

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95195004.5

[45]授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1083457C

[22]申请日 1995.9.8 [24]颁证日 2002.4.24

[21]申请号 95195004.5

[30]优先权

[32]1994.9.9 [33]AU [31]PM8070

[86]国际申请 PCT/AU95/00582 1995.9.8

[87]国际公布 WO96/07675 英 1996.3.14

[85]进入国家阶段日期 1997.3.10

[73]专利权人 澳大利亚瑞凯有限公司

地址 澳大利亚维多利亚州

共同专利权人 联邦科学与工业研究组织

[72]发明人 M·J·巴拉德 R·J·埃尔德里奇

J·S·贝茨

[56]参考文献

US4102846 1978. 7. 25 C08K5/10

US4447475 1984. 5. 8 B01J13/02

审查员 仲惟兵

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 聚合物珠粒及其制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种制造加入固体颗粒的聚合物珠粒的方法,并涉及这种本身属新颖的聚合物珠粒。本发明提供一种制造加入固体颗粒材料的聚合物珠粒的方法,该方法包括制造含分散相的分散体,所述分散相包含一种或多种单体和固体颗粒材料,以及使所述一种或多种单体进行聚合反应以形成所述聚合物珠粒,其中所述分散体进一步包含使材料的固体颗粒分散在分散相中的固体相分散剂,以及所述固体相分散剂与至少一种单体反应,从而经化学反应使其结合进所述的聚合物中。聚合物珠粒包含固体颗粒材料基本上均匀地分散于其中的聚合物基体,其中聚合物基体含经化学反应结合进聚合物基体中的固体相分散剂。

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

权 利 要 求 书

1. 一种制造选自离子交换树脂、大孔珠粒及其组合的聚合物珠粒的方法，所述聚合物珠粒加有固体颗粒材料，所述方法包括制造含分散有机相的水性分散体，所述分散有机相包含一种或多种单体和固体颗粒材料，以及使所述一种或多种单体进行悬浮聚合反应以形成所述聚合物珠粒，其中所述水性分散体还包含使固体颗粒材料分散在分散相中的固体相分散剂，以及所述固体相分散剂与至少一种单体反应，从而经化学反应结合进所述的聚合物珠粒中。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中聚合物珠粒是离子交换树脂。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其中离子交换树脂是从交联单体获得的，所述交联单体能提供交联点而且是官能性的单体，所述官能性单体能提供离子交换官能团。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其中交联单体选自二乙烯基单体和含两个或多个双键的聚乙烯基酯化合物。
5. 如权利要求 4 所述的方法，其中二乙烯基单体选自二乙烯基苯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，聚二甲基丙烯酸乙二醇酯，亚甲基双丙烯酰胺和乙二醇二乙烯基醚。
6. 如权利要求 4 所述的方法，其中官能单体选自甲基丙烯酸缩水甘油酯，乙烯基苄基氯，甲基丙烯酸二甲基氨乙酯，N，N-二甲基氨丙基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，乙烯基吡啶，二烯丙胺，及其季铵化衍生物类，N-乙烯基甲酰胺及其水解衍生物类。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中分散相进一步包含一种或多种孔隙促成剂。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述孔隙促成剂选自芳族化合物，醇，酯，饱和烃，卤代溶剂，增塑剂，聚合物，及其混合物。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其中芳族化合物选自苯和甲苯，醇选自丁醇，异辛醇，环己醇，十二烷醇，异戊醇和甲基异丁基甲醇，酯选自乙酸乙酯和乙酸丁酯，饱和烃选自正庚烷和异辛烷，卤代溶剂选自二氯乙烷和三氯乙烯，增塑剂选自邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二丁酯，聚合物选自聚苯乙烯和聚乙酸乙烯酯。

10. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述孔隙促成剂为环己醇与十二烷醇或甲苯的混合物。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体颗粒材料为增重剂。
12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述固体颗粒材料选自二氧化钛，氧化锆，重晶石，锡石，硅石，硅铝酸盐类，氧化镍，氧化铜，氧化锌，硫化锌，和其它氧化物类，硫化物类，重金属的硫酸盐类和碳酸盐类。
13. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体颗粒材料为磁性材料。
14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述固体颗粒材料选自 γ -氧化铁，磁铁矿，二氧化铬，其它金属氧化物类和以铈和稀土材料为基的磁性材料。
15. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体颗粒材料的大小范围为 $0.1\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$ 。
16. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体颗粒材料的大小范围为 $0.1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。
17. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述分散体进一步包含稳定剂。
18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述稳定剂选自聚乙烯醇，明胶，甲基纤维素和聚丙烯酸钠。
19. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述稳定剂的存在量为分散体总重量的 0.01-5.0 重量%。
20. 如权利要求 17 所述的方法，其中以分散体的总重量为基准计，所述稳定剂的存在量为 0.05-2.0 重量%。
21. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述分散体进一步包含引发剂。
22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述引发剂选自偶氮异丁腈，过氧化苯甲酰，过氧化月桂酰和氢过氧化叔丁基。
23. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述引发剂的存在量为单体总重量的 0.01-5.0 重量%。
24. 如权利要求 21 所述的方法，其中以单体的总重量为基准计，所述引发剂的存在量为 0.1-1.0 重量%。
25. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述官能性单体的存在量为单体总重量的 10-99 重量%，所述交联单体的存在量为单体总重量的 1-90 重量%，附加单体的存在量可达单体总重量的 60 重量%。
26. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述官能性单体的存在量为单体总

重量的 50-90 重量%，所述交联单体的存在量为单体总重量的 10-50 重量%，附加单体的存在量可达单体总重量的 30 重量%。

27. 如权利要求 3 所述的方法，其中所存在的单体总量为悬浮聚合混合物重量的 1.0-50 重量%。

5 28. 如权利要求 3 所述的方法，其中所存在的单体总量为悬浮聚合混合物重量的 5.0-30 重量%。

29. 如权利要求 1 所述的方法，其中以单体总重量为基准计，所存在的固体颗粒材料的量为 10-300%。

10 30. 如权利要求 1 所述的方法，其中以单体总重量为基准计，所存在的固体颗粒材料的量为 20-100%。

31. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体相分散剂的存在量为固体颗粒材料重量的 0.10-30.0 重量%。

32. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述固体相分散剂的存在量为固体颗粒材料重量的 1.0-10.0 重量%。

