat
Bruttoretention (min)	3,68	44,92	111,79	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Trennleistung	15492	6350	4308	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

(TP/m)							
Asymmetrie	1,17	4,32	4,51	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Kapazität: 385 µequiv/g							

Aus Fig. 3 und 4 sowie den vorstehenden Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, dass erfindungsgemässe Ionenaustauschersäulen unter Verwendung eines Peroxodisulfat ($S_2O_8^{2-}$) basierten Radikalstarters (Fig. 3) gegenüber den vorbekannten Ionenaustauschersäulen (Fig. 4) bei höherer Trennleistung (theoretische Bodenzahl pro Meter, TP/m) und teilweise deutlich verbesserter Asymmetrie auch noch akzeptable Retentionszeiten aufweisen. Aufgrund der extrem hohen Kapazität ergeben sich bei vorbekannten Ionenaustauschersäulen gemäss Fig. 4 und vorstehender Tabelle 2 extrem lange Bruttorententionszeiten, was unerwünscht ist.

Fig. 5 zeigt illustrativ die elektrostatische Fixierung von Ionen auf mit Kationenaustauschgruppen funktionalisierten Trägerharzen.

Im oberen Teil ist ein zu hoher Funktionalisierungsgrad des Trägerharzes gezeigt: Zwar wird das Ionen fixiert, jedoch resultiert netto eine negative Ladung, wodurch keine Anionentauschkapazität gegeben ist (vollständig sulfonierte, kommerziell erhältliche PS/DVB-Trägerharze weisen etwa eine Kationenaustauschkapazität von ca. 2000 µEquiv/g auf, was die Ladungen von Ionen vollständig überkompensieren würde).

Im unteren Teil ist ein ausreichender, jedoch niedriger Funktionalisierungsgrad des Trägerharzes illustriert, welcher nach Fixierung des Ionens netto in einer positiven Ladung resultiert, wodurch Anionentauschkapazität gegeben ist. Durch das erfindungsgemässe Verfahren kann besonders leicht ein definierter, geeigneter Funktionalisierungsgrad eingestellt werden.

Soweit nicht anders angegeben, sind hier und im Folgenden Chemikalien der Reinheit „spectral grade“ oder besser zu verwenden. Die Ionene werden durch mehrfache Menshutkin-Reaktion erhalten.
5 50 mmol eines organischen Diamins (z.B. N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin; Fluka, Buchs, Schweiz) werden in 25 ml DMF vorgelegt, und 50 mmol organisches Dihalogenid (z.B. 1,6-Dibromohexan; Merck, Hohenbrunn, Deutschland) 25 ml DMF unter Rühren langsam zugegeben. In Abhängigkeit von der Reaktivität
10 der Monomere wird zwischen 15 h und 120 h weiter reagieren gelassen. Die Reaktionsmischung wird in einen grossen Überschuss Aceton gegeben, und das Präzipitat abfiltriert und unter reduziertem Druck getrocknet. Es werden hochgradig hygroskopische Produkte erhalten.

15

Funktionalisierung des Trägerharzes (Pfropfpolymerisation)

(Exemplarisch anhand von 4-Vinyl-Benzolsulfonsäure Natriumsalz auf PS/DVB) In einen trockenen Reaktor werden 2 g getrocknetes
20 Polystyrol/Divinylbenzol-Trägermaterial von 5 µm durchschnittlicher Grösse gegeben. Es wird trocken gerührt, bis keine grösseren Agglomerate mehr sichtbar sind. Es werden 80 g deionisiertes Wasser und 15,8 g Ethanol in den Reaktor gegeben und anschliessend auf 70°C unter Stickstoff-Schutzatmosphäre erwärmt. An
25 schliessend werden bei verschiedenen Reaktionsansätzen verschiedene Mengen von 4-Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz hinzugegeben. Danach werden 0,5 g Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Während 4 h bei 70°C wird unter Schutzgasatmosphäre reagieren gelassen. Anschliessend wird die Suspension auf 5°C abgekühlt und der
30 Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt wird in 200 ml Sedimentationslösung (175 ml Ethanol und 25 ml Cyclohexanol) während 24 h sedimentiert. Die überstehende Lösung wird entfernt, der verbleibende Feststoff

erneut mit 200 ml Ethanol gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet.

Über die zugegebene Menge des 4-Vinylbenzolsulfonsäure Natrium-
5 salzes lässt sich die resultierende Kationentauschkapazität
(Protonenaustauschkapazität) des Trägermaterials leicht und re-
produzierbar steuern: So wurden bei einer Zugabe von 0,025 g 4-
Vinylbenzolsulfonsäure Natriumsalz 5 $\mu\text{Equiv/g}$ erhalten, bei
0,050 g 10 $\mu\text{Equiv/g}$, bei 0,075 g 15 $\mu\text{Equiv/g}$, bei 0,150 g 30
10 $\mu\text{Equiv/g}$, bei 0,225 g 45 $\mu\text{Equiv/g}$, bei 0,350 g 70 $\mu\text{Equiv/g}$, und
bei 0,425 g 85 $\mu\text{Equiv/g}$.

