(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
B01D 61/42

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0353895
(24) 등록일자 2002년09월11일

(21) 출원번호 10-1995-0001449
(22) 출원일자 1995년01월27일

(65) 공개번호 특1995-0031190
(43) 공개일자 1995년12월18일

(30) 우선권주장 9400353-0 1994년02월03일 스웨덴(SE)

(73) 특허권자 에카 노벨 에이비
스웨덴, 에스-445 80 보후스

(72) 발명자 마렉고르진스키
독일연방공화국,데-52349뒤렌,암코텐바흐쇼페3

(74) 대리인 강석용
강명구

심사관 : 채희각

(54) 전기투석처리법

요약

질소함유 에피할로히드린-기초수지 수용액내 유기 및 무기할로겐 함량 감소방법에서 수지수용액을 전기투석 처리에 이용한다. 이 방법으로 얻은 수지수용액을 종이, 판지 또한 마분지 제조시 습윤강화제로 사용한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1 도는 두개의 음이온 선택막을 포함한 전기투석 단위셀을 함유하는 전기 투석 장치를 보여주는 개략도.

제 2 도는 하나의 양이온 선택막을 추가로 포함하는 제1도의 전기투석 장치를 보여준다.

제 3 도는 제2도의 두개의 전기투석 단위셀을 함유하는 전기 투석장치를 보여주는 개략도.

제 4 도는 음이온 선택막, 양이온 선택막 및 양극성 막으로 구성된 전기 투석장치를 보여주는 개략도.

제 5 도는 수지 수용액을 수산화물이온으로 예비처리할 때 사용되는 두개의 서로 다른 전기투석 단위셀을 함유한 전기투석장치를 보여주는 개략도.

* 부호설명

2,9,16,25,30 ... 전기투석 단위셀 3,4,10,19,26,27,33 ... 구획

5,6,21,29,35 ... 음이온선택막 11,22,28,36 ... 양이온 선택막

1,8,16 ... 장치

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 질소함유 에피할로히드린-기초 수지 수용액내 유기 및 무기할로겐 함량을 감소시키는 방법과 이것으로 얻은 생성물의 용도에 관계한다. 더 구체적으로, 본 발명은 유기 및 무기 할로겐 함량이 감소한 질소-함유 에피할로히드린 기초수지 수용액 제조를 위해 전기투석 처리에 질소 함유 에피할로히드린-기초 수지를 사용하는 것에 관계한다. 이 방법으로 얻은 수용액을 종이 제조시 첨가제로 사용한다.

최근 수년동안 할로겐-함유 화합물을 감소시키기 위한 시도가 있었으며 특히 펄프와 제지분야에서 큰 관심을 얻고있다. 유기 화합물내 유기할로겐은 종이와 판지 또한 폐수로부터 할로겐 함량이 큰것에 상응한다. 에피할로히드린-기초수지는 제지분야에서 첨가제 예컨대 습윤강화제로 널리 사용하는 할로겐-함유 유기화합물이다. 에피할로히드린-기초수지의 유기할로겐 함량을 감소시키는 많은 방법이 개발되었다. 공지유럽특허 0512423 과 미국특허 제 4,857,586 및 4,975,499는 강염기 함유 에피할로히드린-기초 수지 처리방법에 관계한다. 유럽특허출원 0510987 은 에피할로히드린-기초수지 수용액에 존재하는 할로겐 함유 화합물의 효소 탈할로겐화 반응을 발표한다. 그러나 이 방법의 주결점은 할로겐 이온의 유기할로겐 함량만을 감소시키지만 무기할로겐 함량을 증가시키는 것이며 따라서 총 할로겐 함량은 일정하게 유지된다는 사실이다. 유기할로겐은 수용액 특히 pH 가 7 이하 특히 3-5일때의 수용액속에 있는 유기화합물과 할로겐이온을 반응시켜 얻으므로 저장 안정성을 개선하기에 제한적이다.

WO 92/22601 에서는 수용액을 강한 염기 이온-교환수지에 통과시켜 유기 및 무기 할로겐을 제거하는 가능성을 보여준다. 이 방법의 결점은 때때로 이온 교환수지를 재생할 필요가 있는 비연속성 조작이라는 것이다. 세척과 재생 또는 수직의 백워시는 또한 용출물을 생성하며 이것은 화학적 산소 요구량탓에 폐수에서 문제를 일으키는 유기화합물을 함유하고 재생성을 위해 화학물질을 과잉 사용하므로 너무 많은 염함량이 된다.

전기투석법 이용은 여러경우에 대해 공지되었다(R,W, Baker et al, Membrance Separation Systems, Noyes Sata Corp., 1991). 전기투석은 소금기 있는 물을 탈염처리하는 기술로서 식염 및 식수제조에 사용되며 무기물질을 수반하는 공정에서 가장 많이 이용 한다. 그러나 미국특허 제 4,802,965 및 5,145,569 에 따르면 전기투석은 또한 유기화합물 수용액에서 염을 제거하는데도 사용할 수 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 유기 및 무기할로겐 함량이 감소된 질소-함유 에피할로히드린-기초수지의 수용액을 만들기 위해 질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액을 처리하는 방법을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 연속실행 가능한 공정을 제공 하는 것이다. 그외의 목적은 할로겐화된 생성물과 부산물 함량이 적은 수용액을 만들기 위해 상기방법

을 제공하는 것이다. 또다른 목적은 할로겐 함유 유기화합물 수용액내 유기 및 무기 할로겐함량을 공지방법을 써서 얻을 수 있는 것보다 적은 함량으로 감소시키는데 이 방법을 쓰는 것이다.

본 발명의 적은 청구범위의 방법으로 달성된다. 더 구체적으로, 본 발명은 수용액을 전기투석 처리하여 질소함유 에피할로히드린-기초 수지 수용액에서 유기 및 무기 할로겐 함량을 감소시키는 방법에 관계한다.

본 발명에 따르면, 질소함유 에피할로히드린-기초 수지 수용액을 막의 차단없이 전기투석할 수 있다. 더우기 질소-수지 함유 수용액의 전기투석처리가 이온결합 기초 할로겐뿐 아니라 용액내 존재하는 유기 화합물에 공유결합된 유기 할로겐함량까지도 감소시킬 수 있는 예기치 않은 발견을 했다. 유기 결합 할로겐 감소시 에폭시기가 에피할로히드린-기초 수지속에 함유되고 유기결합 할로겐이 무기할로겐으로 전환된다고 믿어진다.

