

(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  
12. Januar 2017 (12.01.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/005741 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B01J 41/14** (2006.01) **G21F 9/12** (2006.01)  
**B01J 41/04** (2017.01) **C02F 1/42** (2006.01)  
**B01J 47/00** (2017.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/065841

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2016 (05.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
15175385.2 6. Juli 2015 (06.07.2015) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH  
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: KOOP, Bernd; Ebertplatz 10, 50668 Köln  
(DE). KLIPPER, Reinhold; Geilenkircher Str.29, 50933  
Köln (DE). NEUMANN, Stefan; Eidechsenweg 14, 51375  
Leverkusen (DE). VANHOORNE, Pierre; Salzburgerstr.  
7, 40789 Monheim (DE). BARBIER, Jenny; Benjaminstr.  
2, 50679 Köln (DE). YANG, Tian,Lei; 201/39, 815  
Taoling Road, Pudong, Shanghai, 200125 (CN).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,  
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: CAESIUM SELECTIVE RESIN

(54) Bezeichnung : CAESIUM SELEKTIVE HARZE

(57) Abstract: The invention relates to ion exchangers which are charged with transition metal hexacyanoferrate complexes, to method for the production thereof and to the use of said ion exchangers for removing and cleaning caesium ions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Ionenaustauscher, die mit Übergangsmetallhexacyanoferratkomplexen beladen sind, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Ionenaustauscher zur Entfernung und Aufreinigung von Caesiumionen.



WO 2017/005741 A1

### Caesium selektive Harze

Die Erfindung betrifft Ionenaustauscher, die mit Übergangsmetallhexacyanoferratkomplexen beladen sind, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser Ionenaustauscher zur Entfernung und Aufreinigung von Caesiumionen.

- 5 Die selektive Abtrennung oder Aufreinigung von Caesium ist zum Zwecke der Herstellung desselbigen, aber ebenfalls zur Reinigung von wässrigen Lösungen, ein industrielles Thema. Insbesondere im Kühlwasser von Kernkraftwerken, aber auch bei Reaktorunfällen, fallen häufig große Mengen mit radioaktiven Isotopen des Caesiums kontaminiertes Wasser an, die entfernt werden müssen, bevor dieses Wasser wieder der
- 10 Umwelt zugeführt werden darf.

Zur Entfernung oder Anreicherung von Caesium gibt es unterschiedliche Verfahren. So beschreibt die EP-A 0909447 die Herstellung eines granularen Cobalthexacyanoferrat-Komplexes mit dem radioaktives Caesium im Säulenverfahren aus wässrigen Lösungen entfernt werden kann. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass der gebildete Cobalthexacyanoferrat-Komplex nicht abriebfest ist und die Säulenabläufe verstopft.

15

Aus Nuclear Engineering and Technology, 2008, Vol. 40, No. 6, p.489 – 496, Journal of Nuclear Materials, 2009, Vol. 384, p.146-152 und Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 166, p.1148-1153 ist bekannt, dass stark basische Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumgruppen, die zunächst mit Kaliumhexacyanoferrat und dann mit

20 Cobalt - oder Nickelnitratlösungen in Kontakt gebracht werden für die Caesiumadsorption geeignet sind. Nachteilig an diesen beladenen, stark basischen Anionenaustauschern ist, dass diese Ionenaustauscher nicht effizient sind und keine zufriedenstellende Kapazität für Caesiumionen erreicht werden kann.

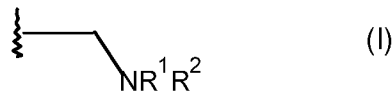
Kompositionenaustauscher auf Basis von Polyacrylnitril unter Verwendung von Ammoniummolybdophosphat sind aus Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990, Vol. 140, p.15-21 oder Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, Vol. 296, p. 369-374 bekannt. Diese Kompositionenaustauscher sind hydrophober als Ionenaustauscher auf Basis funktionalisierter Polystyrolcopolymere und haben dadurch eine langsamere Kinetik.

25

30 Es bestand daher die Aufgabe Ionenaustauscher zur Adsorption von Caesium bereitzustellen, mit dem die Nachteile des Standes der Technik überwunden werden können.

Überraschend wurde gefunden, dass spezielle Ionenaustauscher, insbesondere schwach basische Anionenaustauscher auf Basis von Polystyrol Copolymeren, die mit Übergangsmetallhexacyanoferratkomplexen beladen wurden, Caesiumionen in hohen Mengen adsorbieren.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind daher Ionenaustauscher, enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I)



wobei  ein Polystyrol-Copolymergerüst darstellt und

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-  
10 C<sub>6</sub>-Alkyl oder H stehen

und zumindest einen Übergangsmetallhexacyanoferratkomplex.

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein und stehen unabhängig voneinander  
bevorzugt für Methyl, Ethyl und Wasserstoff. Besonders bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>  
unabhängig voneinander für Methyl und Ethyl. Ganz besonders bevorzugt stehen R<sup>1</sup>  
15 und R<sup>2</sup> für Methyl.

- Als Polystyrolcopolymeren werden beispielsweise und vorzugsweise Copolymeren aus  
Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, oder Chlormethylstyrol und  
Mischungen dieser Monomere mit polyvinylaromatischen Verbindungen (Vernetzern),  
wie beispielsweise und vorzugsweise Divinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylbenzol, Divi-  
20 vinylnaphtalin oder Trivinylaphtalin, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als Polystyrol-Copolymergerüst ein Styrol/Divinylbenzol ver-  
netztes Copolymer eingesetzt.

In dem Polystyrol-Copolymergerüst ist die  $-\text{CH}_2-\text{NR}_1\text{R}_2-$ Gruppe an einem Phenylrest  
gebunden.

- 25 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher eine makroporöse Struk-  
tur auf.

Die Begriffe mikroporös oder gelförmig bzw. makroporös sind in der Fachliteratur be-  
reits, beispielsweise in Seidl, Malinsky, Dusek, Heitz, Adv. Polymer Sci., 1967, Vol. 5,

S. 113 bis 213, eingehend beschrieben worden. Dort werden ebenfalls die möglichen Messmethoden zur Makroporosität, z.B. Quecksilberporosimetrie und BET Bestimmung, beschrieben. Im Allgemeinen und vorzugsweise weisen die Poren der makroporösen Perlpolymerisate der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher einen Durchmesser  
5 von 20 nm bis 100 nm auf.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher eine monodisperse Verteilung auf.