Fixierung der Ionene auf dem Trägerharz und Säulenherstellung

15 Lösungen von 0,500 g des jeweiligen Ions in 5,0 ml deionisiertes
Wasser werden unter Rühren zu einer Suspension von 2,0 g des
jeweiligen funktionalisierten Trägerharzes in 45,0 ml deionisiertes
Wasser gegeben. Die Mischung wird während 30 Minuten bei
70°C gerührt. Es wird eine Suspension eines Ionentauschermateri-
20 als erhalten, welche in dieser Form weiterverarbeitet wird. Es
hat sich gezeigt, dass bei der Fixierung der Ionene auf dem Trä-
gerharz ohne weiteres ein Überschuss des Ions zugegeben werden
kann: Bei Sättigung des Trägerharzes mit Ionen wird weder eine
weitere Erhöhung der Kapazität noch eine Änderung der Selektiviti-
25 tät beobachtet (vgl. Figur 6).

Säulen werden mit den verschiedenen erhaltenen Ionentauschmate-
rialien nach dem Fachmann geläufigen Methoden mit konventionel-
len Säulenpack-Vorrichtungen hergestellt.

30 Es wurden mit den verschiedenen funktionalisierten Trägerharzen
und verschiedenen Ionen die folgenden Ionentauschersäulen er-
halten (na = not available):

Tabelle 3:

Kationenauschkap. des Trägerharzes [μ Equiv/g]	Anionenauschkap. der 2-6-Ionen- Säule [μ Equiv/g]	Anionenauschkap. der 6-6-Ionen- Säule [μ Equiv/g]	Anionenauschkap. der 6-10-Ionen- Säule [μ Equiv/g]
5	< 5	34	165
10	7	21	147
15	11	28	142
30	24	33	152
45	na	29	na
70	na	31	na
85	na	33	na

5 Leistungsprofil der Säulen mit den erfindungsgemässen Ionenaustauschmaterialien

Nachstehende Tabelle zeigt am Beispiel von 6-6 Ionen, gesättigt fixiert auf einem PS/DVB Trägerharz mit einer Kationenaustauschkapazität von 30 μ Equiv/g (hergestellt wie vorstehend beschrieben) die typische, hervorragende Leistungscharakteristik eines erfindungsgemässen Ionenaustauschmaterials, bzw. einer erfindungsgemässen Ionenaustauschersäule (RSD = relative Standardabweichung; TB/m (bzw. TP/m) = Anzahl theoretischer Böden pro Säulenmeter).

Tabelle 4:

	Retentionsfaktor k		Asymmetriefaktor A_s		Auflösung R		Effizienz	
	\emptyset [min ⁻¹]	RSD [%]	\emptyset	RSD [%]	\emptyset	RSD [%]	\emptyset [TBm ⁻¹]	RSD [%]
Fluorid	1,13	2,08	2,23	1,68	3,92	6,58	6715	4,05
Chlorid	2,76	2,16	1,02	12,77	2,56	6,77	11264	22,16
Nitrit	3,84	2,18	1,20	3,41	4,27	4,42	15039	9,46
Bromid	6,02	2,64	1,08	3,38	2,81	2,46	18897	6,86
Nitrat	7,88	2,68	1,06	2,47	6,56	2,17	20037	6,70
Phosphat	14,15	2,81	0,93	3,25	2,70	1,48	20249	10,75
Sulfat	22,87	3,22	0,93	3,09	0,00	0,00	19169	14,03

20 Alle erfindungsgemäss hergestellten Säulen sind auch herausragend robust und langzeitstabil (Fig. 5): Weder Retentionsfaktor,

noch Asymmetriefaktor, Auflösung oder Effizienz sind während Langzeitversuchen erheblich beeinflusst; Figur 7 zeigt dies am Beispiel von 6-6-Ionen auf 20 µEquiv/g PS/DVB Trägermaterial, hergestellt wie vorstehend beschrieben. Als Testanion diente
5 Phosphat, unter Standardchromatographiebedingungen (Eluent: 1 mmol/l Na₂CO₃, 3 mmol/l NaHCO₃; Flussrate: 0,8 ml/min; Temperatur: 30°C). Nicht einmal der Durchfluss von 100 mmol/l NaOH während eines Tages führte zu einer signifikanten Änderung der Retentionsfaktoren oder der Effizienz (Daten nicht gezeigt).

Patentansprüche

1. Ionenaustauschmaterial, umfassend ein hydrophobes Trägerharz mit aufgepfropften Seitenketten, wobei die Seitenketten eine tensidartige Struktur aufweisen und Ionenaustauschgruppen umfassen, wobei das Ionenaustauschmaterial erhältlich ist durch radikalische Pfropfung der Seitenketten unter Verwendung eines wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltenden Radikalstarters, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffperoxid; Dibenzoylperoxid; di-*t*-Butylperoxid; Peroxoschwefelsäure; Peroxosulfat-basierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$, Na_2SO_5 sowie K_2SO_5 ; Peroxodischwefelsäure; Peroxodisulfat-basierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie, ganz besonders bevorzugt, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.
2. Ionenaustauschmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette einen hydrophoben Teil mit einer aromatischen Struktureinheit aufweist.
3. Ionenaustauschmaterial gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der in den hydrophoben Teilen der Seitenketten vorhandenen aromatischen Struktureinheiten zu der Anzahl der hydrophilen Bereiche, insbesondere zu der Anzahl der Ionenaustauschgruppen in den hydrophilen Bereichen, ≥ 1 , insbesondere ≥ 2 , ≥ 3 oder ≥ 4 ist.
4. Ionenaustauschmaterial gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette eine Struktureinheit umfasst, welche ausgewählt ist aus der Gruppe