전기투석은 하나이상의 이온 선택적 막을 갖는 전기화학 공정이다. 유기할로겐이란 유기물질에 결합된 모든 할로겐을 뜻한다. 이들 할로겐은 공유결합에 의해 유기화합물에 바람직하게 결합된다. 무기할로겐이란 Cl^- 나 Br^- 같은 할로겐 이온 형태의 할로겐이다. 총 할로겐 함량은 유기 및 무기할로겐의 합이다.

본 발명에 있어서, 여러 질소-함유 에피할로히드린 기초-수지를 사용할 수 있다. 적절히는 아민, 폴리아민, 폴리아미노-아미드와 이것의 혼합물로부터 나온 질소-함유 선구물질을 에피할로히드린과 반응시켜 수득한 것이고 이 수지는 공지되었다(Dan Eklund and Tom Lindstrom in " Paper Chemistry, An Introduction" , page 97, DT Paper Science Publications, 1991), 바람직하게 수지는 또한 폴리아미도아민-에피할로히드린-기초 수지로 언급한 폴리아미노 아미드-에피할로히드린-기초수지이다. 사용할 수 있는 에피할로 히드린은 에피브로모히드린과 에피클로로히드린 특히 후자를 포함한다. 적절히는 0.5-2.0몰의 에피할로히드린을 질소-함유 선구물질속의 1몰의 기본질소에 대해 사용한 것이다.

짙소함유 선구물질은 폴리카르본산 특히 디카르본산과 폴리 아민의 폴리아미노아미드 반응생성물이다. " 카르본산" 이란 무수물, 에스테르 또한 반에스테르 같은 유기유도체를 포함한 것이다. 적절한 카르본산은 포화나 불포화 지방족 또는 방향족 디카르본산을 포함한다. 폴리카르본산은 10 이하 탄소원자를 갖는다.

적당한 폴리카르본산은 옥살산, 말론산, 숙시산, 글루타르산,아딥산 , 아젤라산, 세박산과 그 유도체를 포함한다. 이들의 혼합물도 쓸수 있다.아딥산 이 바람직하다. 적당한 폴리아민은 다음식의 폴리알킬렌 폴리아민 또는 그 혼합물을 포함한다:

$$H_2N-(CR^1H)_a-(CR^2H)_b-N(R^3)-(CR^4H)_c-(CR^5H)_d-NH_2 \qquad (I)$$

여기서 R^1 - R^5 는 수소나 저급알킬 특히 C_3 까지이고 a-d는 0 내지 4의 정수이다. 바람직한 폴리알킬렌 폴리아민은 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌 펜타아민 디프로필렌 드리아민과 그혼합물이다.

식(I)의 폴리아민은 다른 폴리아민 또는 다른 아민의 혼합물과 섞을 수 있다. 이들 아민은 다음식(II)-(VII)을 갖는다 :

$$H-(-NH-(CH_2)_e-CR^6H-)_f-\overline{N}CH_2CH_2\overline{N}H \qquad (II)$$

$$R^7R^8N-(-(CH_2)_g-CR^9H-(CH_2)_h-N(R^{10})-)_i-H \qquad (III)$$

$HR^{11}N-(CH_2)_j-CR^{12}H-(CH_2)_k-OH$ (IV)

$HNR^{13}R^{14}$ (V), $H_2N-(CH_2)_l-COOH$ (VI), $(CH_2)_m-NH-CO$ (VII)

이때 R^6 - R^{14} 는 수소나 저급알킬 특히 C_3까지이며 e - 1 은 0에서 4의 정수 또한 m 은 0 에서 5의 정수이다.

폴리카르본산과 폴리아민은 1:0.5 내지 1:1.5 몰비율로 적용한다.

본 발명의 질소 - 함유 에피할로히드린 - 기초수지가 수용액속에 들어있고 메탄올, 메탄올 또는 디메틸 포름아미드 같은 수 - 혼화성 용매로 된다. 수성수지액은 질소함유 선구물질 수용액으로 제조할 수 있다. 질소 - 함유 선구물질과 에피할로히드린의 반응은 공지(WO 92/22601) 기술을 아는 전문가라면 알수 있는 여러방법에 따라 실행할 수 있다. 수지분자량은 중요치 않다. 보통 50,000 내지 1 000 000 정도의 수지 분자량이 바람직하다.

에피할로히드린 - 기초수지 제조로 할로겐화된 부산물이 형성된다. 아민, 폴리아민 또는 폴리아미노아미드를 에피할로히드린과 반응시켜 얻은 수성수지액은 1,3 - 디할로 - 2 - 프로판올(DXP)과 3 - 할로 - 1,2 - 프로판디올(XPD) 같은 원치않은 부산물을 함유한다. 특히 1,3 - 디클로로 - 2 - 프로판올(DCP0와 3 - 클로로 - 1,2 - 프로판디올(CPD)가 에피클로로히드린 사용시 형성된다. 본 발명의 방법에 따르면 수지용액에 들어있는 저분자량의 유기화합물과 올리고머 할로겐 - 함유 유기화합물 등의 함량을 낮출 수 있다. 본 발명에 따른 전기투석 처리로 DXP 와 XPD 또한 나머지 에피할로히드린을 할로겐 - 무함유 화합물 글리시돌과 궁극적으로 글리세롤로 전환할 수 있다. 전기 투석 처리할 수용액의 고체함량은 30 중량% 이상 특히 5 - 25중량% 더 바람직하게는 15 - 20 중량% 정도로 크다. 수용액의 점도는 1 - 100mPas 더 바람직하게는 5 내지 60mPas 이다. 전기투석처리후 수용액의 점도는 사용전 예컨대 습윤강화제를 공지방식대로 수지의 중합반응에 사용하면 증가할 수 있다.

전기투석법과 장치는 공지이며 전기분해장치는 공지의 부품으로 만든다(R.W. Baker et al in " Membrance Separation Systems" . Noyes Data Corp., 1991).

본 발명의 방법에서, 전기투석처리는 양극과 음극사이 하나이상의 전기투석유닛 전지를 갖는 전기투석장치에서 실행하고 유닛전지는 양극을 향한면에 음이온 선택막을 경계진 격막을 포함하여, 질소함유 에피할로히드린 - 기초수지 수용액을 이격막에 공급하고 할로겐 이온이 양극과 음극 사이에 전위차를 형성하므로써 음이온 선택막을 통과할 수 있다. 수성 수지액이 공급되는 격막은 질소 - 함유 에피할로히드린 - 기초 수지를 통과시키지 않는 막 특히 음이온 선택막, 양이온 선택막 또는 양극성막으로 경계지은 음극을 향하는 격막이다.