15 33. 如权利要求 3 所述的方法，其中对聚合物珠粒进行处理以活化用于离子交换的聚合物中的活性部位。

34. 如权利要求 33 所述的方法，其中聚合物珠粒经水解、胺化或季铵化处理。

35. 如权利要求 1 所述的方法，其中聚合物珠粒随后经清洗步骤处理。

20 36. 如权利要求 1 所述的方法，其中预先混合分散相的所有组分，然后将它们分散在连续相中。

37. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述分散相进一步包含增韧剂。

38. 按权利要求 1-37 中任一项权利要求所述的方法制得的聚合物珠粒。

25 39. 聚合物珠粒，它选自离子交换树脂、大孔珠粒及其组合，所述珠粒包含固体颗粒材料基本上均匀地分散于其中的聚合物基体，其中聚合物基体含有经化学反应结合进聚合物基体中的固体相分散剂。

40. 如权利要求 39 所述的聚合物珠粒，其中所述聚合物珠粒的大小为 30 μ m-1000 μ m。

30 41. 如权利要求 39 或 40 所述的聚合物珠粒，其中固体颗粒材料为磁性材料。

42. 聚合物珠粒，它选自离子交换树脂、大孔珠粒及其组合，所述珠粒包含固体颗粒材料分散于其中的聚合物基体，其中聚合物基体含经化学反应结合进聚合物基体中的固体相分散剂，并且该聚合物珠粒含有增韧剂。

43. 如权利要求 42 所述的聚合物珠粒，其中所述聚合物珠粒的大小为
5 30 μ m-1000 μ m。

44. 如权利要求 42 所述的聚合物珠粒，其中固体颗粒材料是磁性材料。

说明书

聚合物珠粒及其制造方法

5 本发明涉及加入固体颗粒的聚合物珠粒的制造方法。由本发明方法制造的聚合物珠粒特别适用作离子交换树脂。本发明进一步涉及聚合物珠粒和加入聚合物珠粒的离子交换树脂。

离子交换广泛地作为从水中除去杂质的方法。离子交换方法包括使水通过离子交换树脂的填充床或柱。杂质物吸附到离子交换树脂上。离子交换树脂特别适用于从水中除去杂质。

实质上象离子交换树脂但不含离子交换官能团的交联的聚合物珠粒同样能从水中吸附有机杂质；为此目的所用的一种这样的树脂是 XAD 树脂。在实践中观察到的一些离子交换树脂的杂质去除量可能是由于树脂聚合物基体的吸附。

15 为了在使用时处置方便，上述含或不含离子交换官能度的交联的聚合物珠粒应基本上为球形或椭圆形，理想上它们基本上应是大小一致的且不含非常小的颗粒。这就提高了干树脂或在水中的浓悬浮液的流动性，使树脂可被计量或泵送。这种珠粒可由分散的单体相的聚合制得。

另外，通过提高树脂珠粒的密度，或通过提供另一种如磁化率之类的能将树脂从水中分离出来的性能，含分散的颗粒材料的树脂可使分离更为方便。加入磁性颗粒的树脂由于磁性吸力能快速絮凝和沉降。这种颗粒材料应以防止其在使用过程中由于磨蚀或溶解而损失的方式加入到树脂珠粒中。非常希望的是颗粒材料能均匀地分散在整个聚合物珠粒中。改进的机械强度是均匀颗粒分散体的另一个优点。到目前为止此优点难以实现。

25 制造磁性离子交换树脂的方法在一些已有技术专利中曾披露过。例如，转让给 American Cyanamid Company 的美国专利 2,642,514 披露了一种使用混合的离子交换树脂的离子交换过程。离子交换树脂之一是磁性树脂。通过将试剂混合物进行聚合直到获得粘性糊料来制造磁性树脂。在粘性糊料中加入磁铁矿，搅拌混合物以便将磁铁矿混入。使混合物固化成硬树脂，随后研磨之，便形成磁性树脂的不规则颗粒。

以 Bradtech Limited 名义申请的欧洲专利申请 0,522,856 同样披露了对含

分散在整个聚合物基体中的磁铁矿的聚合物进行研磨或粉碎来制造磁性离子交换树脂。在 U.S. 2,642,514 和 EP 0,522,856 中披露的制造磁性离子交换树脂的方法需要一研磨步骤, 所述研磨步骤提高了过程的费用和复杂性并由于在研磨步骤中形成了不在所需颗粒大小范围内的聚合物颗粒, 增加了损失。

制造磁性离子交换树脂的另一种方法披露在以 ICI Australia Ltd. 名义申请的澳大利亚专利申请 60530/80 中。在该方法中, 磁性多孔交联的共聚物颗粒是由分散聚合过程制成的。将可聚合的乙烯基化合物、磁性粉末、聚合引发剂和悬浮稳定剂的混合物分散在水中并进行聚合。

在以 Mitsubishi Chemical Industries K.K. 名义申请的日本专利申请 62141071 中披露了一种类似的制造磁性离子交换树脂的方法。在该方法中, 为了稳定磁性粉末的分散体, 较好的做法是在混合物中加入如聚乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物, 聚丙烯酰胺-苯乙烯共聚物或聚乙烯基咪唑共聚物之类的电子给予体物质。按此专利, 分散体的处理对于稳定分散态是重要的, 它可通过将已凝集成次级或较大的磁性颗粒破碎成初级颗粒以降低磁性粉末的沉降速度。而且, 该专利必需使用装有所需的特殊混合器的与常规混和设备不同的分散设备。

在 ICI Australia Ltd. 专利申请和 Mitsubishi Chemical Industries K.K. 专利申请中所披露的悬浮体稳定剂不能与用于形成树脂的单体反应, 因而从化学上讲它不能加入树脂中。

本发明的发明者使用 JP 62-141,071 中所述过程进行的实验表明, 用聚乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物作为含 10.8 % γ - Fe_2O_3 的甲基丙烯酸缩水甘油酯/二乙烯基苯共聚物体系的分散剂时, 获得了包封着磁性氧化物的树脂珠粒。然而, 这种珠粒的形状不规则, 尺寸上是极其多分散的, 机械强度差, 并且在珠粒中磁性氧化物的分散差, 装填量也较低。

本发明的一个目的是提供制造加入固体颗粒的聚合物珠粒的改进的方法。

首先, 本发明提供一种制造加入固体颗粒材料的聚合物珠粒的方法, 该方法包括制造含包含一种或几种单体也包含固体颗粒材料的分散相的分散体, 使所述一种或几种单体发生聚合反应生成所述聚合物珠粒, 其中所述分散体还包含使材料的固体颗粒分散在分散相中的固体相分散剂, 并且所述固