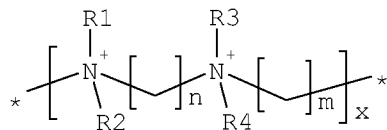
bestehend aus Benzylderivaten, Naphtylderivaten, Biphenylderivaten.

5. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass die Seitenkette einen hydrophoben Teil mit einer insbesondere aliphatischen Kohlenstoffkette von ≥ 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von ≥ 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von ≥ 10 Kohlenstoffatomen aufweist.
6. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerharz aus einem Polymer gebildet ist, welches seitenständige, ungesättigte Gruppen, insbesondere Vinylgruppen aufweist.
7. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass die aufgepfropften Seitenketten selbst Polymere sind.
8. Ionenaustauschmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerharz partikelförmig ist, bei mittleren Partikeldurchmessern im Bereich von 2 bis 100 μm , vorzugsweise 3 bis 25 μm , besonders bevorzugt 4 bis 10 μm .
9. Ionenaustauschmaterial insbesondere gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend ein Trägerharz mit aufgepfropften Seitenketten mit Kationenaustauschgruppen, und an diesem Trägerharz über ionische Wechselwirkungen fixiertes Anionenaustauschmaterial, wobei das Anionenaus-

tauschematerial ein Polymer mit kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette ist.

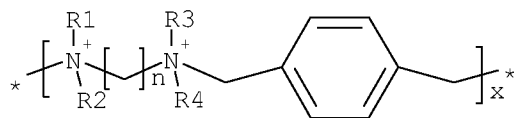
10. Ionenaustauschmaterial gemäss Anspruch 9,
 5 dadurch gekennzeichnet, dass die kationischen Gruppen als Bestandteil der Hauptkette des Anionenaustauschmaterials ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus insbesondere quartären Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen, Phosphoniumgruppen, und Mischungen hiervon.

10 11. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 9 oder 10,
 dadurch gekennzeichnet, dass das Anionenaustauschmaterial Wiederholungseinheiten umfasst, welche ausgewählt sind
 15 aus der Gruppe bestehend aus:



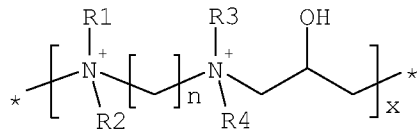
, wobei unabhängig voneinander gilt:

n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18; m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 18; R1 = CH₃, C₂H₅; R2 = CH₃, C₂H₅; R3 = CH₃, C₂H₅; R4 = CH₃, C₂H₅; und



, wobei unabhängig voneinander

gilt: n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18; R1 = CH₃, C₂H₅; R2 = CH₃, C₂H₅; R3 = CH₃, C₂H₅; R4 = CH₃, C₂H₅; und



, wobei unabhängig voneinander gilt: n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18; R1 = CH₃, C₂H₅; R2 = CH₃, C₂H₅; R3 = CH₃, C₂H₅; R4 = CH₃, C₂H₅.

- 5
12. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Kationenaustauschgruppen in den aufgepfropften Seitenketten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen, Chelatbildnern, und Mischungen hiervon.
- 10
13. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kationenaustauschkapazität des Trägerharzes mit den aufgepfropften Seitenketten 1-250 µEquiv/g beträgt, vorzugsweise 3-70 µEquiv/g, besonders bevorzugt 5-50 µEquiv/g.
- 15
14. Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Anionenaustauschmaterial handelt, welches eine Signalasymmetrie A_s für Bromid und Nitrat von ≤ 2 aufweist und/oder mit welchem die Elution von Fluorid nicht mit dem Totvolumen erfolgt.
- 20
- 25
15. Verfahren zur Herstellung eines Ionenaustauschmaterials insbesondere gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend die Schritte:
- 30

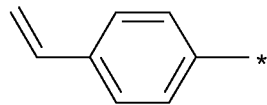
- (a) Bereitstellen eines hydrophoben Trägerharzes;
- (b) radikalische Aufpfropfung eines Pfropfungsreagenzes mit tensidartiger Struktur auf das Trägerharz, wobei das Pfropfungsreagenz wenigstens eine Ionenaustauschgruppe umfasst, unter Verwendung eines wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltenden Radikalstarters, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffperoxid; Dibenzoylperoxid; di-*t*-Butylperoxid; Peroxoschwefelsäure; Peroxosulfatbasierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$, Na_2SO_5 sowie K_2SO_5 ; Peroxodischwefelsäure; Peroxodisulfatbasierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie, ganz besonders bevorzugt, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