적절히, 할로겐 무함유 음이온을 격막에 공급하고 질소 - 함유 에피할로히드린 - 기초수지의 수용액을 음극방향의 막을 통과하거나 또는 수성수지 용액에 포함된다. 할로겐 무함유 음이온으로 적합한 것은 수산화물, 황산염, 인산염, 아세트산염. 포름산염과 그혼합물등이고 수산화물이 더 바람직하다. 본 공정에서, 할로겐 무함유 음이온염 수용액을 사용하면 좋고 이것의 역 - 이온은 전기 투석처리 및 장치가 역효과 없는한 중요치 않다. 할로겐 무함유 음이온의 적절한 금속염 예를 들면 LiOH, NaOH, KOH, 가 바람직하다. 사용된 수용액은 0.001M 이하에서 사용된 용액 포화까지 특히 0.05 - 10M 더 특별히는 0.1 - 5M 까지의 무 - 할로겐 함유 음이온염의 농도를 갖는다.

본 발명의 바람직한 구체예에서, 전기투석 유닛전지는 1차 및 2차 격막과 1차 및 2차 음이온 선택막을 갖는다. 1차 음이온 선택막은 음극 대향하며 2차 음이온 선택막은 양극대향이고, 1차 격벽은 음극 대향하며 1차 음이온 선택막으로 한

계짓고 2차 격벽은 1차 및 2차 음이온 선택막으로 한계짓는다. 이 방법에서, 질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액은 2차 격막에 보내고 할로겐 무함유 수지는 1차 격막에 보내어 1차 음이온 신택막을 통과하도록 하고 할로겐 이온은 2차 음이온 선택막에 통과시킨다. 유닛전지에 인접하고 양극을 향하는 양극 격막이 있다.

본 발명의 바람직한 구체예에 따르면 1차 및 2차 격막과 1차 및 2차 음이온 선택막이 3차격막 및 양극을 향하는 양이온 선택성 또는 양극성막을 포함한다. 이 방법에서, 할로겐이온은 2차 음이온 선택막과 양이온 선택 혹은 양극성막에 의해 경계진 3차격막속으로 들어간다. 3차격막으로의 공급물은 양극대향 3차격막이 양이온 선택막일때 적합한 염 또는 할로겐화 금속 수용액이고 또한 양극 대향 3차격막이 양극성막일때 물 또는 염산수용액이다. 유닛전지에 인접하고 양극에 대향인 양극격막이 있다.

또다른 구체예에서, 전기 투석유닛 전지는 1차와 2차격막을 음이온 선텍막과 양극성막을 포함하고 양극성막은 음극에 대향하고 음이온 선택막은 양극에 대향하며 1차 격막은 음극에 대향하고 양극성막에 의해 한계짓고 2차 격막은 양극성막과 음이온 선택막에 의해 한계짓는다. 처리시 , 질소함유 에피할로히드린-기초수지 수용액은 2차격막에 공급하고 산 또는 염의 수용액은 1차격막에 공급되며 할로겐 이온이 음이온 선택막을 통과한다. 별도로 물을 1차 격막에 공급할 수 있다. 유닛전지에 인접하고 양극대향하여 양극격막이 있다.

또다른 구체예에서, 1차 및 2차격막, 음이온 선택막 또한 음극대향 양극성막으로된 전기투석 유닛전지는 또한 3차격막과 양극 대향 양이온 선택막을 포함한다. 이 방법에서, 할로겐 이온이 음이온 선택막과 양이온 선택막으로 한계지어진 3차격막속으로 이동한다. 3차 격막에 대한 공급물은 염, 할로겐화 금속 또는 산의 수용액이다. 유닛전지에 인접하고 양극대향한 양극격막이 있다.

본 발명에서 쓰는 염, 할로겐화 금속 및 산의 수용액은 전기 투석처리와 장치가 용액에 역효과를 주지 않는한 그리 중요치 않다. 적당한 염은 전도성이 좋은 강산 및 강염기의 염으로 NaCl, KCl, LiCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, Li_2SO_4, $NaNO_3$, NH_4Cl 및 R_4NCl 등의 염이다. 또한 염은 전기화학적으로 불활성이다. 수용액속의 염의 농도는 0.00M 내지 용액 포화시까지 특히 0.1-5M 가 좋다. 적당한 할로겐화 금속의 예를 들면 알칼리금속 할로겐화물 즉 LiCl, LiBr, NaCl, NaBr, KCl, 및 KBr 이고 NaCl 과 KCl 이 바람직하다. 수용액속의 할로겐화 금속은 0.001M 내지 용액 포화도까지 특히 0.1-5.0M 이고 적절한 산은 유기 및 무기산과 그 혼합물 특히 무기산을 포함한다. 적절한 무기산의 예를 들면 염산, 황산, 질산과 인산 특히 염산과 황산이다. 수용액의 산농도는 0.001M 내지 10M 또는 그이상이거나 바람직하게 0.1-5M이다.

또다른 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액을 전기투석전에 먼저 수산화물 이온으로 예비처리하고 그리하여 수지속의 유기할로겐 성분이 수산화물로 대체되면 그후 전기투석처리를 통상의 탈염장치에서 실행한다. 놀랍게도 예비처리는 원치않는 수지 중합반응을 용액이나 막에서 일으키지 않았다. 예비처리는 수산화물 함유염 또는 이것으 수용액을 수지용액에 첨가하여 실행한다, 금속 수산화물이나 그 혼합물 특히 알칼리금속 수산화물을 사용한다. 적당한 예를 들면 LiOH, NaOH 와 KOH 가 있고 NaOH 와 KOH 가 바람직하다. 예비처리후 수성 수지용액의 pH 는 5 이상 특히 8-13이 적절하다.