体相分散剂与至少一种单体反应，因而经化学反应它被结合进所述聚合物中。

本发明提供一种能制造固体颗粒材料均匀地分散在整个聚合物珠粒中的聚合物珠粒的方法。

5 在本发明的一个较好实例中，有机相是分散相，为方便起见，下面本发明将用作为分散相的有机相来描述。然而，应认识到本发明也包括水相是分散相的情况，在这种情况下，水溶性单体用于制造聚合物珠粒。

10 当有机相构成分散相时，形成了水包油型的分散体。有机相包括能反应形成聚合物珠粒中的聚合物基体的一种或多种单体。特别好的聚合物基体为需要使用两种(或多种)单体的共聚物。聚合物珠粒可以具有离子交换性，并且特别好的是该过程能提供制造离子交换树脂的方法。通常，离子交换树脂需要两种类型的单体：

(a) 能提供交联点的单体；和

(b) 能提供官能团的单体。

15 当然，聚合物链可为共聚物，并且官能团可以通过在聚合物树脂中的一种聚合物单体残基的稍后反应而被加入。因此，当聚合物珠粒用作离子交换树脂时，有机相应包含交联单体和官能性单体，所述官能性单体提供使聚合物具有离子交换能力所必需的官能团或提供可进行稍后反应的位置以提供使聚合物具有离子交换能力所需的官能团。有机相中也可包含其它单体以与
20 交联单体和官能性单体进行共聚合，例如可以包含主链单体。

交联单体可以从大量的单体中加以选择，包括二乙烯基单体类如二乙烯基苯，二甲基丙烯酸乙二醇酯或聚二甲基丙烯酸乙二醇酯或亚甲基双丙烯酰胺，乙二醇二乙烯基醚和含两个或多个双键的聚乙烯基醚化合物类。所列名单未尽。

25 范围广泛的一大批官能性单体也可用于本发明的方法中。合适的单体包括甲基丙烯酸缩水甘油酯，乙烯基苄基氯，甲基丙烯酸二甲基氨乙酯，N，N-二甲基氨丙基丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，乙烯基吡啶，二烯丙胺及其季铵化衍生物类，N-乙烯基甲酰胺及其水解衍生物类，和甲基丙烯酸酯及其衍生物类。所列名单未尽。

30 主链单体包括通过自由基可聚合的任何单体，如苯乙烯，乙烯基甲苯，甲基丙烯酸甲酯和其它丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类。所列名单未尽。

为了提高用聚合物珠粒处理从水中除去杂质的效率，聚合物珠粒最好是大孔的。这就提高了各个珠粒的总的接触表面积。为了制造本发明的大孔聚合物珠粒，分散相应包含一种或多种孔隙促成剂(porogen)。孔隙促成剂分散在形成分散相的整个液滴中，但此孔隙促成剂不参与聚合反应。因此，当聚合反应完成后，通过如洗涤或汽提的方法可将孔隙促成剂从聚合物珠粒中去除，从而在聚合物珠粒中获得大的孔隙度。

用于有机相是分散相的本发明方法的合适的孔隙促成剂包括芳族化合物类如苯和甲苯，醇类如丁醇，异辛醇，环己醇，十二烷醇，异戊醇，和甲基异丁基甲醇，酯类如乙酸乙酯和乙酸丁酯，饱和烃类如正庚烷，异辛烷，卤代溶剂类如二氯乙烷和三氯乙烯，增塑剂类如邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二丁酯，聚合物类如聚苯乙烯和聚乙酸乙烯酯；及其混合物。业已发现环己醇与其它孔隙促成剂，如十二烷醇或甲苯的混合物特别适用作本发明方法的孔隙促成剂。应认识到，上述所列孔隙促成剂的名单未尽，本发明还可包括使用其它的孔隙促成剂和孔隙促成剂的其它组合。

在一个实例中，在聚合物珠粒中加入固体颗粒材料较好地会使珠粒的密度比其它不存在固体颗粒材料的要高。当聚合物珠粒的密度增加时，珠粒的沉降时间减少，这样就可较简单地将珠粒从处理的水样品中分离出来。可将固体颗粒材料说成是一种增重剂，它用于促进聚合物珠粒的快速沉降。

在此实例中，用于本发明的固体颗粒材料可为其密度高于不含此固体的聚合物材料的密度的任何材料。该固体颗粒材料最好不溶于待与聚合物珠粒接触进行处理的水或任何溶液或液体中。同样，最好该固体颗粒材料不与待处理的溶液或液体进行反应。

合适的固体颗粒材料的一些例子包括二氧化钛，氧化锆，重晶石，锡石，硅石，硅铝酸盐类，氧化镍，氧化铜，氧化锌，硫化锌，和其它氧化物类，硫化物类，重金属的硫酸盐类和碳酸盐类。

在一个特别好的实例中，固体颗粒材料为一种磁性材料。在聚合物珠粒中加入固体颗粒磁性材料使珠粒具有磁性。磁力分离技术通常可用于将珠粒从处理的溶液或液体中分离出来。本发明这个实例中所用的固体颗粒磁性材料可为任何磁性的固体材料。其例子包括 γ -氧化铁(γ -Fe₂O₃，即称为天然 γ -氧化铁矿(maghemite)，磁铁矿(Fe₃O₄)，二氧化铬，其它金属氧化物类和较稀少的磁性材料，如那些以铈和其它稀土材料为基的材料。由于价廉，天

然 γ -氧化铁矿是特别好的材料。

固体颗粒材料可以颗粒的形式加入。颗粒的颗粒大小可达本发明方法所得聚合物珠粒的颗粒大小的十分之一。大于此范围的颗粒可能难以均匀地分散到聚合物珠粒中。固体材料颗粒的大小更好地为亚微细粒(例如 $0.1\ \mu\text{m}$ - $500\ \mu\text{m}$), 最好为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。

本发明的方法包括在分散相中的固体相分散剂。固体相分散剂用于使固体材料分散在分散相的液滴中, 形成固体颗粒在分散相中的稳定的分散体(悬浮体), 并且固体相分散剂与一种或多种单体反应, 在化学上反应形成聚合物基体。这两种作用对有效地使固体颗粒材料分散在聚合物珠粒中是必需的。使用合适的固体相分散剂形成了聚合物珠粒, 其中固体颗粒材料均匀地分散在整个聚合物珠粒中, 并且固体相分散剂在化学上与聚合物基体反应。这就避免或至少减轻了固体颗粒材料从聚合物珠粒中渗出的问题。这也避免或至少减轻了若固体材料只存在于珠粒的外表面时可能会发生的在聚合物珠粒使用过程中固体颗粒材料的磨蚀问题。视所用的具体的固体材料和所用的单体来选择固体相分散剂。固体相分散剂应具有良好的与固体材料表面的亲合力, 并能与一种或多种单体反应。