- 15
16. Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfungsreagenz vor der Aufpfropfung auf das Trägerharz aufgereinigt wird.
- 20 17. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfungsreagenz einen hydrophoben Teil mit einer aromatischen Struktureinheit aufweist.
- 25 18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der in den hydrophoben Teilen des Pfropfungsreagenzes vorhandenen aromatischen Struktureinheiten zu der Anzahl der hydrophilen Bereiche, insbesondere zu der Anzahl der Ionenaustauschgruppen in den hydrophilen Bereichen, ≥ 1 , insbesondere ≥ 2 , ≥ 3 , oder ≥ 4 ist.
- 30
19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 18,

dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfungsreagenz eine Vinylfunktion, insbesondere eine Struktureinheit umfasst, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Vinylbenzylderivaten; kondensierten Vinylaromaten, insbesondere Vinylnaphtylderivaten; nicht-kondensierten Vinylpolyaromaten, insbesondere Vinyl-Biphenylderivaten.

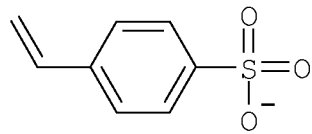
20. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfungsreagenz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

(a) Vinylbenzylderivaten gemäss der allgemeinen Formel

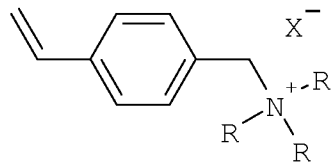


, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen insbesondere aliphatischen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

insbesondere

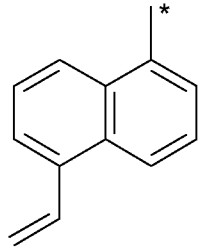


M^+ , wobei M^+ ein Alkalikation bedeutet, vorzugsweise Na^+ ; und/oder



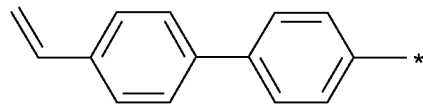
, wobei X^- ein Halogenid bedeutet, vorzugsweise Cl^- , und wobei (R) jeweils unabhängig voneinander eine vorzugsweise zumindest teilweise aliphatische Seitenkette bedeutet, insbesondere $-CH_2-R'$ (mit $R' = H$ oder ein beliebiger aliphatischer und/oder aromatischer Rest), vorzugsweise $-CH_3$, $-(CH_2)_nCH_3$ (mit $n = 1$ bis 7), $-CH_2(CH_2)_nOH$ (mit $n = 0$ bis 7), $-CH_2=CH_2$, $-(CH_2)_n$ -Aromat (mit $n = 1$ bis 7);

- (b) Kondensierte Vinylaromaten insbesondere gemäss der allgemeinen Formel



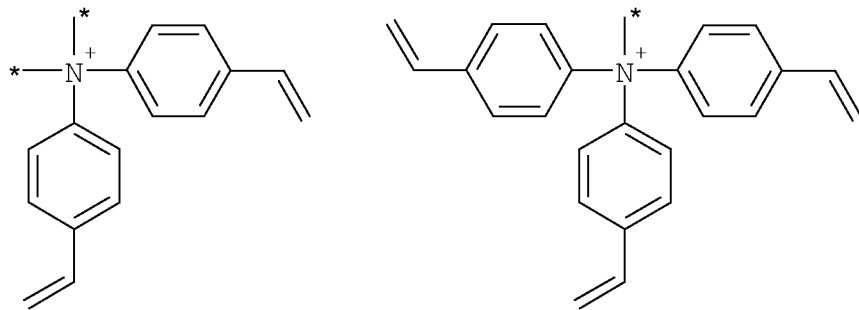
, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

- (c) Nicht-kondensierte Bi- oder Polyaromaten mit wenigstens einer Vinylfunktion und mit mindestens einer Ionenaustauschgruppe, insbesondere gemäss der allgemeinen Formel

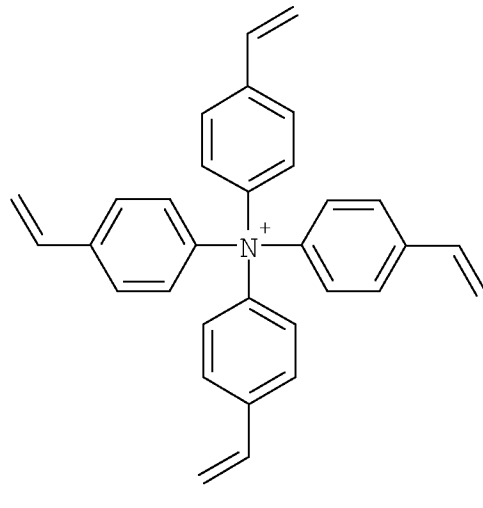


, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet;

- (d) Di- oder Polyvinylverbindungen, insbesondere Di- oder Polyvinylaromaten, jeweils verbrückt mit einer quartären Aminfunktion, insbesondere gemäss der allgemeinen Formeln