수지용액 수산화물 예비처리를 수반한 또다른 바람직한 구체예에 따르면, 전기투석 유닛전지는 1차와 2차 격막, 음이온 선택성막 또한 1차 양이온 선택막을 포함한다. 음이온 선택막은 양극을 향하고 1차 양이온 선택막을 음극을 향하고 1차 격막은 음극을 또한 1차 양이온 선택막에 의해 경계짓고 2차격막은 1차 양이온 선택막과 음이온 선택막에 의해 경계짓는다. 개시, 질소-함유 에피할로히드린-기초수지와 수산화물-함유 염 같은 수산화물 이온의 수용액을 2차격막에 공급하고 할로겐 이온은 음이온 선택막을 통과한다. 수산화물 이온에 대한 역-이온이 1차 양이온 선택막을 통과하여 1차

격막에 들어간다. 유닛전지에 인접하고 양극 대향한 양극격막이 있고 이것을 통해 할로겐화 금속 또는 산의 수용액이 통과한다. 물 또는 수산화 금속이나 할로겐화 금속의 수용액을 1차 격막에 공급한다.

수지용액 예비처리를 수반하는 본 발명의 또다른 구체예에 따르면, l차 및 2 차격막, 음이온 선택막과 1차 양이온 선택막으로된 전기투석 유닛전지가 3차 격막과 또한 양극대향 2차 양이온 선택막을 포함하고 따라서 할로겐이온은 음이온 선택막과 2차 양이온선택막으로 경계지은 3차격막속으로 이동한다. 상술한 할로겐화 금속이나 염의 수용액은 3차 격막에 공급할수 있고 수성금속 수산화물 용액은 1차 격막에 공급한다. 유닛전지에 인접하고 양극에 대향하는 양극격실이 있고 이것을 통해 수산화 금속 수용액을 통과시킨다.

음이온 교환수지의 음이온 선택막을 이 막에 의해 경계지은 격실사이에서 음이온 교환하게 한다. 적당한 음이온 선택막의 예는 Neosepta 상표의 것이 있다. (Tokuyama Soda사) 양이온 교환막인 양이온 선택막은 이 막으로 경계지은 격막간에서 양이온을 교환한다. 적당한 양이온 교환막은 Nafion 상표(DoPont사)것이 있다. 이 극성막은 물을 전기적으로 강제 분해하고 적당한 이 극성막은 WSI 사의 것을 포함한다. 전기투석장치의 막사이 틈새 또한 막과 전극사이 틈새로 형성된 격막은 용액 유동 통과 입구와 출구를 구비한다.

본 발명의 공정에서 전류밀도는 0.01-5KA/㎡ 더 특별히는 0.1-1KA/㎡ 범위이다.

격막에 공급된 수용액 온도는 막에 적합하도록 또한 사용된 수지용액에 적합하도록 한다. 중합반응 같은 화학반응이 온도가 너무 높을때 일어나므로 적당히 낮추어서 에피할로히드린-기초 수지의 원치않는 중합반응을 피하도록 한다. 용액을 냉각시켜서 전기투석 처리에 따른 온도증가를 평형화시킨다. 온도는 수용액의 어느 점부터 40℃ 까지 특히 20℃ 이하 더더욱은 5 내지 20℃가 되게한다.

본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 질소-함유 에피할로 히드린 기초수지의 수용액을 음이온 교환수지와 접촉시키고 이것은 전기투석처리 전후 또는 동시에 실행할 수 있다. 적절히는 동시 작업방식에 따를때 수성수지액이 들어있는 격막은 음이온 교환수지를 함유한다. 음이온 교환수지는 공지이다(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A14, page 393 ff, 1989). 염기성 음이온 교환수지는 보통 R-NH$_3^+$, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+, R_4N^+, R_3S^+ 같은 양이온기를 운반하며 이들중 하나이상의 R 이 고분자 매트릭스를 나타낸다. 사용할 고분자 매트릭스의 예를 들면 폴리스티렌, 폴리아크릴, 페놀-포름알데히드, 또한 폴리알킬아민 수지기초의 물질을 포함한다. 본 발명 방법에서 사용할 수 있는 음이온 교환수지는 공지이다(WO 92/22601).

바람직하게 본 발명의 방법에서 사용한 염기성 음이온-교환수지가 3차 아미노기 또는 4차 암모늄기 또는 그혼합물을 포함한다. 강염기 음이온 교환수지의 예를 들면 하나이상의 저급알코올 치환물을 함유한 4가 암모늄기 또는 3개의 저급알킬 치환물을 가진 4가암모늄기를 수반한 수지가 있다. 혼합수지도 사용할 수 있다. 가장 바람직한 음이온 교환수지는 트리메틸 암모늄, 디메틸에탄올 암모늄과 그 혼합물중에서 선택한 4가암모늄 치환물을 수반하는 강염기성 음이온-교환수지이다.

질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액은 전기투석 처리하기전 pH4 이하정도의 낮은 pH값을 갖는다. 처리중 pH 는 12 이상으로 높아진다. 적절히는 수지수용액 pH 가 처리후 pH5 이하의 생성물을 제공하도록 산조정한다. 바람직하게는 저장시 더큰 안정도를 갖는 수지 수용액을 얻기 위해 pH 3-5 정도로 조정한다. pH 는 적절한 유기나 무기산 또는 그 혼합물을 써서 조정할 수 있는 유기산은 포름산, 아세트산 또한 시트르산이고 바람직한 무기산은 황산과 인산을 포함한다.

또다른 본 발명의 구체예에서, 전극극성은 처리중 일정간격으로 바뀌어진다. 이것은 수지수용액이 공급되는 또한 양극성막이 함유되지 않은 유닛전지를 사용할때 격막을 한계짓는 막상의 오염을 최소화하기 위한 것이다. 적절히는 수지수용액이 들어가는 격막에 인접한 격막에 대한 공급물은 전극극성과 같은 간격으로 1회이상 교환되고 수지수용액속으로의 할로겐 이온 공급을 피할 수 있다. 필요할 경우 기술자가 쉽게 이해할 수 있는 바와 같이 또다른 공급물로 교환할 수 있다.

또다른 본 발명의 구체예에 따르면, 전기투석장치는 두 개이상의 전기투석 유닛전지를 함유한다. 적절히는, 이 장치가 양극과 음극 사이 스택형태로 조립된 인접 유닛전지 행렬로 되어있다. 다중 유닛 전지장치는 같은 종류의 유닛전지 또는 다른종류의 유닛전지를 함유한다. 기술자라면 유닛전지가 적층형으로 설치된 것을 이해할 수 있다. 다중 유닛전지장치에서, 하나의 전지격막에서의 배출흐름은 또다른 전지격막의 공급흐름이 된다.

본 발명 공정에서, 양극은 양극 전해액에서 양극 극성화 반응아래 안정한 전기전도 물질로 이루어진다. 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 니오븀이나 그혼합물로 구성되고 루테늄, 이리듐, 백금, 팔라듐 또는 그혼합물 활성표면층을 구비한 치수안정형 양극을 쓸수 있다. 적절한 통상의 양극은 DSA 상표로 Permascand 사가 시판하는 것이 있다. 적당한 양극은 또한 흑연재이다.

통상적으로 양극반응은 다음반응에 따른 산소방출이다:

$$H_2O \text{ ------> } \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

할로겐 이온이 양극 전해액에 존재하면, 양극에서 할로겐이 형성된다. 염소이온이 양극 전해액에 존재하면 다음반응에 따라 염소가 형성된다:

$$2Cl^- \text{ -----> } Cl_2 + 2e^-$$

양극은 또한 수소기체가 다음반응에 따라 기체확산 전극에서 산화되는 수소 탈극화된 양극이다:

$$H_2 \text{ -------> } 2H^+ + 2e^-$$

음극은 음극전해액속에서 음극 극성화 반응 아래 안정한 전기전도물질로 되어 있다. 음극물질의 예를 들면 강, 스텐레스강, 니켈과 흑연이 있다. 음극은 종촉매 특히 루테늄 산화물로 피복한다. 일반적으로 음극반응은 다음반응에 따른 수소방출이다:

$$2e^- + 2H_2O \text{ -----> } H_2 + 2OH^-$$

음극은 또한 산소가 다음반응에 따라 기체 확산전극에서 환원되는 산소 탈극화 음극이다:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \text{ -----> } 2e^- + 2OH^-$$

본 발명의 전기 투석처리가 회분식, 반연속 또는 연속공정으로 실행된다. 반연속 또는 연속공정을 특히 연속 공정을 쓰는 것이 바람직하다. 연속공정은 전지격막속에 질소-함유 에피할로 히드린-기초수지 수용액을 연속공급하고, 수지용액을 전기투석 처리에 연속으로 적용시키고 그후 격막으로부터 용액을 연속 제거하는 것으로 이루어진다. 수지용액을 재순환시키고 원하는 함량의 유기 및 무기 할로겐을 수득할때까지 재순환한다.

본 발명의 특징적인 유속은 공정조건에 의존하고 전문기술자라면 전기투석장치 격막크기, 생산량 및 전류밀도 같은 변수를 고려하여 결정할 수 있다.

본 발명은 또한 종이, 판지 및 마분지 제조시 첨가제로서 공정에서 수득한 유기 및 무기 할로겐을 소량 함유한 질소-함유 에피할로히드린-기초 수지수용액의 사용에 관계한다. 수지 수용액은 습윤강화제로 사용하기 적절하며 보존조력제, 음이온 폐기물 수용체 및 접착 촉진제로 사용할 수 있다.

본 발명은 첨부도면 1-5을 참조하여 더 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 청구범위내에서 특징적인 다른 변형물로 포함한다. 용액은 모두 수용액이다.

제1도는 (1) 전기투석 단위셀(2)을 함유하고 양극(A)과 음극(C) 사이에 배열된 전기투석장치를 개략적으로 보여준다. 단위셀은 제 1 및 2구획(3,4), 제1 및 2 음이온 선택막(5,6)을 포함한다. 단위셀에 인접한 또다른 구획은 양극구획(7)이며 양극 대향하고 있다. 질소-함유 에피할로히드린-기초수지로된 수용액은 제2구획(4)을 통과하며, 수산화나트륨 용액은 제1구획(3)을 통과하고 염화나트륨이나 황산나트륨 용액은 양극구획(7)을 통과한다.

전극 사이에 전위차를 형성하면, 제1구획(3)에 있는 수산화물 이온이 제1음이온 선택막(5)을 통과하여 제2구획(4)속으로 들어가고 또한 수지속의 유기 및 무기할로겐은 할로겐이온으로서 제2음이온 선택막(6)을 통해 양극구획(7)속으로 이동한다. 전기 투석 처리결과, 소량의 유기 및 무기할로겐을 가진 질소-함유 에피할로히드린-기초수지로된 수용액이 제2구획으로부터 분리된다.

본 발명의 공정에서 양극구획으로의 공급물은 상술한것 같이 염, 할로겐화 금속, 산 또는 수산화금속의 수용액이다. 이온은 용액속에 우수한 전도성을 갖고 적절히 전기화학적으로 불활성 이다.

제2도는 제1도에서 개략적으로 나타낸 도면과 유사한 전기투석장치(8)를 보여준다. 여기서 단위셀(9)은 제3구획(10)과 양극대향 양이온 선택막(11)을 포함한다. 이 단위셀에 인접한 또다른 구획은 양극을 향하며 양극구획(12)이다. 용액은 제1 및 2구획(3,4)을 통과한다. 덧붙여서, 염화나트륨용액은 제3구획(10)을 통과하고 수산화나트륨용액은 양극구획(12)을 통과한다.

전극 사이에 전위차를 가하면 제1구획(3)에 존재하는 수산화물 이온은 제1음이온 선택막(5)을 통해 이동하며 제2구획(4)에 존재하는 할로겐이온은 제2음이온 선택막(6)을 통해 이동하고 양극 구획(12)에 존재하는 나트륨이온은 양이온 선택막(11)을 통과하여 제3구획(10)속으로 들어가고 그리하여 제2구획(4)에서 나온 할로겐이온과 조합되고 제3구획(10)에서 농축된 할로겐화 나트륨용액을 형성한다. 전기투석 처리로 유기 및 무기 할로겐 함량은 수지수용액속에서 감소한다. 수산화물 공급흐름은 제1구획과 양극구획으로 분할된다. 또한 각 구획에서 나온 배출용액은 재순화될 한 흐름으로 합쳐진다.

전기투석장치는 두개이상의 단위셀을 함유한다. 제3도는 양극(A)과 음극(C) 사이에 제2도에서 설명한 두개의 단위셀을 갖는 장치(13)를 보여준다. 양극구획(14)은 양극과 이것에 대향한 단위셀 사이에 배열된다. 용액은 재순환하여 이들이 비롯된 구획 또는 또다른 셀의 상응한 구획으로 되돌아간다.