Als monodispers werden in der vorliegenden Anmeldung solche Stoffe bezeichnet, bei dem mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von +/- 10 % des häufigsten Durchmessers um  
10 den häufigsten Durchmesser herum liegt.

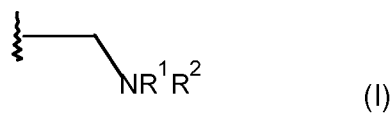
Zum Beispiel bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90-Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Stoff mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens  
15 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,77 mm und 0,63 mm.

Als Übergangsmetallhexacyanoferratkomplexe können beispielsweise und vorzugsweise alle Komplexe aus zwei- und dreiwertigen Übergangsmetallen und Alkalimetall- und/oder Ammoniumhexacyanoferraten eingesetzt werden. Übergangsmetalle sind  
20 bekannterweise alle chemischen Elemente mit den Ordnungszahlen von 21 bis 30, 39 bis 48, 57 bis 80 und 89 bis 112. Übergangsmetalle im Sinne der Erfindung sind bevorzugt Co, Cu, Ni, Fe oder Zn. Besonders bevorzugt sind die Übergangsmetalle Cobalt und Nickel. Noch weiter bevorzugt ist das Übergangsmetall Cobalt, insbesondere ist das Übergangsmetall ein zweiwertiges Cobaltkation. Als Alkalimetall- und Ammoniumhexacyanoferrate können beispielsweise Alkalimetall- und Ammoniumhexacyanoferrate (II) und (III) und auch Mischungen verschiedener Alkalimetallhexacyanoferrate (II) und (III) und/oder Ammoniumhexacyanoferrate (II) und (III) eingesetzt werden. Beispielsweise und vorzugsweise sind als Alkalimetall- und Ammoniumhexacyanoferrate  
25 genannt  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_2K_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Li_3[Fe(CN)_6]$ ,  $Li_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Li_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Na_3K[Fe(CN)_6]$ ,  $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$ ,  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ ,  $NaK_2[Fe(CN)_6]$ ,  $LiK_2[Fe(CN)_6]$  oder  $(NH_4)K_2[Fe(CN)_6]$  und deren Hydrate und Gemische. Besonders bevorzugt werden Alkalimetallhexacyanoferrate (II) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Kaliumhexacyanoferrat (II) oder Natriumhexacyanoferrat (II) und deren Hydrate oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt.  
30  
35 Bevorzugt handelt es sich bei den Übergangsmetallhexacyanoferratkomplexen

um Übergangsmetallhexacyanoferrat(II)komplexe. Besonders bevorzugt handelt es sich um Cobalthexacyanoferrat(II)komplexe.

Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher enthalten im Allgemeinen und vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew. % an Übergangsmetall bezogen auf das Trockengewicht des Ionenaustauschers. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zwischen 0,5 Gew. % und 10 Gew. % an Übergangsmetall bezogen auf das Trockengewicht des Ionenaustauschers. Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher enthalten im Allgemeinen und vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew. % Eisen bezogen auf das Trockengewicht des Ionenaustauschers. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zwischen 0,5 Gew. % und 10 Gew. % Eisen bezogen auf das Trockengewicht des Ionenaustauschers. Das Stoffmengenverhältnis Übergangsmetall zu Eisen liegt im erfindungsgemäßen Ionenaustauscher bevorzugt zwischen 10 : 1 und 1 : 10. Besonders bevorzugt liegt das Stoffmengenverhältnis Übergangsmetall zu Eisen zwischen 2 : 1 und 1 : 2. Falls das Übergangsmetall Eisen ist, dann liegt die Summe der Menge an Eisen aus dem Anteil als Übergangsmetall und aus dem Anteil Hexacyanoferratkomplex, die im erfindungsgemäßen Ionenaustauscher enthalten ist, vorzugsweise zwischen 0,6 Gew. % und 25 Gew. %, bezogen auf das Trockengewicht des Ionenaustauschers.

Von der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher umfasst, bei dem ein Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I)



wobei  ein Polystyrol Copolymergerüst darstellt und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder H stehen, in Gegenwart von mindestens einem Übergangsmetallsalz und in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat in einem wässrigen Medium umgesetzt wird.

Von der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher umfasst, bei dem in einem Schritt 1.) ein Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I)



Wässriges Medium stellt im Sinne der Erfindung eine Mischung aus Wasser und gegebenenfalls weiterer organischer aromatischer oder aliphatischer Lösungsmitteln dar. Bevorzugt weist das wässrige Medium einen Wassergehalt von > 95 Gew. % besonders bevorzugt > 99 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge an wässrigem Medium auf.

5 Ganz besonders bevorzugt wird Wasser mit einer Leitfähigkeit  $\leq 1,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  gemessen bei 20 °C eingesetzt.

Es ist möglich, den Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) mit dem Übergangsmetallhexacyanoferratkomplex in Kontakt zu bringen und den erfindungsgemäßen Ionenaustauscher herzustellen. Im Rahmen dieses Verfahrens werden die Übergangsmetallsalze mit dem Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat in einem wässrigen Medium in Kontakt gebracht. Dann wird zu dieser Lösung der Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) hinzugegeben. Im Allgemeinen wird der Ionenaustauscher mit voll entsalztem Wasser nachgewaschen. Er kann aber auch ohne weitere Nachbehandlung eingesetzt

10  
15 werden.

Genauso gut ist es möglich zunächst den Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) zunächst in einem Schritt 1.) mit mindestens einem Alkalimetallhexacyanoferrat oder/und dem Ammoniumhexacyanoferrat in Kontakt zu bringen und dann in einem Schritt 2.) diesen modifizierten Ionenaustauscher mit mindestens einem Übergangsmetallsalz umzusetzen. Im Allgemeinen wird der Ionenaustauscher mit voll entsalztem Wasser nachgewaschen. Er kann aber auch ohne weitere Nachbehandlung eingesetzt werden.

20

Ebenso ist es möglich, den Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) in einem Schritt 1.) mit mindestens einem Übergangsmetallsalz in einem wässrigen Medium in Kontakt zu bringen und in einem Schritt 2.) den beladenen Ionenaustauscher aus Schritt 1.) mit mindestens einem Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat in einem wässrigen Medium umzusetzen. Der gemäß Schritt 2.) hergestellte Ionenaustauscher wird im Allgemeinen mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen. Er kann aber auch ohne weitere Nachbehandlung eingesetzt werden.

25

In der Regel kann Schritt 2.) bei unterschiedlichen pH Werten, im alkalischen oder sauren, durchgeführt werden. Es ist aber bevorzugt die Reaktion bei einem pH Wert von 5 bis 8, besonders bevorzugt bei pH 6,5 bis 7,5 durchzuführen.

30

Bevorzugt erfolgt die Herstellung dadurch, dass der Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) in einem Schritt 1.) mit mindestens

einem Übergangsmetallsalz in einem wässrigen Medium in Kontakt gebracht wird und in einem Schritt 2.) der beladene Ionenaustauscher aus Schritt 1.) mit mindestens einem Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat in einem wässrigen Medium umgesetzt wird. Bevorzugt wird der Ionenaustauscher dann mit voll entsalztem Wasser ausgewaschen. Die gemäß dieser Verfahren hergestellten Ionenaustauscher sind ebenfalls von der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

Die Herstellung der in dem Verfahren eingesetzten Polymeren mit funktionellen Gruppen der Formel (I) erfolgt bevorzugt dadurch, dass man:

- a) Monomertröpfchen aus wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung und wenigstens einem Initiator zu einem Perlpolymerisat umsetzt,
- b) das Perlpolymerisat aus Schritt a) mit Phthalimidderivaten phthalimidomethyliert,
- c) das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat aus Schritt b) zu aminomethyliertem Perlpolymerisat umsetzt und gegebenenfalls in einem weiteren Schritt
- d) das aminomethylierte Perlpolymerisat durch Alkylierung zu Ionenaustauschern enthaltend sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen reagieren lässt.

In Verfahrensschritt a) wird wenigstens eine monovinylaromatische Verbindung und wenigstens eine polyvinylaromatische Verbindung eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Mischungen zweier oder mehrerer monovinylaromatischer Verbindungen und Mischungen zweier oder mehrerer polyvinylaromatischer Verbindungen einzusetzen.

Als monovinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden in Verfahrensschritt a) bevorzugt Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, oder Chlormethylstyrol eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt wird Styrol oder Mischungen aus Styrol mit den vorgenannten Monomeren, bevorzugt mit Ethylstyrol, eingesetzt.

Bevorzugte polyvinylaromatische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind für Verfahrensschritt a) Divinylbenzol, Divinyltoluol, Trivinylbenzol, Divinylnaphtalin, oder Trivinylnaphtalin, insbesondere bevorzugt Divinylbenzol.

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. Im Falle des Einsatzes von Divinylbenzol sind kommerzielle Divinylbenzolqualitäten, die neben den  
5 Isomeren des Divinylbenzols auch Ethylvinylbenzol enthalten, ausreichend.

Der Begriff Perlpolymerisat stellt im Sinne der Erfindung ein kugelförmiges, vernetztes Polymerisat dar.

Die Ausbildung makroporöser Perlpolymerisate erfolgt vorzugsweise durch Zusatz von Inertmaterialien, bevorzugt wenigstens eines Porogens, zu der Monomermischung bei  
10 der Polymerisation, um im Perlpolymerisat eine makroporöse Struktur zu erzeugen. Insbesondere bevorzugte Porogene sind Hexan, Octan, Isooctan, Isododecan, Methyl-ethylketon, Butanol oder Octanol und deren Isomeren. Es sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Perlpolymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasser-  
15 stoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

In US 4382124 werden als Porogen die ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einzusetzenden Alkohole mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen zur Herstellung monodisperser, makroporöser Perlpolymerisate auf Styrol/Divinylbenzol-Basis eingesetzt. Ferner wird eine Übersicht der Herstellmethoden makroporöser Perlpoly-  
20 merisate gegeben.

Bevorzugt wird in Verfahrensschritt a) mindestens ein Porogen zugesetzt.

Die gemäß Verfahrensschritt a) hergestellten Perlpolymerisate können in heterodisperser oder monodisperser Form hergestellt werden.

Die Herstellung heterodisperser Perlpolymerisate geschieht nach allgemeinen, dem  
25 Fachmann bekannten Verfahren, z.B. mit Hilfe der Suspensionspolymerisation.

Bevorzugt werden monodisperse Perlpolymerisate in Verfahrensschritt a) hergestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen in Verfahrensschritt a) mikroverkapselte Monomertröpfchen bei der Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten zum Einsatz.

30 Für die Mikroverkapselung der Monomertröpfchen kommen die für den Einsatz als Komplexkoazervate bekannten Materialien in Frage, insbesondere Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Polyurethane oder Polyharnstoffe.

Als natürliches Polyamid wird bevorzugt Gelatine eingesetzt. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Komplexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von beispielsweise 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 und gelatinehaltigen Komplexkoazervaten wird in der EP 0 046 535 A eingehend beschrieben. Die Methoden der Verkapselung mit synthetischen Polymeren sind bekannt. Bevorzugt ist die Phasengrenzflächenkondensation, bei der eine im Monomertröpfchen gelöste Reaktivkomponente (insbesondere ein Isocyanat oder ein Säurechlorid) mit einer zweiten, in der wässrigen Phase gelösten Reaktivkomponente (insbesondere einem Amin), zur Reaktion gebracht wird.

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

Die Initiatoren 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.

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

Bei der Herstellung von monodispersen Perlpolymerisaten in Verfahrensschritt a) kann die wässrige Phase in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform einen gelösten Polymerisationsinhibitor enthalten. Als Inhibitoren kommen in diesem Fall sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Bevorzugte anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen, insbesondere bevorzugt Hydroxylamin, Hydrazin, Natri-

umnitrit und Kaliumnitrit, Salze der phosphorigen Säure wie Natriumhydrogenphosphit sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Natriumdithionit, Natriumthiosulfat, Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumrhodanid und Ammoniumrhodanid. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Resorcin, Brenzkatechin, tert.-Butylbrenzkatechin, Pyrogallol und Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Aldehyden. Weitere bevorzugte organische Inhibitoren sind stickstoffhaltige Verbindungen. Insbesondere bevorzugt sind Hydroxylaminderivate wie beispielsweise N,N-Diethylhydroxylamin, N-Isopropylhydroxylamin sowie sulfonierte oder carboxylierte N-Alkylhydroxylamin- oder N,N-Dialkylhydroxylaminderivate, Hydrazinderivate wie beispielsweise N,N-Hydrazinodiessigsäure, Nitrosoverbindungen wie beispielsweise 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 monodispersen, Monomertropfchen zum monodispersen Perlpolymerisat erfolgt, gegebenenfalls bzw. bevorzugt in Anwesenheit eines oder mehrerer Schutzkolloide in der wässrigen Phase. Als Schutzkolloide eignen sich natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, bevorzugt Gelatine, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern. Bevorzugt sind ferner Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose. Insbesondere bevorzugt 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 monodispersen Perlpolymerisat kann in einer alternativen bevorzugten Ausführungsform 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. Borat in der wässrigen Phase beträgt beispielsweise 0,5 - 500 mmol/l und vorzugsweise 2,5 - 100 mmol/l.

Die Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation zum monodispersen Perlpolymerisat 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 Schwebelage zu halten und die Abführung der Polymerisationswärme zu unterstützen. Für diese Aufgabe können verschiedene Rührertypen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Gitterrührer mit axialer Wirkung.

Das Volumenverhältnis von verkapselten Monomertröpfchen zu wässriger Phase beträgt im Allgemeinen 1 : 0,75 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 6.

Die Polymerisationstemperatur zum monodispersen Perlpolymerisat 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 im Allgemeinen 0,5 bis etwa 20 Stunden. Es hat sich bewährt, ein Temperaturprogramm anzuwenden, bei dem die Polymerisation bei niedriger Temperatur, beispielsweise 60°C begonnen wird und die Reaktionstemperatur mit fortschreitendem Polymerisationsumsatz gesteigert wird. Auf diese Weise lässt sich beispielsweise die Forderung nach sicherem Reaktionsverlauf und hohem Polymerisationsumsatz sehr gut erfüllen. Nach der Polymerisation wird das monodisperse Perlpolymerisat mit üblichen Methoden, beispielsweise durch Filtrieren oder Dekantieren, isoliert und gegebenenfalls gewaschen.

Die Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate mit Hilfe des Jetting Prinzipes oder des Seed-Feed-Prinzip ist aus dem Stand der Technik bekannt und z.B. in US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US 4 419 245 oder WO 93/12167 beschrieben.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der monodispersen Perlpolymerisate mit Hilfe des Jetting Prinzipes oder des Seed-Feed-Prinzip.

Bevorzugt wird in Verfahrensschritt a) ein makroporöses, monodisperses Perlpolymerisat hergestellt.

Im Verfahrensschritt b) wird bevorzugt zunächst das Amidomethylierungsreagens hergestellt. Dazu wird beispielsweise ein Phthalimid oder ein Phthalimidderivat in einem Lösungsmittel gelöst und mit Formalin versetzt. Anschließend wird unter Wasserabspaltung hieraus ein Bis(phthalimido)ether gebildet. Bevorzugte Phthalimidderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Phthalimid selber oder substituierte Phthalimide, beispielsweise Methylphthalimid. In Verfahrensschritt b.) könnte aber ebenfalls das

Phthalimidderivat bzw. das Phthalimid in Gegenwart von Paraformaldehyd mit dem Perlpolymerisat aus Schritt a.) umgesetzt werden.

Im Allgemeinen liegt das molare Verhältnis der Phthalimiderivate zu den Perlpolymerisaten im Verfahrensschritt b) bei 0,15:1 bis 1,7:1, wobei auch andere Stoffmengenverhältnisse gewählt werden können. Bevorzugt wird das Phthalimidderivat in einem Stoffmengenverhältnis von 0,7:1 bis 1,45:1 in Verfahrensschritt b) eingesetzt.

Formalin wird üblicherweise bezogen auf das Phthalimidderivat im Überschuß eingesetzt, es können aber auch andere Mengen eingesetzt werden. Bevorzugt wird pro mol Phthalimidderivat 1,01 bis 1,2 mol Formalin eingesetzt.

10 Im Allgemeinen kommen im Verfahrensschritt b) inerte Lösungsmittel zum Einsatz, die geeignet sind, das Polymer zu quellen, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Dichlorethan oder Methylenchlorid. Es sind aber auch Verfahren denkbar, die ohne Einsatz von Lösungsmitteln durchführbar sind.

15 Im Verfahrensschritt b) wird das Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten kondensiert. Als Katalysator wird hierbei Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt, um daraus ein  $\text{SO}_3$ -Addukt des Phthalimidderivats im inerten Lösungsmittel herzustellen.

20 Im Verfahrensschritt b) wird üblicherweise der Katalysator im Unterschuss zum Phthalimidderivat zugesetzt, wenn gleich auch größere Mengen verwendet werden können. Bevorzugt liegt das molare Verhältnis des Katalysators zu den Phthalimidderivaten zwischen 0,1 : 1 und 0,45 : 1 . Besonders bevorzugt liegt das molare Verhältnis des Katalysators zu den Phthalimidderivaten zwischen 0,2 : 1 und 0,4 : 1.

Verfahrensschritt b) wird bei Temperaturen zwischen 20 bis 120°C, bevorzugt 50 bis 100°C, besonders bevorzugt 60 bis 90°C durchgeführt.

25 Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der Aminomethylgruppe erfolgt im Verfahrensschritt c) durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120 -190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Dieses  
30 Verfahren ermöglicht die Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Perlpolymerisate.

Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat wird im Allgemeinen mit voll entsalztem Wasser alkalifrei gewaschen. Es kann aber auch ohne Nachbehandlung eingesetzt werden.

Das aminomethylierte Perlpolymerisat aus Schritt c.) stellt bereits einen schwach basischen Anionenaustauscher dar und kann als solcher eingesetzt werden. Daher ist der  
5 Verfahrensschritt d.) optional. Bevorzugt wird aber ein weiterer Verfahrensschritt d.) eingesetzt, bei dem das aminomethylierte Perlpolymerisat alkyliert wird.

Im Verfahrensschritt d) erfolgt die Herstellung von schwach basischen Anionenaustauschern durch Umsetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates aus Schritt c.) mit  
10 Alkylierungsmitteln.

Bevorzugte Alkylierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Alkylhalogenide, Halogenalkohole, Alkylsulfate, Dialkylsulfate, Alkyloxide, Leuckart-Wallach-Reagenzien, wie z.B. und vorzugsweise Formaldehyd / Ameisensäuregemische oder Kombinationen dieser Alkylierungsmittel untereinander bzw. nacheinander.

15 Besonders bevorzugt werden Chlormethan, Ethylenoxid, Propylenoxid sowie die Leuckert-Wallach-Reagenzien, wie z.B. und vorzugsweise Formaldehyd / Ameisensäuregemische, oder deren Kombination eingesetzt. Beispielhaft werden Leuckart-Wallach-Reagenzien in Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968, 8. Auflage, Seite 479 beschrieben.

20 Bezogen auf die molare Menge an Stickstoff, die in den in Verfahrensschritt c.) hergestellten aminomethylierten Perlpolymerisate enthalten ist wird im Allgemeinen und vorzugsweise zwischen 0,1 bis 6 mol an Alkylierungsmitteln, besonders bevorzugt zwischen 1 mol und 4 mol, in Verfahrensschritt d.) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird zwischen 1 mol und 2 mol an Alkylierungsmitteln in Verfahrensschritt c.) bezogen  
25 auf die molare Menge an Stickstoff, die in den in Verfahrensschritt c.) hergestellten aminomethylierten Perlpolymerisate enthalten ist, in Verfahrensschritt d.) eingesetzt.

Als Suspensionsmedium werden üblicherweise Wasser oder Mineralsäuren eingesetzt. Gegebenenfalls können aber auch in Abhängigkeit des gewünschten Produktes Basen zugesetzt werden. Bevorzugt wird Wasser eingesetzt. Als Basen kommen gegebenenfalls  
30 Natronlauge, Kalilauge oder basische, jedoch nicht nucleophile Amine in Frage.

Der Verfahrensschritt d) wird im Allgemeinen und vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 110°C. Verfahrensschritt d) wird

bei Drücken von Normaldruck bis 6 bar gemessen bei 20 °C, bevorzugt bei Normaldruck bis 4 bar gemessen bei 20 °C durchgeführt.

Das in den Schritten a.) bis c.) beschriebene Verfahren ist als Phthalimidverfahren bekannt. Neben dem Phthalimidverfahren besteht ebenfalls die Möglichkeit mit Hilfe  
5 des Chlormethylierungsverfahrens ein aminomethyliertes Perlpolymerisat herzustellen. Nach dem Chlormethylierungsverfahren, das z.B. in der EP-A 1 568 660 beschrieben wird, werden zunächst Perlpolymerisate - meist auf Styrol/Divinylbenzol Basis - hergestellt, chlormethyliert und anschließend mit Aminen umgesetzt (Helfferich, Ionenaustauscher, Seite 46 -58 , Verlag Chemie, Weinheim, 1959) sowie EP-A 0 481 603).  
10 Der Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I) kann nach dem Phthalimidverfahren oder dem Chlormethylierungsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Ionenaustauschers nach dem Phthalimidverfahren, gemäß Verfahrensschritte a.) bis c.), der dann gegebenenfalls gemäß Schritt d.) alkyliert wird, um einen schwach basischen  
15 Anionenaustauscher mit sekundären und/oder tertiären Aminogruppen zu erzeugen.

Falls das aminomethylierte Perlpolymerisat gemäß Schritt d.) alkyliert wird, entsteht bevorzugt ein Ionenaustauscher, bei dem die funktionellen Gruppen der Formel (I) tertiäre Aminogruppen darstellen. In diesem Fall sind  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl. Im allgemeinen enthält dieser Ionenaustauscher dann  
20 noch sekundäre und primäre Aminogruppen in einer geringeren Menge. Der Substitutionsgrad der Ionenaustauscher mit Polymeren mit funktionellen Gruppen der Formel (I) gibt das Verhältnis zwischen nicht-substituierten und alkylierten Aminogruppen an. Der Substitutionsgrad kann daher zwischen 0 und 2 liegen. Bei einem Substitutionsgrad von 0 würde keine Alkylierung stattgefunden sein und die funktionellen Gruppen  
25 der Formel (I) würden als primäre Aminogruppen vorliegen. Bei einem Substitutionsgrad von 2 würden sämtliche Aminogruppen dialkyliert vorliegen. Der Substitutionsgrad des erfindungsgemäßen Ionenaustauschers liegt im Allgemeinen und vorzugsweise zwischen 0 und 2, bevorzugt zwischen 1 und 2 und ganz bevorzugt zwischen 1,1 und 1,6.

30 Bevorzugt sind daher Ionenaustauscher enthaltend Polymere mit funktionellen Gruppen der Formel (I) mit einem Substitutionsgrad von 1,1 bis 1,6 und zumindest einem Cobalthexacyanoferrat(II)komplex.

Es ist bekannt, dass Polymere mit funktionellen Gruppen der Formel (I) Ionenaustauscher sind und schwach basischen Anionenaustauscher darstellen. Diese Ionenaustauscher werden zu dem erfindungsgemäßen Ionenaustauscher bevorzugt durch Be-  
35

ladung mit zweiwertigen Übergangsmetallsalzen in einem wässrigen Medium und in einem weiteren Schritt durch Umsetzung mit mindestens einem Alkalimetallhexacyanoferrat (II).

Daher ist von der Erfindung ebenfalls ein Herstellungsverfahren umfasst, bei dem

- 5 a) Monomertröpfchen aus wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung und wenigstens einem Initiator zu einem Perlpolymerisat umgesetzt werden,
- b) das Perlpolymerisat aus Schritt a) mit Phthalimidderivaten phthalimidomethyliert wird,
- 10 c) das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat aus Schritt b) zu aminomethyliertem Perlpolymerisat umgesetzt wird und gegebenenfalls
- d) das aminomethylierte Perlpolymerisat durch Alkylierung zu Ionenaustauschern mit sekundären und /oder tertiären Aminogruppen reagiert und
- 15 e) der Ionenaustauscher aus Schritt c.) oder Schritt d.) mit mindestens einem zweiwertigen oder dreiwertigen Übergangsmetallsalz in einem wässrigen Medium beladen wird und
- f) der übergangsmetallhaltige Ionenaustauscher aus Schritt e.) mit mindestens einem Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat umgesetzt wird.

20 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt e.) mit einem zweiwertigen Übergangsmetallsalz. Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt e.) mit einem zweiwertigen Cobaltmetallsalz. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt e.) mit Cobalt(II)sulfat

25 Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt f.) mit einem Alkalimetallhexacyanoferrat(II). Besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt f.) mit einem Alkalimetallhexacyanoferrat (II). Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt f.) mit Kaliumhexacyanoferrat (II).

30 Im Allgemeinen und vorzugsweise liegt die Stoffmenge an eingesetztem Übergangsmetallsalz pro Gramm Perlpolymerisat (Trockengewicht) in Schritt d.) zwischen  $10^{-5}$  mol und 0,5 mol. Besonders bevorzugt liegt die Stoffmenge an eingesetztem Übergangsmetallsalz pro Gramm Perlpolymerisat (Trockengewicht) in Schritt d) zwischen  $10^{-3}$  mol und 0,3 mol.

Im Allgemeinen und vorzugsweise liegt das Stoffmengenverhältnis an eingesetztem Alkali- und Ammoniumhexacyanoferrat zu dem Übergangsmetallsalz zwischen 10 : 1 und 1 : 10. Besonders bevorzugt liegt das Stoffmengenverhältnis an eingesetztem Alkali- und Ammoniumhexacyanoferrat zu dem Übergangsmetallsalz zwischen 2 : 1  
5 und 1 : 2.

Der Rahmen der Erfindung umfasst alle oben stehenden und im Folgenden aufgeführten, allgemeinen oder in Vorzugsbereichen genannten Restdefinitionen, Parameter und Erläuterungen untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen in beliebiger Kombination.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Ionenaustauscher eignen sich insbesondere für die Adsorption von Caesiumionen. Daher ist von der Erfindung ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher zur Entfernung und Aufreinigung von Caesiumionen umfasst. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung des erfindungsgemäßen Ionenaustauschers zur Entfernung von Caesiumionen aus Abwasser und  
15 Kühlwasser.

Die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher eignen sich zur Adsorption von Caesiumionen und weisen eine hohe Caesiumkapazität auf. Zudem sind die erfindungsgemäßen Ionenaustauscher sehr stabil und halten hohe mechanische Belastungen aus. Daher weisen sie ebenfalls die für industrielle Prozesse notwendige Abriebstabilität auf.

20 Die nachfolgenden Beispiele dienen nur der Beschreibung der Erfindung und sollen diese nicht beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

- 5 1a) Herstellung eines monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10 l Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25 °C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g mikroverkapselter Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt.

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

Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

- 1b) Herstellung eines amidomethylierten Perlpolymerisates

25 Bei Raumtemperatur werden 2218 ml Dichlorethan, 823 g Phthalimid und 569 g 30 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 60,4 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 255 g 65 %iges Oleum und anschließend 30 424 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) eindosiert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, voll entsalztes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat : 2580 ml

1c) Herstellung eines aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 2545 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat aus 1b) werden 1454 g 50 gew.-%ige Natronlauge und 1340 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die  
5 Suspension wird in 2 Stunden auf 180°C erhitzt und 8 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat : 2155 ml

Bestimmung der Menge an basischen Gruppen : 2,41 mol/ Liter Harz

1d) Herstellung eines Perlpolymerisates mit tertiären Aminogruppen

10 In einem Reaktor werden 450 ml voll entsalztes Wasser, 900 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus 1c) und 270 g 30 gew.-%ige Formalinlösung bei Raumtemperatur vorgelegt. Die Suspension wird auf 40°C erwärmt. Der pH Wert der Suspension wird durch Dosierung von 85 gew.-%iger Ameisensäure auf pH 3 eingestellt. Innerhalb von  
15 dieser Zeit wird der pH-Wert durch Dosierung von Ameisensäure bei 3,0 gehalten. Nach Erreichen der Rückflusstemperatur wird der pH-Wert zunächst durch Dosierung von Ameisensäure, dann durch Dosierung von 50 gew.-%iger Schwefelsäure pH-Wert auf 2 eingestellt. Es wird 30 Minuten bei pH 2 nachgerührt. Dann wird weiter 50 gew.-%ige Schwefelsäure dosiert und der pH-Wert auf 1 eingestellt. Bei pH 1 und Rück-  
20 flusstemperatur wird weitere 10 Stunden gerührt.

Der Ansatz wird abgekühlt, das Harz auf einem Sieb abfiltriert, mit voll entsalztem Wasser gewaschen und anschließend werden über das Harz 2500 ml 4 gew. % ige wässrige Natronlauge filtriert. Anschließend wird mit Wasser gewaschen.

Volumenausbeute : 965 ml

25 Bestimmung der Menge an basischen Gruppen : 2,22 mol/ Liter Harz

Der Substitutionsgrad beträgt 1,3.

## **Beispiel 2**

Herstellung eines Caesium-selektiven Ionenaustauschers auf Basis eines aminomethylierten Perlpolymerisates

19,7 g (0,07 mol) Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat werden in 350 ml vollentsalztem Wasser gelöst. Anschließend werden unter Rühren 350 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat (0,625 mol) aus Beispiel 1d) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 44,4 g (0,105 mol) Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat in 350 ml vollentsalztem Wasser zugegeben. Mit 78%-iger Schwefelsäure wird auf pH=7 eingestellt und die Suspension für 7 h bei pH=7 gerührt.

Die Suspension wird auf ein Sieb gegeben, man lässt die verbliebene Reaktionslösung ablaufen und wäscht den Ionenaustauscher auf dem Sieb mit voll entsalztem Wasser aus.

Ausbeute : 375 ml

Cobaltgehalt: 3,8 Gew. % (Trockengewicht)

Eisengehalt : 5,5 Gew. % (Trockengewicht)

### Vergleichsbeispiel 1

15 (Einsatz eines stark basischen Anionenaustauschers mit quartären Ammoniumgruppen)

Herstellung eines Caesium-selektiven Ionenaustauschers auf Basis eines quaternierten aminomethylierten Perlpolymerisates

44,4 g (0,105 mol) Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat werden in 350 ml Wasser gelöst. Anschließend werden unter Rühren 521 ml eines stark basischen Anionenaustauschers (0,625 mol) zugegeben und 5 h bei Raumtemperatur gerüttelt. Die Suspension wird auf ein Sieb gegeben, man lässt die verbliebene Reaktionslösung ablaufen und wäscht den Ionenaustauscher auf dem Sieb mit voll entsalztem Wasser aus. Das Harz wird anschließend in eine Lösung von 19,7 g (0,07 mol) Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat in 350 ml Edewasser gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerüttelt. Die Suspension wird auf ein Sieb gegeben, man lässt die verbliebene Reaktionslösung ablaufen und wäscht den Ionenaustauscher auf dem Sieb mit voll entsalztem Wasser aus.

Ausbeute : 470 ml

30 Cobaltgehalt: 2,1 Gew. % (Trockengewicht)

Eisengehalt : 2,9 Gew. % (Trockengewicht)

### **Vergleichsbeispiel 2**

(Einsatz eines schwach basischen Anionenaustauschers mit tertiären Amingruppen)

Herstellung eines Caesium-selektiven Ionenaustauschers auf Basis eines schwach  
5 basischen, heterodispersen Anionenaustauschers mit tertiären Amingruppen (IRA 96)

11,2 g (0,04 mol) Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat werden in 200 ml vollentsalztem Was-  
ser gelöst. Anschließend werden unter Rühren 200 ml IRA 96 (0,28 mol) zugegeben  
und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird innerhalb von einer Stunde  
eine Lösung aus 25,3 g (0,06 mol) Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat in 200 ml voll-  
10 entsalztem Wasser zugegeben. Mit 50%-iger Schwefelsäure wird auf pH=7 eingestellt  
und die Suspension für 5 h bei pH= 7 gerührt.

Die Suspension wird auf ein Sieb gegeben, man lässt die verbliebene Reaktionslösung  
ablaufen und wäscht den Ionenaustauscher auf dem Sieb mit voll entsalztem Wasser  
aus.

15 Ausbeute : 210 ml

Cobaltgehalt: 0,75 Gew. % (Trockengewicht)

Eisengehalt : 3,4 Gew. % (Trockengewicht)

### **Beispiel 3** Bestimmung der Aufnahmefähigkeit für Caesium

Zur Herstellung einer Cs-Stammlösung werden 139,4 mg CsCl (22 mg/l Caesium),  
20 276,6 mg CaCl<sub>2</sub> (20 mg/l Calcium) und 200 g NaCl (40 g/l Kochsalz) in 5 l VE-Wasser  
gelöst, der pH-Wert wird dabei mit Natronlauge auf pH= 7 eingestellt.

Es werden jeweils 500 mg des vorsichtig trocken getupften Harzes in 800 ml der oben  
angesetzten Stammlösung gegeben. Das Gemisch wird 24 h bei Raumtemperatur und  
einer Geschwindigkeit von 130 RPM geschüttelt. Anschließend wird die Caesiumkon-  
25 zentration in der Lösung mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelt.

Tabelle 1:

Harz	Anfangskonzentration Cs [mg/l]	Endkonzentration Cs [mg/l]	Abscheidung [%]
Beispiel 2	22	0,6	97
Vergleichs- beispiel 1	22	7,8	65

Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen Harze eine bis zu 32 % höhere Aufnahmekapazität an Caesiumionen haben als stark basische Anionenaustauscher mit quartären Ammoniumgruppen, wie sie z.B. aus Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 166, S. 1148 – 1153 bekannt sind.

Zudem wird aus dem Vergleichsbeispiel 2 deutlich, dass schwach basische tertiäre Anionenaustauscher mit einem Substitutionsgrad über 85 %, die mit Hilfe des Chlor-methylierungsverfahrens hergestellt wurden, wie z.B. das IRA 96, Cobalt (II)-Ionen nur in geringen Mengen aufnehmen. Im Vergleich dazu werden durch das erfindungsgemäße Harz fast 5 mal mehr Cobalt(II) – Ionen aufgenommen.

### Untersuchungsmethoden

#### Bestimmung der Menge an basischen Gruppen

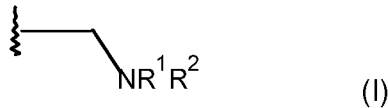
100 ml des aminomethylierten Perlpolymerisates werden auf dem Stampfvolumeter eingerüttelt und anschließend mit vollentsalztem Wasser in eine Glassäule gespült. In 1 Stunde und 40 Minuten werden 1000 ml 2 gew.-%ige Natronlauge überfiltriert. Anschließend wird vollentsalztes Wasser überfiltriert bis 100 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 vollentsalztem Wasser und 100 ml 1 N Salzsäure versetzt. Die Suspension wird 30 Minuten gerührt und anschließend in eine Glassäule gefüllt. Die Flüssigkeit wird abgelassen. Es werden weitere 100 ml 1 N Salzsäure über das Harz in 20 Minuten filtriert. Anschließend werden 200 ml Methanol überfiltriert. Alle Eluate werden gesammelt und vereinigt und mit 1 N Natronlauge gegen Methylorange titriert.

Die Menge an Aminomethylgruppen in 1 Liter aminomethyliertem Harz errechnet sich nach folgender Formel:  $(200 - V) \cdot 20 = \text{mol Aminomethylgruppen pro Liter Harz}$ , worin V für Volumen der bei der Titration verbrauchten 1 N Natronlauge steht.



9. Ionenaustauscher gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergangsmetallhexacyanoferratkomplex Cobalthexacyanoferrat(II)komplex ist.
10. Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher, bei dem ein Ionenaustauscher enthaltend Polymer mit funktionellen Gruppen der Formel (I)



wobei  ein Polystyrol Copolymergerüst darstellt und

- 10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder H stehen, in Gegenwart von mindestens einem Übergangsmetallsalz und in Gegenwart mindestens eines Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat in einem wässrigen Medium umgesetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung des Ionenaustauschers gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den eingesetzten Ionenaustauscher, enthaltend funktionelle Gruppen der Formel (I), wie folgt herstellt:

- 15 a) Monomertröpfchen aus wenigstens einer monovinylaromatischen Verbindung und wenigstens einer polyvinylaromatischen Verbindung und wenigstens einem Initiator zu einem Perlpolymerisat umsetzt,
- 20 b) das Perlpolymerisat aus Schritt a) mit Phthalimidderivaten phthalimidomethyliert,
- c) das phthalimidomethylierte Perlpolymerisat aus Schritt b) zu aminomethyliertem Perlpolymerisat umsetzt und gegebenenfalls
- 25 d) das aminomethylierte Perlpolymerisat durch Alkylierung zu Ionenaustauschern mit sekundären und/oder tertiären Aminogruppen reagieren lässt und
- e) der Ionenaustauscher aus Schritt c.) oder Schritt d.) mit mindestens einem zweiwertigen oder dreiwertigen Übergangsmetallsalz in einem wässrigen Medium beladen wird und

- f) der Übergangsmetallhaltige Ionenaustauscher aus Schritt e.) mit mindestens einem Alkalimetall- oder Ammoniumhexacyanoferrat umgesetzt wird.
12. Verfahren zur Herstellung des Ionenaustauschers gemäß Anspruch 10 oder 11,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass als Übergangsmetallsalze in Schritt e) Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)bromid, Nickel(II)nitrat, Nickel(II)sulfat, Nickel(II)chlorid, Nickel(II)bromid Cobalt(III)sulfat, Cobalt(III)chlorid, Cobalt(III)bromid, Nickel(III)nitrat, Nickel(III)sulfat, Nickel(III)chlorid, Nickel(III)bromid, Cobalt(II)nitrat oder Cobalt(III)nitrat und deren Hydrate und  
10 Gemische eingesetzt werden.
13. Verfahren zur Herstellung des Ionenaustauschers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkalimetallhexacyanoferrat in Schritt f) Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III),  
15 Natriumhexacyanoferrat(II) oder Natriumhexacyanoferrat(III) und deren Hydrate und Gemische eingesetzt werden.
14. Ionenaustauscher hergestellt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12.
15. Verwendung der Ionenaustauscher gemäß Anspruch 1 oder 14 zur Entfernung und Aufreinigung von Caesiumionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/065841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J41/14 B01J41/04 B01J47/00 G21F9/12 C02F1/42  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01J G21F C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Koichi Tanihara: "Preparation of Insoluble Hexacyanoferrate(II)-Macroporous Ion Exchange Resin Composites and Comparison of Their Performance as a Regenerable Ion Exchanger for Cesium", Nippon Kagaku Kaishi, 6 March 1996 (1996-03-06), pages 835-841, XP055241540, Japan DOI: <a href="http://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835">http://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835</a> Retrieved from the Internet: URL: <a href="https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1972/1996/9/1996_9_835/_pdf">https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1972/1996/9/1996_9_835/_pdf</a> [retrieved on 2016-01-14] abstract page 835, right-hand column - page 836, left-hand column page 840 -/--	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search <b>31 August 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>09/09/2016</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Kaluza, Nicoleta</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/065841

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	<p>figures 6,7 ----- Anonymous: "Amberlite IRA96", 1 January 2014 (2014-01-01), pages 1-2, XP055241556, Retrieved from the Internet: URL:http://www.desal.co.uk/pdfs/Resin/Amberlite_IRA96.pdf [retrieved on 2016-01-14] the whole document</p>	1-15
Y	<p>----- WO 2007/101584 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BRINGS BURKHARD [DE]; KLIPPER REINHOLD) 13 September 2007 (2007-09-13) claims 1-10 page 10, line 3 - page 11, line 8</p>	1-15
Y	<p>----- US 5 601 722 A (TANIHARA KOICHI [JP]) 11 February 1997 (1997-02-11) claims 1-6 column 4, line 35 - line 45 -----</p>	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/065841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007101584	A2	13-09-2007	
		DE 102006011316 A1	13-09-2007
		EP 1997113 A2	03-12-2008
		US 2009218289 A1	03-09-2009
		WO 2007101584 A2	13-09-2007
-----			
US 5601722	A	11-02-1997	
		JP 2560253 B2	04-12-1996
		JP H07308590 A	28-11-1995
		US 5601722 A	11-02-1997
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J41/14 B01J41/04 B01J47/00 G21F9/12 C02F1/42 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J G21F C02F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Koichi Tanihara: "Preparation of Insoluble Hexacyanoferrate(II)-Macroporous Ion Exchange Resin Composites and Comparison of Their Performance as a Regenerable Ion Exchanger for Cesium", Nippon Kagaku Kaishi, 6. März 1996 (1996-03-06), Seiten 835-841, XP055241540, Japan DOI: <a href="http://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835">http://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835</a> Gefunden im Internet: URL: <a href="https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1972/1996/9/1996_9_835/_pdf">https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1972/1996/9/1996_9_835/_pdf</a> [gefunden am 2016-01-14] Zusammenfassung Seite 835, rechte Spalte - Seite 836, linke Spalte Seite 840  -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
31. August 2016	09/09/2016	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kaluza, Nicoleta	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	<p>Abbildungen 6,7 ----- Anonymous: "Amberlite IRA96", 1. Januar 2014 (2014-01-01), Seiten 1-2, XP055241556, Gefunden im Internet: URL:<a href="http://www.desal.co.uk/pdfs/Resin/Amberlite_IRA96.pdf">http://www.desal.co.uk/pdfs/Resin/Amberlite_IRA96.pdf</a> [gefunden am 2016-01-14] das ganze Dokument</p>	1-15
Y	<p>----- WO 2007/101584 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BRINGS BURKHARD [DE]; KLIPPER REINHOLD) 13. September 2007 (2007-09-13) Ansprüche 1-10 Seite 10, Zeile 3 - Seite 11, Zeile 8</p>	1-15
Y	<p>----- US 5 601 722 A (TANIHARA KOICHI [JP]) 11. Februar 1997 (1997-02-11) Ansprüche 1-6 Spalte 4, Zeile 35 - Zeile 45 -----</p>	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/065841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007101584	A2	13-09-2007	
		DE 102006011316 A1	13-09-2007
		EP 1997113 A2	03-12-2008
		US 2009218289 A1	03-09-2009
		WO 2007101584 A2	13-09-2007
-----			
US 5601722	A	11-02-1997	
		JP 2560253 B2	04-12-1996
		JP H07308590 A	28-11-1995
		US 5601722 A	11-02-1997
-----			