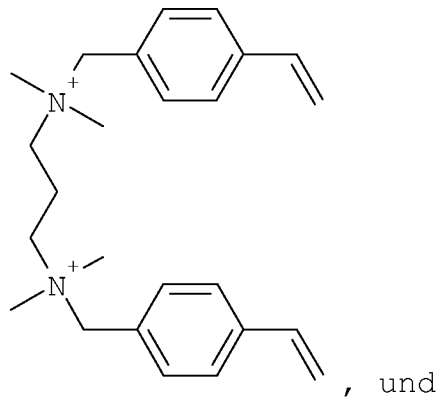
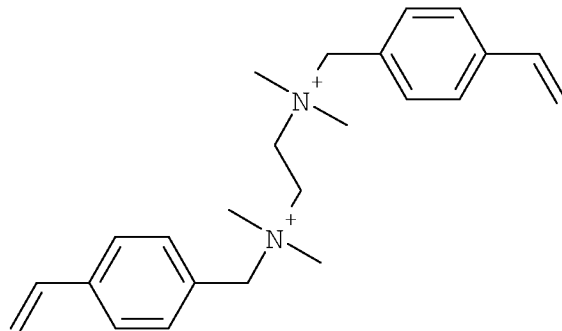


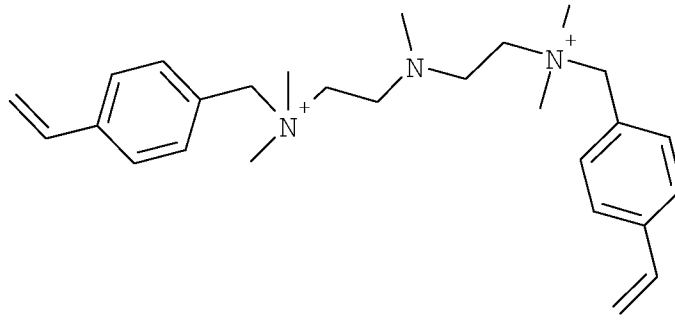
, wobei (*) eine unmittelbar oder über einen Linker gebundene Ionenaustauschgruppe bedeutet; oder



- (e) Di- oder Polyvinylverbindungen, insbesondere Di- oder Polyvinylaromaten, jeweils verbrückt über mehr als eine quartäre Aminfunktion, insbesondere gemäss der allgemeinen Formeln

5





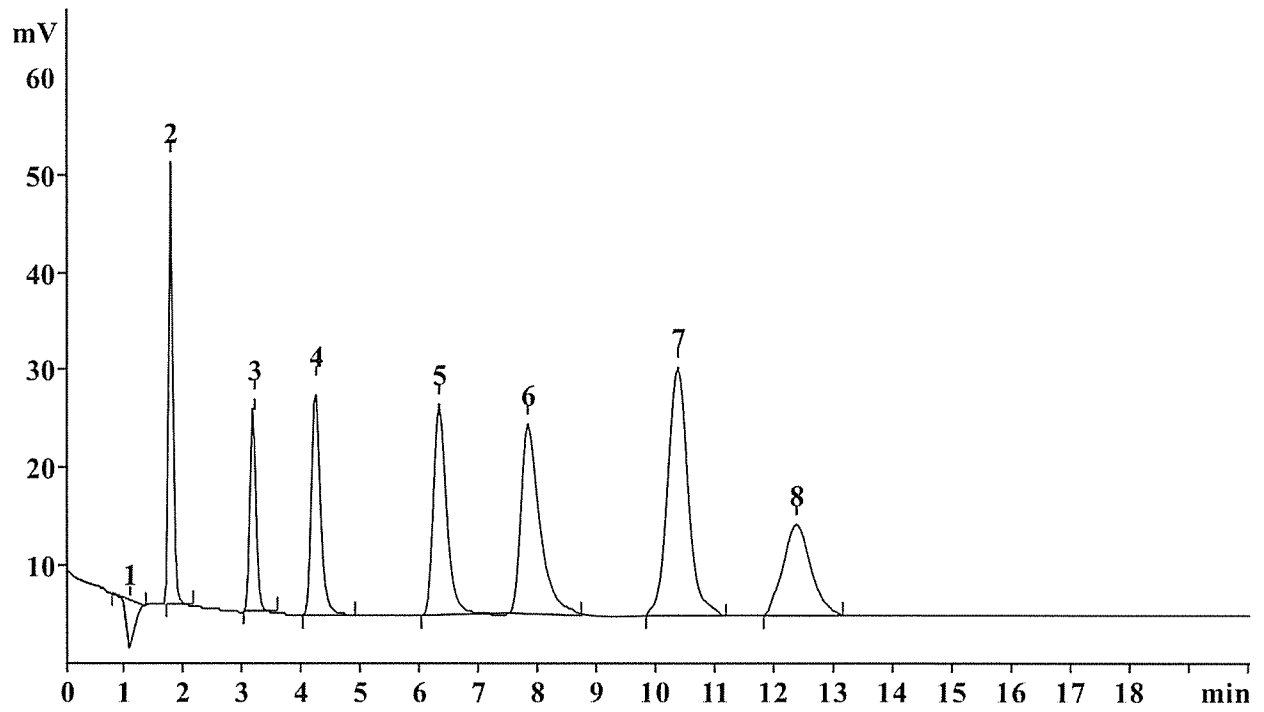
21. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass das Pfropfungsreagenz einen
5 hydrophoben Teil mit einer insbesondere aliphatischen
Kohlenstoffkette von ≥ 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise
von ≥ 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von ≥ 10
Kohlenstoffatomen aufweist.
- 10 22. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerharz ein Polymer
umfasst oder aus diesem besteht, welches seitenständige,
ungesättigte Gruppen, insbesondere Vinylgruppen aufweist.
- 15 23. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfungsreaktion als
Pfropf-Block-(Co-)Polymerisation oder als Pfropf-(Co-
)Polymerisation durchgeführt wird.
- 20 24. Verfahren insbesondere gemäss einem der Ansprüche 15 bis
23, umfassend die Schritte:
- (a) Funktionalisieren eines hydrophoben Trägerharzes mit
Kationen-austauschgruppen mittels Pfropfpolymerisa-
tion;
- 25 (b) Fixieren eines polymeren Anionenaustauschmaterials
mit kationischen Gruppen als Bestandteil der Haupt-
kette auf dem Trägerharz über ionische Wechselwir-
kungen.