양극성 막을 본 발명에서 사용할때, 전기투석 장치는 제4도에서 나타낸 것같이 구성한다. 장치(15)에서 단위셀(16)은 제1, 제2, 또한 제3구획(17,18,19), 양극성 막(20), 음이온 선택막(21) 또한 양이온 선택막(22)을 포함한다. 이 전기투석 단위셀에 인접한 구획은 양극대향하는 양극구획(23)이다. 질소-함유 에피할로 히드린- 기초수지 수용액을 제

2구획(18)에 공급하고 황산수용액을 제1구획(17)과 양극구획(23)에 각각 통과시키고 물 또는 염산용액은 제3구획(19)에 통과시킨다.

전극간 전위차를 일으켜, 양극성 막(20)속의 물을 전기분해하고 그결과 수산화이온이 제2구획(18)속으로 전달된다. 덧붙여서, 제2구획속에 있는 할로겐이온은 음이온 선택막(21)을 통과하여 제3구획(19)으로 들어가고 양극구획(23)에 들어간 양성자는 양이온 선택막(22)을 통해 제3구획(29)속으로 이동하며 여기서 할로겐화수소산 농축액이 형성된다.

양극성 막 다중셀장치는 음이온 선택막과 양극성 막으로된 하나이상의 단위셀을 함유한다. 다수의 셀을 전극 사이에 적층하고 음극을 향한다. 바람직하게는 이 장치가 양극 대향하는 제4도에서 설명한 것같은 단위셀을 함유한다.

제5도는 수산화이온으로 예비처리된 수지 수용액내 유기 및 무기 할로겐함량을 감소시키는데 사용할 수 있는 전기투석 장치를 보여주는 개략도이다. 이 장치(24)는 두개의 다른 전기투석 단위셀을 함유하고 제1단위셀(25)은 음극을 향하며 제1 및 2구획(26,27). 제1양이온 선택막(28)과 음이온 선택막(29)을 갖추고, 제2단위셀(30)은 제1,2 및 3구획(31,32,33), 제1양이온 선택막(34), 음이온 선택막(35) 또한 제2양이온 선택막(36)을 포함한다. 제2전기투석 단위셀에 인접한 구획은 양극을 향하며 양극구획(37)이라 한다. 질소-함유 에피할로히드린-기초수지와 수산화나트륨으로된 수용액은 양쪽 단위셀의 제2구획을 통과하고 수산화나트름 수용액은 제1단위셀의 제1구획(26)을 통과하며, 수산화나트륨 수용액은 제1단위셀의 제1구획(26)을 통과하고, 염화나트륨 수용액은 제2단위셀의 제1구획(31)을 통과하고 염산수용액은 제3구획(33)을 통과하고 황산수용액은 양극구획(37)을 통과한다.

전극간 전위차를 가하여, 수지 용액속의 할로겐이온이 양 단위셀의 음이온 선택막(29,35)를 통과하여 제2단위셀의 제1 및 3구획(31,33)속으로 이동하고 수지용액속의 나트륨이온은 제1양이온 선택막(28,34)을 통과하며 제1구획(26,31)으로 들아간다. 수지용액은 재순환하고 수산화나트륨을 처리중 수지용액에 첨가할 수 있다.

제5도에서 설명한 것같이 수산화물 이온으로 예비처리한 수지수용액 처리용 다중 단위셀장치는 양이온 선택막과 음이온 선택막으로된 하나이상의 단위셀을 갖는다. 다수의 셀이 전극 사이에 적층되고 음극에 대향한다. 바람직하게는 이 장치가 제1양이온 선택막 음이온 선택막, 또한 제2양이온 선택막으로된 양극 대향 단위셀을 함유한다.

본 발명은 비제한적으로 하기의 실시예에서 설명한다. 비율과 백분율은 별도의 언급이 없으면 중량단위이다. 용액은 수용액이다.

실시예 1 :

제2도의 전기투석장치를 WO 92/22601 의 실시예3에 따라 폴리아미노아미드-에피클로로히드린-기초 수지의 전기투석 처리에 사용한다. 수지용액의 고체함량은 20중량%, 점도는 12mPas 이고 처리는 20℃ 에서 시작한다.

약 2리터의 초기 1M 수산화나트륨 용액과 2리터의 초기 0.1M 염화나트륨 용액을 제2도의 구획을 통해 통과시킨다. 140ml/h 유속으로 구획을 통해 용액을 연속펌핑하고 10A 전류를 흐르게 하여 공정을 실행한다. 초기 전압은 6.9V 이다. 전기투석장치는 250㎠전극 표면적을 갖고 전류밀도는 40mA/㎠이다.

100분후 처리를 종결하고 수거된 수지용액을 35℃ 로 가열한후 20mPas (25℃) 점도에 도달할때까지 이 온도를 유지한다. 수지용액 pH 는 황산첨가로 3.5 정도로 조정한다.

수지용액의 분석 데이타는 다음과 같다:

	처리전	처리후
유기염소(OX)	0.45%	290 ppm
무기염소(Cl^-)	2.10%	170 ppm
총 염소	2.55%	460 ppm
DCP 함량	1250 ppm	< 8 ppm
CPD 함량	260 ppm	< 8 ppm
AOX	3.8 g/l	25 ppm

전체 염소함량은 표준방법에 따라 AOX-연소장치를 써서 결정한다. 무기 염소함량은 은액비중 적정법을 써서 결정한다. 유기염소 함량은 8ppm 탐지한계치를 갖는 기체 크로마토그래피법으로 측정한다. AOX(흡수형 유기 할로겐)을 DIN 38049, 파트 14에 따라 결정한다. 증명된 것같이 유기 및 무기염소와 부산물 함량이 크게 감소하였다.

실시예 2 :

이 실시예에서 실시예1의 전기투석장치를 쓰고 두 음이온 선택성 막 사이의 공간, 즉 수지액이 펌핑될 공간이 강염기성 음이온 교환수지로 채워지는 것이 상이하다(Levatit(TM) M206, manufactured by Bayer).

실시예1의 방법에서 초기에 사용한 에피할로히드린-기초수지, NaOH 와 NaCl 용액을 유사하게 이용한다. 용액은 190ml/h 유속으로 구획을 통해 펌핑되고 전극사이에 10A 전류를 흘린다. 전압은 7.0 내지 8.0V 이다.

3시간후 처리를 중단하고 수거된 수지액을 30℃ 로 가열하여 점도가 20mPas에 도달할때까지 중합반응시킨다. 그후 pH 는 황산으로 3.6 까지 조정한다. 수지액분석 데이타는 다음과 같다.

	처리전	처리후
유기염소(OX)	0.45%	110 ppm
무기염소(Cl^-)	2.10%	120 ppm
총 염소	2.55%	230 ppm
DCP 함량	1250 ppm	< 8 ppm
CPD 함량	260 ppm	< 8 ppm
AOX	3.8 g/l	20 ppm

분석 데이타를 실시예1에서처럼 결정한다.

실시예 3 :

실시예1의 전기투석 장치를 여기서도 사용하면 음극대향 제1음이온 선택막을 양이온 선택막으로 대체한다. 폴리아미드아미드-에피할로히드린 기초수지를 WO 92/22601 의 실시예3에서 설명한 것과 유사한 방법으로 제조하며 에피클로로 히드린 몰비율을 5% 증가시킨 것만 상이하다. 수지액의 고체함량은 19중량% pH5 또한 점도는 19mPas 이다.

수지용액은 20ml 50% NaOH 또한 85ml 의 물로된 수산화나트륨 용액을 실온에서 395g 의 수지액에 첨가하여 예비처리한다. 그결과로 나온 수지용액의 고체함량은 15중량%이다. 알칼리성 예비처리 수지용액은 얼음용기에서 냉각한 비이커에 담고 51/h 유속으로 제2격막을 연속 통과하도록 펌핑한다. 덧붙여서, 초기 1M 수산화나트륨용액은 제1 및 양극격막을 각각 연속 펌핑통과하고 다시 초기의 0.1M 염화나트륨용액이 제3격막에 연속 펌핑통과한다. 초기 전류 및 전압은 각각 10.0A 와 9.5V 이다.

3시간후 5ml 의 50% NaOH 용액을 예비처리 수지액에 첨가한다. 4¼h후 공정을 중단한다. 알칼리성 수지액(pH ≈ 13)을 40℃로 가열하고 이온도에서 20mPas 점도에 도달할때까지 유지한다. 황산으로 pH 를 3.6 으로 조정한다. 생성물의 고체함량은 17.7중량% 이다.

수지액 분석 데이타는 다음과 같다:

	예비처리 및 전기투석처리전	처리후
유기염소(OX)	0.95%	300 ppm
무기염소(Cl^-)	1.74%	280 ppm
총 염소	2.69%	580 ppm
DCP 함량	3416 ppm	< 10 ppm
CPD 함량	906 ppm	20 ppm
AOX	4.6 g/l	47 ppm

분석 결과는 실시예1의 설명과 같다.

실시예 4 :

양극성막으로된 제4도의 전기투석장치를 실시예3에서처럼 제조한 폴리아미노아미드-에피클로로히드린-기초수지액의 전기 투석 처리를 위해 사용한다. 0.395g의 수지액을 105ml 물에 희석하여 15 중량% 고체함량을 수득한다. 수지액은 얼음조에서 냉각하고 7.51/h 유속으로 제2격막에 연속 펌핑 통과시킨다. 덧붙여서, 초기 1M 황산용액과 물을 제4도의 격막에 연속 펌핑통과시킨다. 이 방법에서 전류와 전압이 각각 5.0A 이고 18-30V 이다. 1시간 50분후 전기투석 처리가 중단되고 수지액을 30℃ 까지 가열하고 이 온도에서 점도가 20mPas 로 도달할때까지 유지한다. 황산첨가로 pH를 3.5 로 조정한다.

수지액 분석데이타는 다음과 같다.

	처리전	처리후
유기염소(OX)	0.95%	670 ppm
무기염소(Cl^-)	1.74%	880 ppm
총 염소	2.69%	1550ppm
DCP 함량	3416 ppm	15 ppm
CPD 함량	906 ppm	57 ppm
AOX	4.6 g/l	76 ppm

분석 데이타는 실시예1의 설명과 같다.

실시예 5 :

이 실시예에서 실시예1-4로 얻은 수지액의 습윤 강도효율을 시험한다. 약 70g/㎡의 시험용 종이를 파일롯 제지기계(2m/분 속도). 용량 2kg/h)상에서 제조한다. 표백된 소나무 황산염/자작나무 황산염/너도밤나무 황산염을 Schopper-Riegler 유리도가 26 ° SR 이 되도록 두드려 만든 30/35/35 혼합물을 쓴다. 충진제 DX 40(Omua), 점토(카올린 B) 각각을 5중량%로 하여 25℃ 온도에서 원료에 첨가한다. 수지액을 원료 희석후 제지기계에 넣는다. 모든 생성물과 농축물에서 헤드박스상의 원료농도는 0.3% 이고 pH 는 7.2-7.8 이며 조정되지 않았다. 건조구역내 실린더 온도는 60℃/80℃/90℃/110℃ 로 조정한다.

종이를 30분간 100℃ 에서 2시간 경화한후 시험한다. 종이 스트립을 희석수에 5분간 23℃ 에서 침지한후 Alwetron THI (TM) 수력시험기(Gockel & Co. GmbH, Munich)를 써서 파괴길이 측정한다.

시험결과는 다음과 같다.

양	파괴길이 습윤 (m)			
(건조함량 %)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
0.3	730	730	840	810
0.6	980	990	1120	1140
0.9	1180	1140	1295	1280

(57) 청구의 범위

청구항 1.

질소-함유 에피할로히드린 기초수지 수용액을 전기투석 처리하는 것을 특징으로 하는 수지 수용액속의 유기 및 무기 할로겐 함량 감소방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 전기투석 처리가 양극과 음극 사이에 배치된 전기투석 단위셀을 포함한 전기투석 장치에서 실행되며, 단위셀은 양극 대향면상에서, 음이온 선택막에 의해 경계지어진 구획을 포함하고 질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액이 상기 구획에 공급되면 할로겐이온이 양극 및 음극 사이의 전위차 형성에 의해서 음이온 선택막을 통해 이동함을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 전기투석 단위셀(2)은 제1 및 2구획(3,4)과 제1및 2음이온선택막(5,6)을 포함하고 제1음이온 선택막(5)은 음극(C)을 대향하고, 제 1구획(3)은 음극을 대향하며 제1음이온 선택막(5)에 의해 경계지어지고, 제2구획(4)은 제1 및 2 음이온선택막(5,6)에 의해 경계지어지며, 질소-함유 에피할로 히드린-기초 수용액이 제2구획(4)에 공급되고 비할로겐 함유 음이온이 제1구획(3)에 공급되면 할로겐 이온이 제2음이온 선택막(6)을 통해 이동함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 전기투석 단위셀(9)이 제3구획(10)과 양극(A)대향 양이온 선택막(11)을 포함하고, 할로겐이온이 제2음이온 선택막(6)과 양이온선택막(11)으로 경계지어진 제3구획(10)으로 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 전기투석 단위셀은 양극 대향 양극성 막과 제3구획을 포함하고, 할로겐이온이 제2음이온 선택막과 양극성 막으로 경계지어진 제3구획으로 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 전기투석 단위셀이 제1 및 2구획, 음이온 선택막 및 양극성 막을 포함하고, 양극성 막은 음극을 대향하며, 제1구획은 음극을 대향하고 양극성 막으로 경계지어지고, 제2구획은 양극성 막과 음이온 선택막으로 경계지어지고, 질소함유 에피할로히드린 기초 수지의 수용액을 제2구획에 공급하고 산이나 염의 수용액은 제1구획에 공급하면 할로겐 이온이 음이온 선택막을 통해 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 전기투석 단위셀(16)이 제3구획(19)과 양극(A)대향 양이온 선택막(22)을 포함하고, 할로겐 이온이 음이온 선택막(21)과 양이온 선택막(22)으로 경계지어진 제3구획(19)속으로 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 2 항에 있어서, 전기투석 단위셀(25)이 제1 및 2구획(26,27), 음이온 선택막(29) 및 제1양이온 선택막(28)을 포

함하고, 제1양이온 선택막(28)은 음극(C)을 대향하고, 제1구획(26)은 음극을 대향하고 제1양이온 선택막(28)에 의해 경계지어지고, 제2구획(27)은 제1양이온 선택막(28)과 음이온 선택막(29)에 의해 경계지어지고, 질소함유 에피할로히드린-기초수지와 수산화물 이온의 수용액을 제2 구획(27)에 공급하면 할로겐이온은 음이온 선택막(29)을 통해 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 전기투석 단위셀(30)이 제3구획(33)과 양극(A)대향 제2양이온 선택막(36)을 포함하고 할로겐 이온이 음이온 선택막(35)과 제2양이온 선택막(36)에 의해 경계지어진 제3구획(33)속으로 이동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 질소-함유 에피할로 히드린-기초수지 수용액이 전기투석 처리전, 도중 또는 이후에 음이온-교환수지와 접촉하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 음이온 교환수지는 강염기성 음이온 교환수지인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 1 항에 있어서, 전기투석 장치가 두 개이상의 전기투석 단위셀을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 전기투석 처리가 연속으로 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 질소함유 에피할로히드린 기초수지가 50,000이상의 분자량을 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 질소함유 에피할로히드린 기초수지가 50,000 내지 1,000,000의 분자량을 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

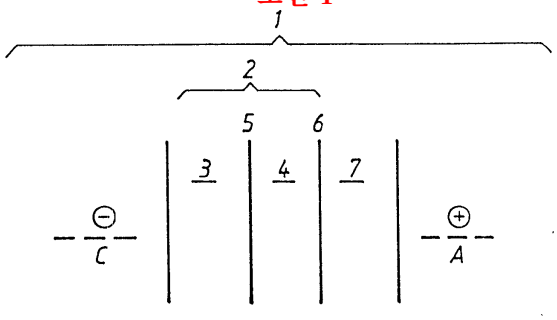
제 1 항에 있어서 질소함유 에피할로히드린 기초수지가 폴리아미노아미드-에피할로히드린 기초수지임을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

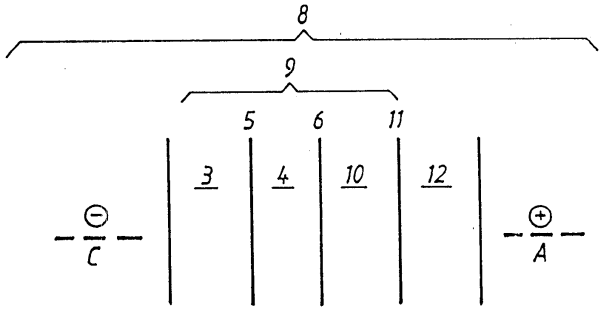
종이, 판지, 마분지 제조시 첨가제로 사용되는, 제1항에 따라 제조된 유기 및 무기할로겐 함량이 적은 질소-함유 에피할로히드린-기초수지 수용액.

도면

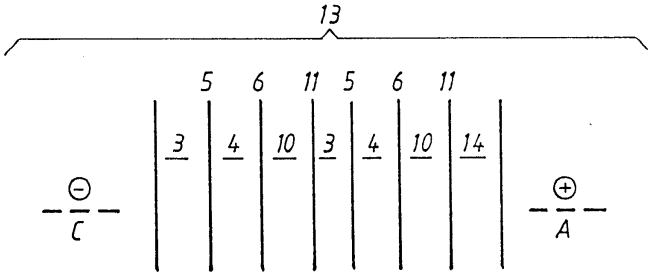
도면 1



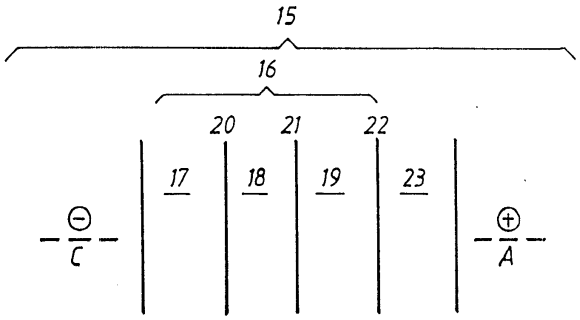
도면 2



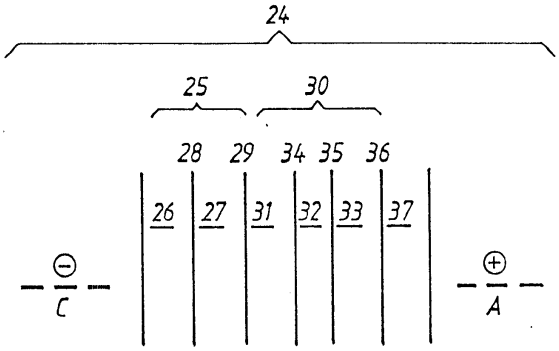
도면 3



도면 4


15
16
20
21
22
17
18
19
23
C
A

도면 5


24
25
30
28
29
34
35
36
26
27
31
32
33
37
C
A