举一个例子, 对于使用二氧化钛或氧化锆颗粒来说, 甲基丙烯酸硅烷酯是合适的固体相分散剂。

本领域的技术熟练者对于所用的特定的反应体系应能容易地选择所需的固体相分散剂。

本发明方法中进行的聚合反应是一种悬浮聚合反应, 它对那些本领域的技术熟练者来说是已知的技术, 本发明采用了控制并监测这种悬浮聚合反应的技术。为了使分散相在连续相中保持液滴悬浮体的形式, 同时避免液滴聚集, 最好使用稳定剂。当分散相是有机相时, 稳定剂可为聚乙烯醇, 明胶, 甲基纤维素或聚丙烯酸钠。应明白的是本发明扩展到包括任何可能适用的稳定剂。以混合物的总重量为基准计, 所存在的稳定剂量一般为 0.01 - 5.0 重量%, 较好地为 0.05 - 2.0 重量%。

通常也必需使用引发剂, 以引发聚合反应。所用的引发剂视反应混合物中存在的单体而定, 并且引发剂的选择和所需的量对技术熟练者来说是清楚的。仅用作举例, 合适的引发剂包括偶氮异丁腈, 过氧化苯甲酰, 过氧化月桂酰和氢过氧化叔丁基。以单体的总重量为基准计, 所用的引发剂的量通常

为 0.01-5.0 wt %，更好地为 0.10-1.0 wt %。

在本发明的一个较好实例中，单体混合物可包含占单体总重量的 10-99 重量%，更好地 50-90 重量%的官能性单体。以单体总重量为基准计，所存在的交联单体的量为 1-90 重量%，更好地为 10-50 重量% (同样的基准)。以
5 单体总重量为基准计，所存在的附加单体的量为 0-60 重量%，更好地为 0-30 重量%。单体总量可占悬浮聚合混合物总重量的 1.0-50 重量%，更好地 5.0-30 重量%。

以单体总重量为基准计，所加入的材料固体颗粒的量较好地 10-300 重量%，更好地为 20-100 重量% (同样的基准)。以材料固体颗粒的重量为基准
10 计，所加入的固体相分散剂的量较好地 0.10-30.0 重量%，更好地为 1.0-10.0 重量%。

通常将有机相与水相混和，然后剪切所得的混合物，可获得分散相(包括单体)在连续相中的分散体。可以调节施加在分散体上的剪切力，来控制分散相的液滴大小。当将分散相的液滴聚合成聚合物珠粒时，施加在分散体上的
15 的剪切力极大地控制着聚合物珠粒的颗粒大小。通常将聚合物珠粒控制在其颗粒大小为 10-5000 μm 。

一旦获得了分散相在连续相中的稳定分散体，将分散体加热到所需的反应温度来引发聚合反应。可将分散体保持在所需的反应温度，直到聚合反应基本上完成。

一旦聚合反应基本上完成之后，任选地对聚合物珠粒进行处理，以活化
20 聚合物中的活性部位以供离子交换并将珠粒回收。对离子交换聚合物上的活化点的活化将取决于待从溶液中分离出来的物质的性质。例如，聚(丙烯酸乙酯)珠粒的水解将提供适用于将如镉和锌之类的过渡金属从溶液中分离出来的弱酸性阳离子型的离子交换树脂。聚合物珠粒的胺化或季铵化可提供适用
25 用于将酸性有机物从溶液中分离出来的离子交换树脂。那些本领域的技术熟练者将清楚地知道的是对离子交换点活化方法的选择通常取决于待从溶液中分离出来的化合物的性质。珠粒在使用前需要清洗。这可通过洗涤珠粒或汽提珠粒的工序实现。

一个清洗聚合物珠粒的方法包括下述步骤：

- 30 (a) 将反应产物加入到大过量的水中，搅拌并使之沉降；
(b) 将珠粒从上层清液中分离出来；

(c) 将分离出来的珠粒加入到大过量的水中，搅拌并使之沉降，之后将珠粒从上层清液中分离出来；

(d) 重复步骤(c) 几次；

(e) 将经水洗的珠粒分散在醇(乙醇)中；

5 (f) 将珠粒从醇中分离出来并干燥。

另一个替换的清洗过程是汽提孔隙促成剂，然后洗涤聚合物珠粒以除去任何游离的固体颗粒材料。

本发明提供一种制造聚合物珠粒的方法，其中固体颗粒材料均匀地分散在整个聚合物珠粒中。在本发明的一个特别好的实例中，制造磁性聚合物珠粒。所形成的聚合物是甲基丙烯酸缩水甘油酯和二乙烯基苯的共聚物。单体存在于也包含环己醇与甲苯或十二烷醇的混合物作为孔隙促成剂的有机相中。用聚乙烯醇作为稳定剂。在有机相中加入如“VAZO” 67 或偶氮异丁腈(AIBN)之类的自由基引发剂作为聚合引发剂，以 γ -氧化铁为磁性材料。在此体系中所用的较好的固体相分散剂是聚(羟基硬脂酸)和聚(吡丙啶)的嵌段共聚物，它以商品名 SOLSPERSE 24000 销售。固体相分散剂与 γ -氧化铁的表面有很高的亲合力，并且通过其伯和仲氨基它也能与甲基丙烯酸缩水甘油酯中的环氧基进行反应，然后来自甲基丙烯酸酯的乙烯基与聚合基团反应从而共价键合到聚合物基体上。最好将有机相的所有组分预先在分开的容器中混和，而后分散在盛在反应容器中的水中。

20 另一方面，本发明提供一种制造加入增韧剂的聚合物珠粒的方法。所选择的增韧剂用于提高聚合物的抗冲击性。可以方便地使用用于提高本发明制得的聚合物珠粒的韧度的常规技术来制造耐用性提高的珠粒。例如，橡胶增韧剂可用于改进以苯乙烯为基的聚合物珠粒的强度和耐用性。使用这些橡胶增韧剂不仅改进了耐用性而且提高了聚合物珠粒的使用期。橡胶增韧剂包括可加入到分散相中的低分子量橡胶。特别好的橡胶增韧剂是以商品名 Kraton D1102 销售的增韧剂，尽管其它商品购得的橡胶增韧剂也可以使用。

再一方面，本发明提供一种包含固体颗粒材料基本上均匀地分散于其中的聚合物基体的聚合物珠粒，其中聚合物基体含有经化学反应进入聚合物基体的固体相分散剂。

30 聚合物珠粒最好为大孔。聚合物珠粒的颗粒大小较好地为 $30\ \mu\text{m}$ - $1000\ \mu\text{m}$ 。固体材料颗粒的颗粒大小为亚微细粒(例如 $0.1\ \mu\text{m}$)- $500\ \mu\text{m}$ ，更好

地为 $0.1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。

固体颗粒材料可用于提高密度，因而提高了聚合物珠粒的重量。适用于本发明的固体颗粒材料的例子包括二氧化钛和氧化锆。

5 在一个特别好的实例中，固体颗粒材料为磁性材料，因此聚合物珠粒将具有磁性。

固体相分散剂为能与用于制造聚合物基体的单体反应而使固体相分散剂结合进聚合物基体中的化合物或物质。而且，固体相分散剂与固体颗粒的表面应具有良好的亲合力，并且它应能化学键合到固体颗粒的表面。使用这种分散剂能使固体颗粒分散到整个聚合物基体中。

10 由于固体颗粒分散到本发明的整个聚合物珠粒中，因而固体颗粒不易从珠粒中去除，这就使珠粒能经受许多处置，例如输运，泵送和混和，而不会使固体颗粒从中发生显著的磨蚀。

又一方面，本发明提供包含固体颗粒材料分散于其中的聚合物基体的聚合物珠粒，其中聚合物基体含有经化学反应进入聚合物基体的固体相分散剂，并且聚合物珠粒含有增韧剂。

15 本发明还提供包含本发明聚合物珠粒的离子交换树脂。

除非上下文另有要求外，贯穿本发明说明书和权利要求书中的下述词语“包含”或其变换的表达方式应被理解成是指包括所述的整体或整体组，但并不排除任何其它的整体或整体组。

20 本发明将参考下述不受其限制的实施例作进一步的描述。

实施例 1

使用下述原料按本发明的方法来制备磁性聚合物珠粒。

1. 水：它是有机相在其中分散而后进行反应的连续介质。

25 2. Gosenhol[®]GH 17：它是一种高分子量的聚合物表面活性剂，一种聚乙烯醇，它使有机相以液滴形式分散在水中。

3. Teric[®]N9：它是一种加入以进一步降低分散的有机相的颗粒大小的低分子量表面活性剂。

4. 环己醇：它是主要的孔隙促成剂：它是单体的溶剂，但对聚合物来说是非溶剂，它促进了树脂珠粒中空隙和内孔隙度的形成。

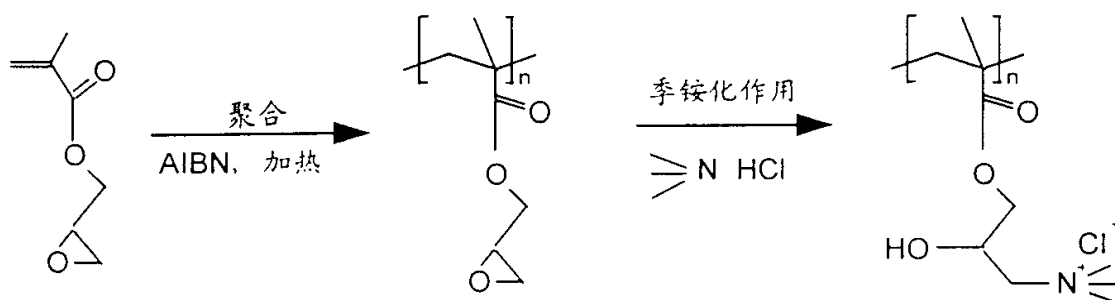
30 5. 十二烷醇：它是次要的孔隙促成剂。

6. Solspers[®]24000 : 它是一种固体相分散剂, 它是聚(羟基硬脂酸)和聚(吡丙啶)的嵌段共聚物。

7. Pferrox[®]2228HC γ -Fe₂O₃ : γ -氧化铁(天然 γ -氧化铁矿)。它是一种使树脂珠粒磁化的磁性氧化物。

5 8. DVB-50(二乙烯基苯): 它是使珠粒交联的单体。

9. GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯): 它是一种单体, 它首先聚合使其结合进珠粒中, 然后季铵化以使季铵基进入珠粒, 从而产生了离子交换点:



10

10. AIBN: 当混合物加热到 50 °C 以上时, 它是引发聚合反应的催化剂。

11. 三甲胺: 它被与甲基丙烯酸缩水甘油酯中的环氧基反应形成季铵离子交换点的胺。

12. 盐酸: 它被用来中和由三甲胺产生的高 pH 值。

15 13. 乙醇: 它作为清洗剂和润湿基。

方法

在 20 L 反应器中加入水(6.3 L), 开动搅拌器并用氮气清扫。然后加入 Gosenhol[®]GH 17(30 g)和 Teric[®]N9(15 g), 将水相加热到 80 °C 以溶解表面活性剂。当加热水时, 将环己醇(1755 g)加到分开的搅拌混和容器中, 开动搅拌器。依次加入十二烷醇(195 g), SOLSPERSE[®]24000(63 g), Pferrox[®]2228HC γ -Fe₂O₃(936 g), 二乙烯基苯(410 g)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(1541 g)。搅拌此混合物, 并声波处理 1 小时。加入偶氮异丁腈(8 g), 再搅拌混合物 5 分钟, 之后将它加入到热的水相中。将所得的分散体保持在 80 °C ($\pm$ 5 °C) 2 小时, 在此过程中发生聚合反应, 形成固体树脂珠粒(2.95 kg)。随后停止氮气清扫, 加入三甲胺和盐酸, 使树脂胺化。这两种物质可以预先混和(由于放热要特加注意), 或者使 pH 保持在 6-8 之间的情况下加

入。然后将反应混合物保持在 80 °C 3 小时。而后将混合物冷至室温，通过重复洗涤、沉降和滗析的循环步骤将珠粒从过量的 γ -Fe₂O₃ 中分离出来(珠粒沉降得比游离的氧化物颗粒更快)。然后过滤树脂珠粒，在乙醇中再分散，随后过滤和用额外的乙醇而后丙酮洗涤，用空气流干燥。由该实施例制得的
5 聚合物珠粒的显微照相图示于图 1A 和 1B 中。从中可以看出，特别是从断裂珠粒的显微照相图 1B 中可以看出，固体颗粒均匀地分散在整个聚合物珠粒中。

天然 γ -氧化铁矿很好地分散在由本实施例制得的整个树脂珠粒中。

10 对比例 1

以 300 g 的规模使用实施例 1 的材料和方法来制备 58 g 树脂，唯一不同的是在制备中省去了 γ -Fe₂O₃ 的分散剂，Solspense 24000。聚合和季铵化之后，获得了细小的暗棕色珠粒。然而，当打开珠粒时，其内部是白色的，只有表面是棕色的。这些珠粒的显微照相图示于图 2A 和 2B 中。图 2B 是断裂
15 珠粒的显微照相，从中可以看出， γ -Fe₂O₃ 只连接在珠粒的表面，而没有分散在其整体中。这意味着珠粒极有可能失去所使用的 γ -Fe₂O₃。

实施例 2

按本发明的方法制造磁性大孔弱酸性阳离子型交换珠粒。用等重量的丙
20 烯酸乙酯代替甲基丙烯酸缩水甘油酯，重复实施例 1 所述的悬浮聚合。在聚合结束时，往水相中加入氢氧化钠(每 mol 丙烯酸乙酯加入 1.5 mol)，在 80 °C 时缓和地搅拌混合物。每隔一段时间取出样品，如实施例 1 所述用水和乙醇滗析洗涤珠粒，然后将其填充到装有多孔玻璃料的玻璃柱中，用稀盐酸洗脱，使丙烯酸钠官能团转变成丙烯酸基。而后在真空烘箱中干燥珠粒。未水
25 解的聚(丙烯酸乙酯)珠粒包含 40.3 重量 % 的氧化铁。在 80 °C 时水解 2 小时后，产物的弱酸容量为 2.1 毫当量/克，并包含 40.2 % 的氧化铁；水解 7 小时后，容量为 2.9 meq/g，氧化铁含量为 38.8 %。

实施例 3

30 使用下述原料按本发明的方法来制备磁性聚合物珠粒。

1. 水：它是有机相在其中分散而后进行反应的连续介质。

2. Gosenhol®GH 20：它是一种高分子量的聚合物表面活性剂，一种聚乙烯醇，它使有机相以液滴形式分散在水中。
3. 环己醇：它是主要的孔隙促成剂：它是单体的溶剂，但对聚合物来说是非溶剂，它促进了树脂珠粒中空隙和内孔隙度的形成。
- 5 4. 甲苯：它是次要的孔隙促成剂。
5. Solsperse®24000：它是一种固体相分散剂，它是聚(羟基硬脂酸)和聚(吡丙啶)的嵌段共聚物。
6. Pferrox®2228HC γ -Fe₂O₃： γ -氧化铁(天然 γ -氧化铁矿)。它是一种使树脂珠粒磁化的磁性氧化物。
- 10 7. KRATON®D1102：它是一种加入到有机相中使聚合物珠粒韧化的低分子量橡胶。
8. DVB-50(二乙烯基苯)：它是使珠粒交联的单体。
9. GMA(甲基丙烯酸缩水甘油酯)：它是一种单体，它首先聚合使其结合进珠粒中，然后季铵化以使季铵基进入珠粒，从而产生了离子交换点。
- 15 10. VAZO®67：当混合物加热到 50 °C 以上时，它是引发聚合反应的催化剂。
11. 三甲胺：它是与甲基丙烯酸缩水甘油酯中的环氧基反应形成季铵离子交换点的胺。
12. 盐酸：它被用来中和由三甲胺产生的高 pH 值。

20

方法

在 5 L 反应器中加入水(2333 g)，开动搅拌器并用氮气清扫。接着加入 Gosenhol®GH20(10 g)，将水相加热到 80 °C。当加热水时，将甲苯(130 g)，DVB-50(130 g)和第一部分环己醇(130 g)加到分开的混和容器中，开动搅拌器。依次加入 Solsperse®24000(21.84 g)和 Pferrox®2228HC γ -Fe₂O₃(325 g)，然后搅拌混合物并声波处理 20 分钟以彻底分散磁性氧化物。而后加入 Kraton D1102，再搅拌混合物 1 小时以溶解增韧剂。接着加入甲基丙烯酸缩水甘油酯(520 g)，剩余的环己醇(390 g)和 VAZO 67(2.65 g)，再搅拌混合物 5 分钟，之后将它加入到热的水相中。然后搅拌所得的分散体，并保持在 80 °C 2 小时。停止氮气清扫，加入三甲胺(687 g; 25 % w/w)和盐酸(294 g; 36 % w/w)的混合物，搅拌混合物并再保持在 80 °C 3 小时。而后冷却混合物，

30

所得的聚合物珠粒如实施例 1 中所述进行清洗。珠粒的显微照相图示于图 3A 中。图 3B 和 3C 是显示在两块显微镜载片之间压碎的珠粒的显微照相。使一些珠粒碎裂，以显示其内部结构。这表明了固体磁性氧化物很好地分散在整个珠粒中，定性地讲这些珠粒比实施例 1 中的更具韧性。而且，聚合物珠粒的大小分布也比较窄。

实施例 4

除了聚合温度为 70 °C 外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。制得了与实施例 3 相类似的聚合物珠粒。

实施例 5

除了聚合温度为 90 °C，并且在 6 分钟内在水相中平缓地加入单体，孔隙促成剂和磁性氧化物的混合物外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。获得了具有优异磁性氧化物分布和强度的聚合物珠粒，但聚合物珠粒大小的分布比较宽。

实施例 6

除了引发剂为过氧化月桂酰外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。所得的聚合物珠粒是不均匀的。在一些情况下，磁性氧化物的分布是可以接受的，然而有不同程度的磁性氧化物从聚合物基体中分离出来。有些珠粒不含磁性氧化物。

实施例 7

除了引发剂为过氧化苯甲酰外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。虽然所得的聚合物珠粒具有可接受的磁性氧化物分布，但珠粒的大小分布非常宽，并且许多珠粒是非规则形状的，而非球形。

实施例 8

除了 Solspers 24000 的量是实施例 3 中的三分之一外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。所得珠粒的磁性氧化物分布非常差，与对比例 1 类似，其内部区域由于缺少氧化物而是白色的。有许多磁性氧化物未被

结合进珠粒中。

实施例 9

5 除了 Solspers 24000 的量是实施例 3 中的三倍外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。虽然所得的聚合物珠粒大体上具有可接受的磁性氧化物分布，但这些珠粒也多有包括不含氧化物的较小的白色珠粒，并且它是脆的，不具有韧性。

实施例 10

10 除了 Gosenhol GH20 的量是实施例 3 中的三分之一外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。虽然所得的聚合物珠粒大体上具有可接受的磁性氧化物分布，但这些珠粒也多有包括不含氧化物的较小的白色珠粒，但与实施例 9 的不同，它是有韧性的。

实施例 11

15 除了 Gosenhol GH20 的量是实施例 3 中的三倍外，其余均按实施例 3 的方法制备磁性聚合物珠粒。所得的聚合物珠粒具有良好的磁性氧化物分布和韧性。然而，这些珠粒有时包括不含氧化物的较小的白色珠粒，但与实施例 9 的不同，它是硬而且有韧性的。

20 应明白，除了这些具体描述外，在此所描述的本发明是可以改变和改进的。应明白本发明包括了本发明精神和范围内的所有这些改变和改进。



图 1A

图 1B

图 2B

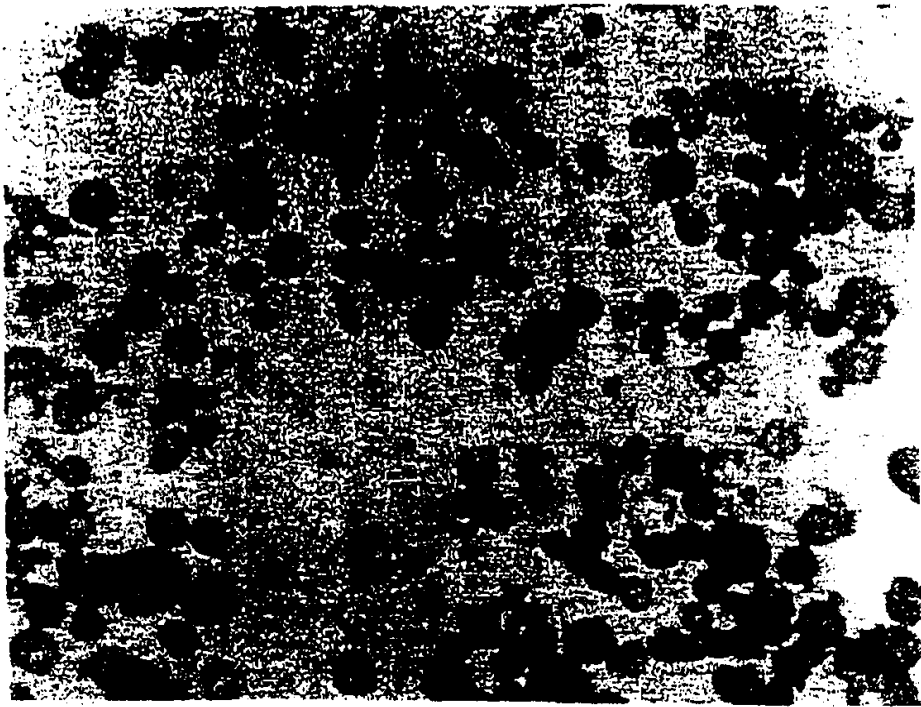
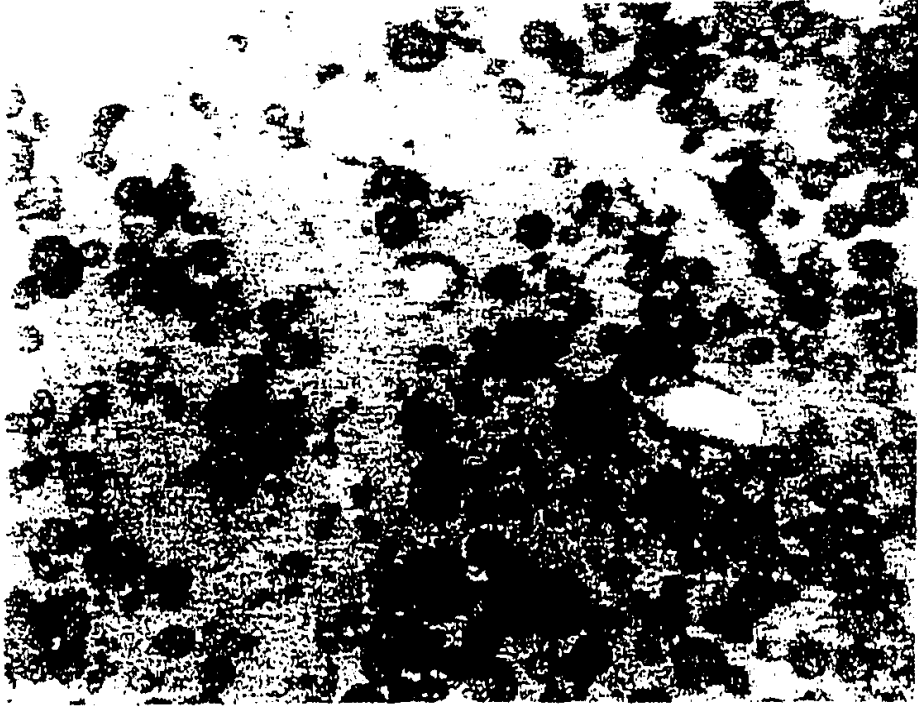


图 2A

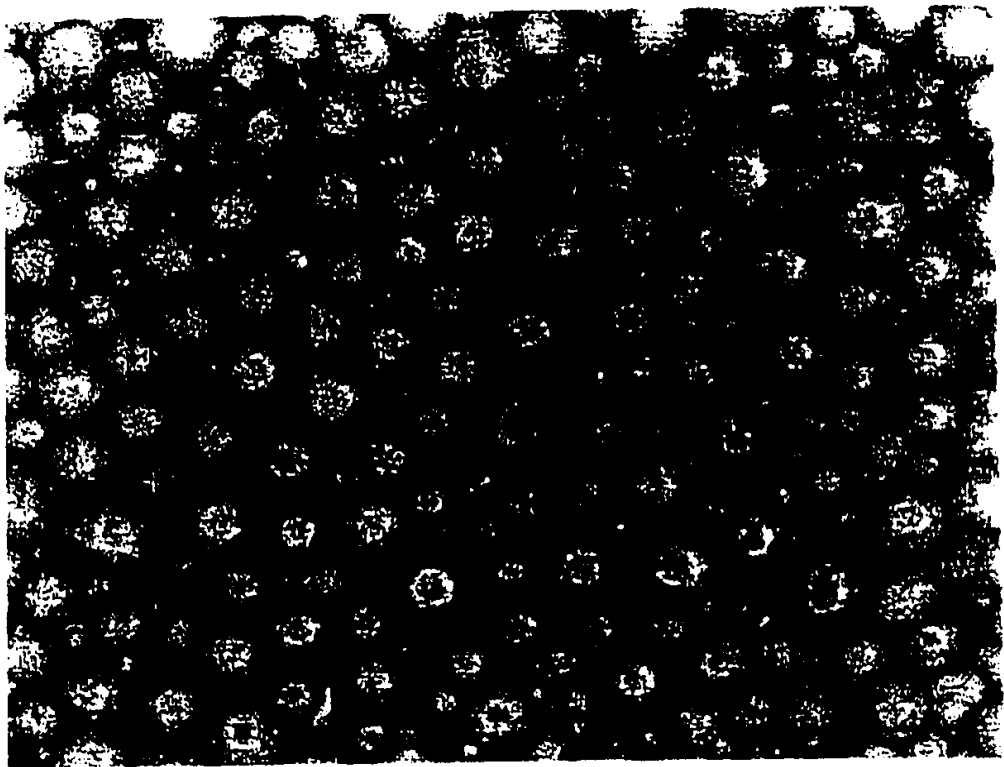


图 3A

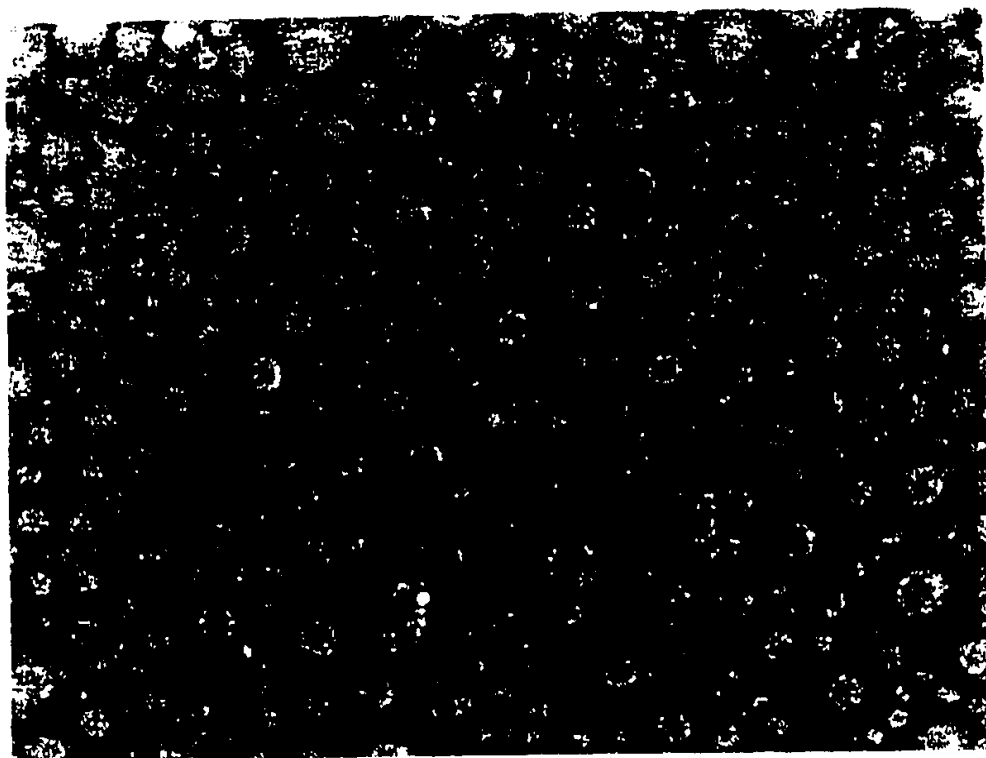


图 3B

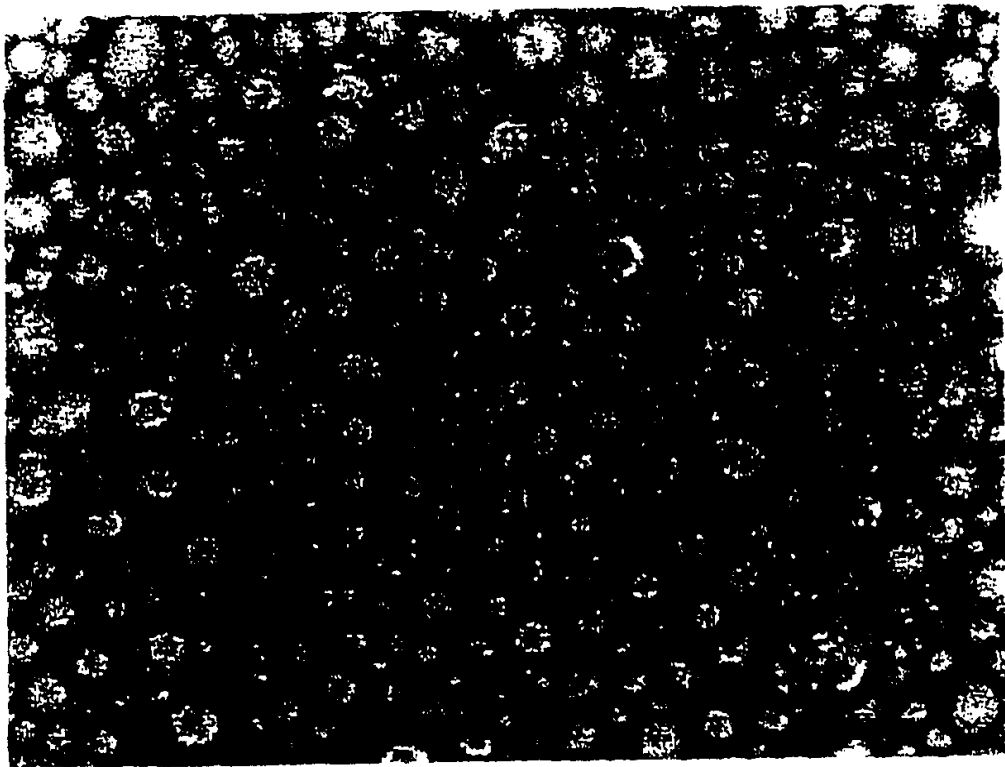


图 3C