25. Verfahren gemäss Anspruch 24,
dadurch gekennzeichnet, dass die kationischen Gruppen als
Bestandteil der Hauptkette des Anionenaustauschmaterials
5 quartäre Ammoniumgruppen umfassen.
26. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 25,
dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerharz mit wenigstens
einem Pfropfungsreagenz funktionalisiert wird, welches
10 wenigstens eine Vinylgruppe enthält, und welches
weiter eine Funktionalität enthält, welche ausgewählt ist
aus der Gruppe bestehend aus Sulfonatgruppen, Carboxylgruppen,
Chelatbildnern, und Mischungen hiervon.
- 15 27. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 26,
dadurch gekennzeichnet, dass das Trägerharz mit wenigstens
einem Pfropfungsreagenz funktionalisiert wird, welches
wenigstens eine Vinylgruppe enthält, und/oder welches
20 mindestens eine Funktionalität enthält, welche ausgewählt
ist aus der Gruppe bestehend aus insbesondere quartären
Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen, Phosphoniumgruppen,
Arsoniumgruppen und Mischungen hiervon.
28. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 27,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Pfropfpolymerisation
derart kontrolliert wird, dass eine Ionenaustauschkapazität,
insbesondere eine Kationenaustauschkapazität des
funktionalisierten Trägerharzes von 1-250 $\mu\text{Equiv/g}$ erreicht
wird, vorzugsweise 3-70 $\mu\text{Equiv/g}$, besonders bevorzugt
30 5-50 $\mu\text{Equiv/g}$.
29. Verwendung eines wenigstens eine Peroxidgruppe enthaltenden
Radikalstarters, insbesondere ausgewählt aus der

Gruppe bestehend aus Wasserstoffperoxid; Dibenzoylperoxid; di-*t*-Butylperoxid; Peroxoschwefelsäure; Peroxosulfat-basierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$, Na_2SO_5 sowie K_2SO_5 ; Peroxodischwefelsäure; Peroxodisulfat-basierten Radikalstartern, insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sowie, ganz besonders bevorzugt, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, und eines tensidartigen Pfropfungsreagenzes, insbesondere umfassend eine Ionenaustauschgruppe, zur Funktionalisierung eines Trägerharzes mit Ionenaustauschgruppen.

30. Ionenaustauschersäule, umfassend ein Ionenaustauschmaterial gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, und/oder erhältlich mit einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 15 bis 28.

Fig. 1:



5

Fig. 2:

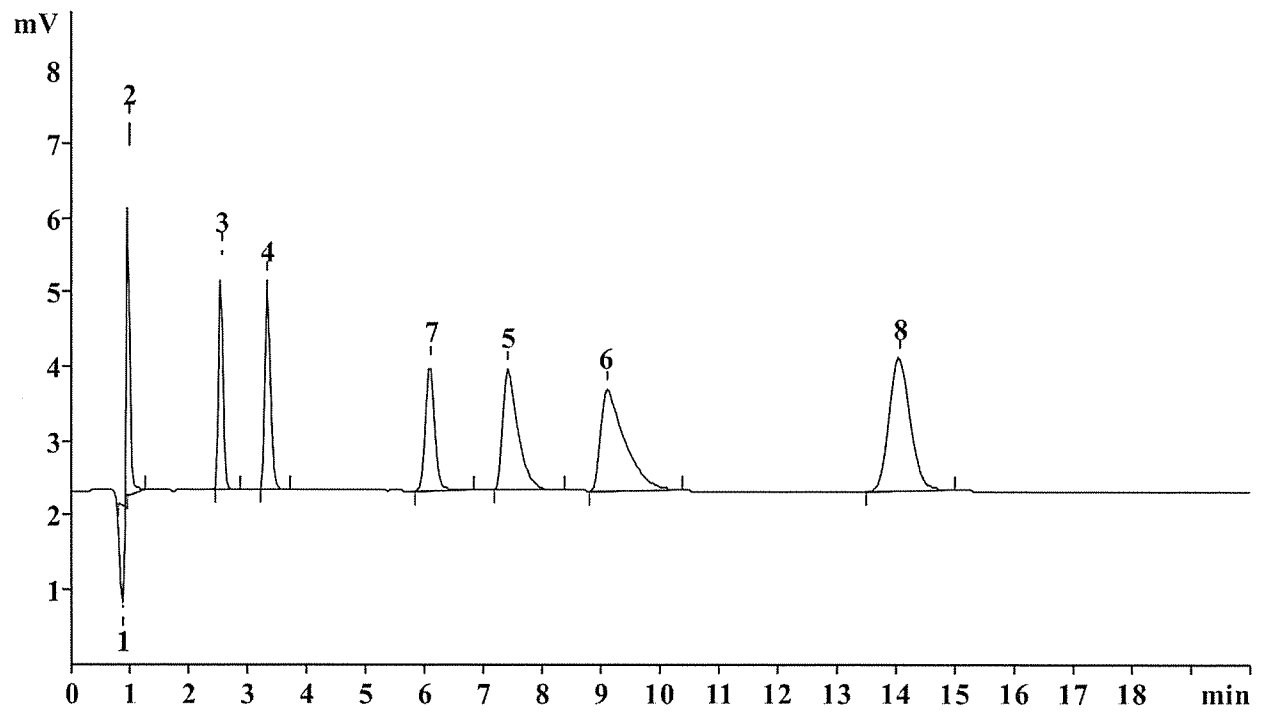


Fig. 3:

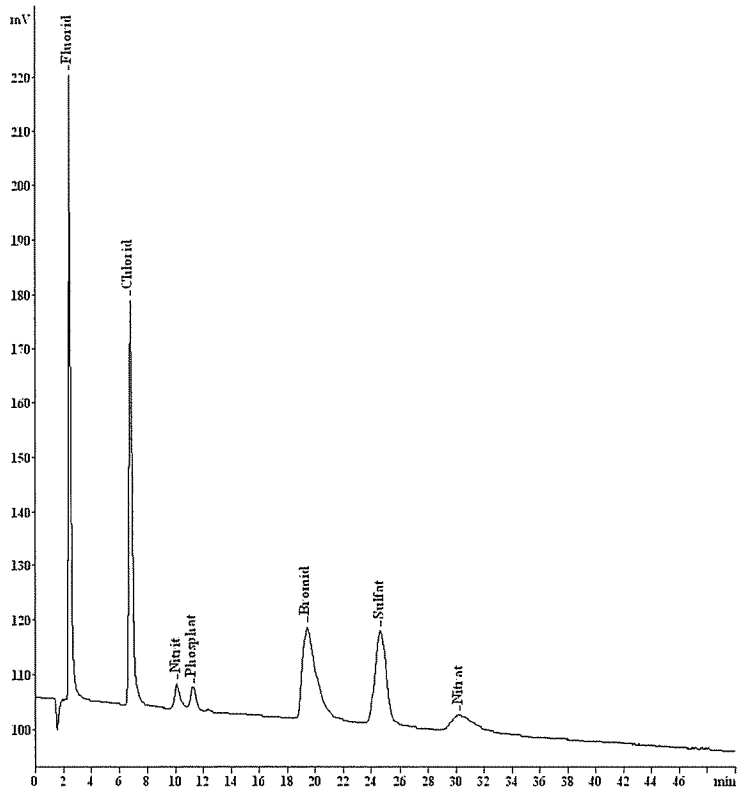


Fig. 4:

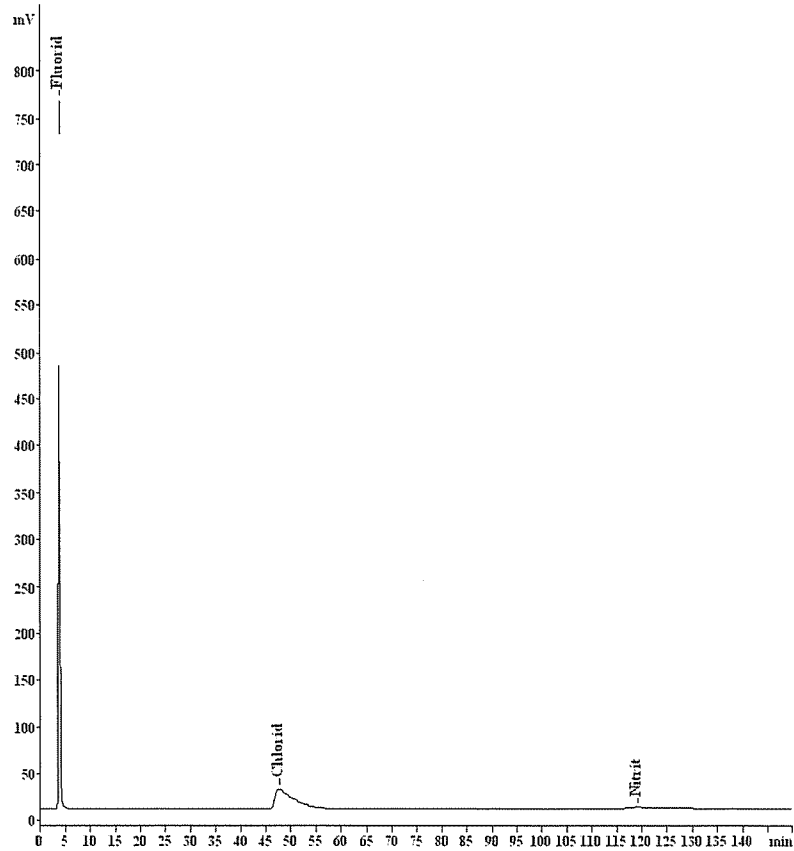


Fig. 5:

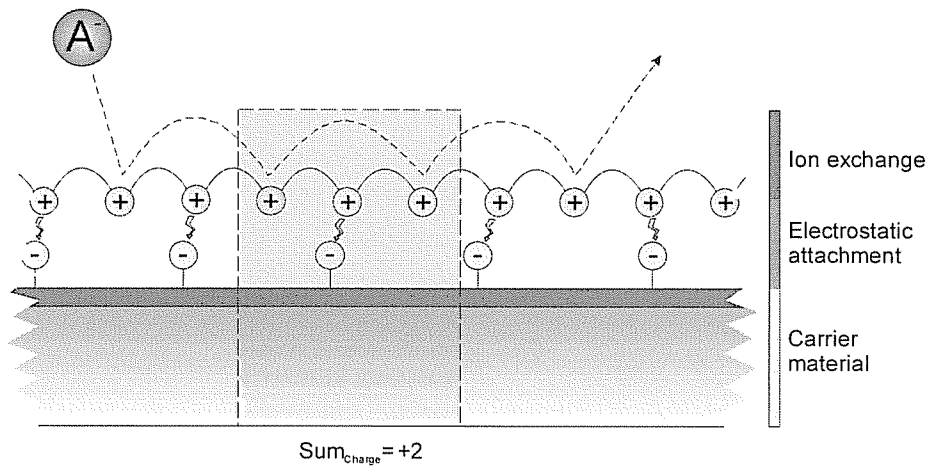
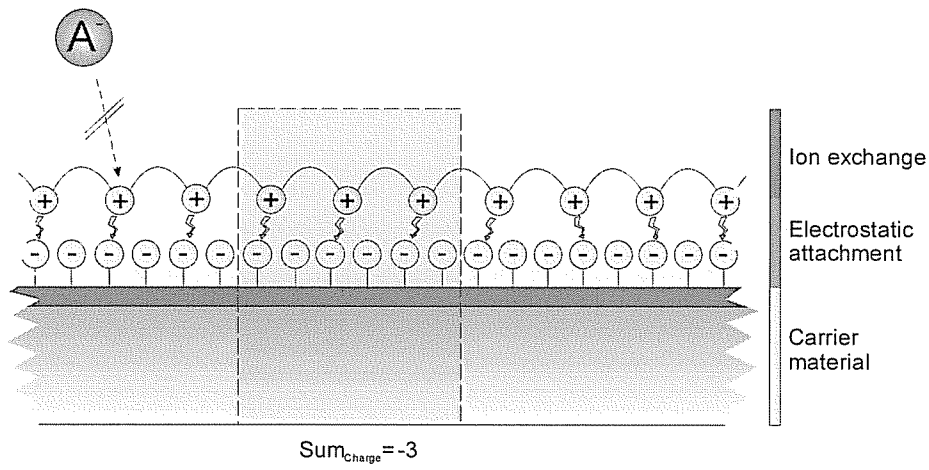


Fig. 6:

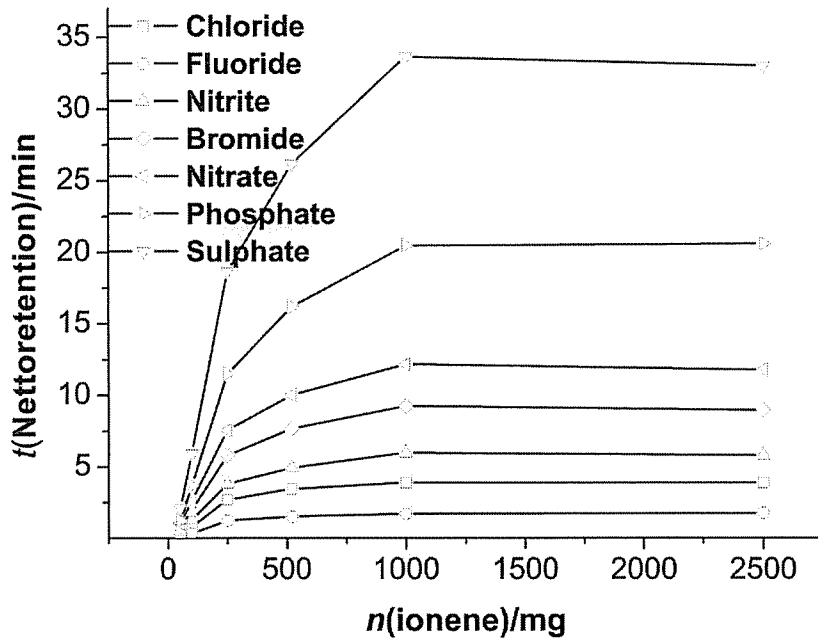


Fig. 7:

