



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102015107 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200980114815. X

代理人 李丙林 张英

(22) 申请日 2009. 02. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01J 45/00 (2006. 01)

102008012223. 8 2008. 03. 03 DE

C08F 8/30 (2006. 01)

C08F 8/34 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 8/40 (2006. 01)

2010. 10. 26

C08F 212/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C22B 3/24 (2006. 01)

PCT/EP2009/052334 2009. 02. 27

C22B 3/42 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C01G 3/10 (2006. 01)

W02009/109520 DE 2009. 09. 11

C22B 15/00 (2006. 01)

(71) 申请人 朗盛德国有限责任公司

C08F 8/12 (2006. 01)

地址 德国莱沃库森

C08F 8/44 (2006. 01)

(72) 发明人 赖因霍尔德·克利佩尔

C08F 212/08 (2006. 01)

米夏埃尔·舍尔哈斯

C08F 212/36 (2006. 01)

杜伊利奥·罗索尼

C08F 212/12 (2006. 01)

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

权利要求书 2 页 说明书 21 页

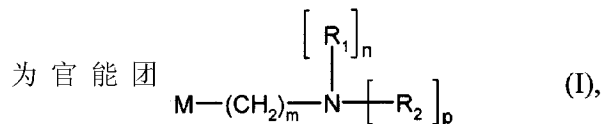
(54) 发明名称

氨甲基吡啶树脂

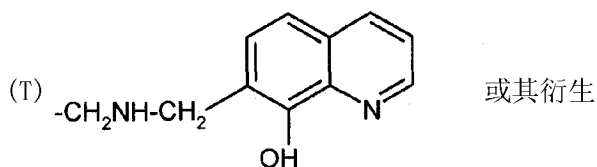
(57) 摘要

本申请涉及新颖的凝胶型或大孔氨甲基吡啶树脂, 这些树脂是基于至少一种单乙烯基芳香族化合物以及至少一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种 (甲基) 丙烯酸的化合物并且包含具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子作为官能团

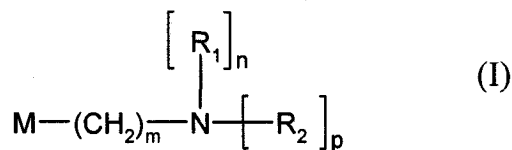
物或 -C = S(NH₂), 并且 R₃ 是来自 H、Na 和 K 组成的组中的一个基团, m 是从 1 至 4 的整数, n 和 p 各自彼此独立地是在从 0. 1 和 1. 9 范围内的一个数并且 n 和 p 之和是 2 并且 M 是聚合物基质 ; 用于制备它们的一种方法以及它们的用途, 特别是在湿法冶金学和电镀中的用途。



其中 R₁ 是任选地被取代的基团, 该基团是来自下组, 其构成为吡啶甲基、甲基喹啉以及甲基哌啶, R₂ 是 -CH₂-S-CH₂COOR₃ 或 -CH₂-S-C₁-C₄- 烷基 或 -CH₂-S-CH₂CH(NH₂)COOR₃ 或 -CH₂-S-CH₂-CH(OH)-CH₂(OH) 或

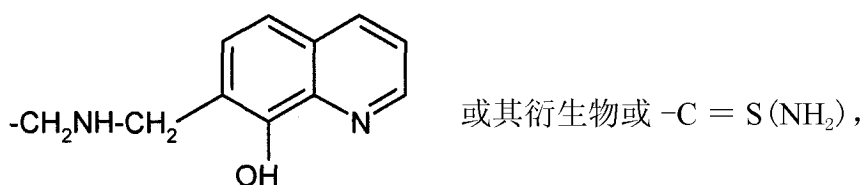


1. 凝胶型或大孔氨基吡啶树脂，这些树脂是基于至少一种单乙烯基芳香族化合物以及至少一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种 (甲基) 丙烯酸的化合物并且包含具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子作为官能团



其特征在于

R_1 是任选地被取代的基团，该基团是来自下组，其构成为吡啶甲基、甲基喹啉以及甲基哌啶， R_2 是一个基团 $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4-$ 烷基或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ 或



R_3 是来自 H、Na 和 K 组成的组的一个基团， m 是从 1 至 4 的整数， n 和 p 各自彼此独立地是在从 0.1 至 1.9 范围内的一个数并且 n 和 p 之和是 2 并且 M 是聚合物基质。

2. 如权利要求 1 所述的氨基吡啶树脂，其特征在于它们具有一种大孔结构。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的氨基吡啶树脂，其特征在于苯乙烯被用作单乙烯基芳香族化合物并且二乙烯基苯被用作聚乙烯基芳香族化合物。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的氨基吡啶树脂，其特征在于 n 是从 0.5 至 1.5 的一个数并且 p 是从 1.5 至 0.5 的一个数并且 $n+p$ 之和始终是 2。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的氨基吡啶树脂，其特征在于，它们具有一种单分散粒度分布。

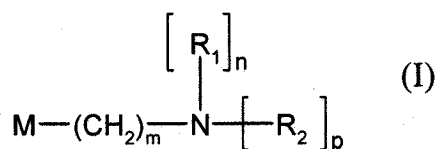
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的氨基吡啶树脂用于从水溶液、有机液体或气体中吸附金属的用途。

7. 如权利要求 6 所述的氨基吡啶树脂的用途，其特征在于，分离出的金属是汞、铁、钴、镍、铜、锌、铅、镉、锰、铀、钒、铂族元素、以及还有金或银。

8. 如权利要求 7 所述的氨基吡啶树脂的用途，其特征在于铜是从铜 / 铁硫酸盐溶液中或从铜 / 镍硫酸盐溶液中被分离出。

9. 如权利要求 6 和 8 中任一项所述的氨基吡啶树脂的用途，其特征在于，它们被用在冶金学中、化学工业中、电子工业中、废物处置、再循环工业或电镀或表面技术中。

10. 用于制备大孔或凝胶型氨基吡啶树脂的方法，这些树脂带有具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子



作为官能团，

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 M 、 m 、 n 和 p 如以上所定义，其特征在于

a) 使一种单乙烯基芳香族化合物、一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种 (甲基) 丙烯酸化合物、一种引发剂或一种引发剂组合以及任选地一种生孔剂的混合物的单体液滴进行反应以形成一种交联的珠状聚合物，

b) 将所得到的珠状聚合物用伯氨基基团进行功能化，

c) 使该含有胺基团的经过功能化的珠状聚合物与卤甲基氮杂环进行反应以形成具有碱性的阴离子交换基团并且含甲基氮杂环的珠状聚合物，并且

d) 使方法步骤 c) 中获得的包含甲基氮杂环的珠状聚合物与磷 - 氢 - 酸性化合物或与硫 - 氢 - 酸性混合物或者 C-H- 酸性羟基醌衍生物进行反应以形成具有另外的螯合基团的本发明的氨甲基吡啶树脂，其结果是这得到了 $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -烷基或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或

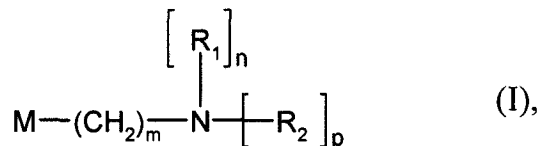


作为另外的螯合基团。

氨甲基吡啶树脂

[0001] 本发明涉及新颖的氨甲基吡啶树脂，这些树脂包括具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子

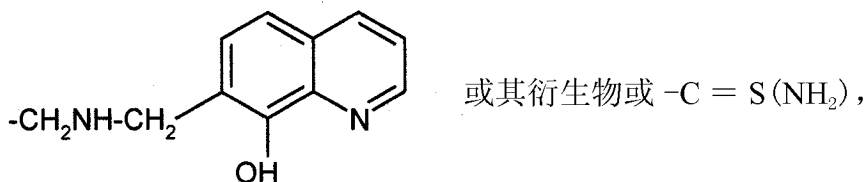
[0002]



[0003] 作为官能团，其中

[0004] R_1 是任选地被取代的基团，该基团来自下组，其构成为吡啶甲基、甲基喹啉以及甲基哌啶， R_2 是一个基团 $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4$ -烷基或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ 或

[0005]



[0006] R_3 是来自 H、Na 和 K 构成的组中的一个基团， m 是从 1 至 4 的整数， n 和 p 彼此独立地各自是在从 0.1 至 1.9 范围内的一个数并且 n 和 p 之和是 2 并且 M 是聚合物基质；用于制备它们的一种方法以及它们的用途，特别是在湿法冶金学和电镀中的用途。

[0007] 螯合交换剂现在用于工业中的许多分离问题。因此，除其他之外，它们被用于从水溶液或有机溶液中去除阴离子、用于从冷凝物中去除阴离子、用于从水溶液或有机溶液中去除有色颗粒、或用于从水溶液中去除有机组分，例如从地表水中去除腐殖酸类。

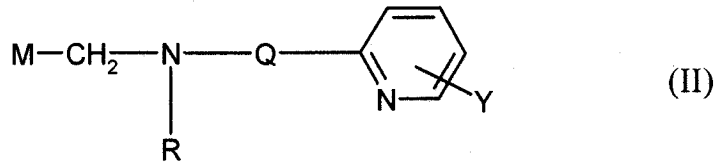
[0008] 此外，螯合交换剂类可以在化学工业和电子工业中用于水的纯化和处理，特别是用于生产高纯度水，或者与凝胶型的和 / 或大孔阳离子交换剂相结合用于对水溶液和 / 或冷凝物进行去离子处理。

[0009] 除了这些已知的应用之外，存在着一种希望来为离子交换剂开发新的应用领域，这些离子交换剂不适合用于目前已知的螯合交换剂或者其中此类螯合交换剂显示出了不充足的吸附能力。

[0010] 因此，存在着对于基于至少一种单乙烯基芳香族化合物以及至少一种聚乙烯基芳香族化合物作为交联剂的新颖的螯合交换剂的需要，它们与根据现有技术的离子交换剂相比在柱方法中显示出对于有待分离出的离子改进的选择性以及还有高的机械和渗透稳定性。

[0011] US-A 4 098 867，表 1 描述了一种杂分散凝胶型螯合树脂，这种树脂带有具有以下化学式 (II) 的结构要素中的叔氮原子

[0012]



[0013] 作为官能团，其中

[0014] M 是树脂基质，

[0015] Q 是一个 $-\text{CH}_2-$ 基团，

[0016] Y 可以是 H 或 C_1-C_4- 烷基并且

[0017] R 是 $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。

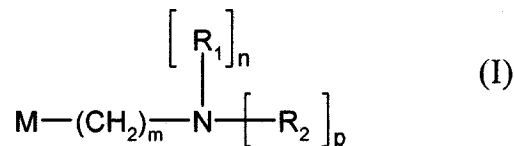
[0018] 这种现有技术的螯合树脂是通过一种珠状聚合物的卤甲基化作用来制备的，这种珠状聚合物是基于苯乙烯以及二乙烯基苯并且是通过悬浮聚合（氯甲基化过程）而获得，其中引入了每个芳环平均 0.1 至 1.0 个卤甲基基团作为反应性基团用于添加氨基甲基吡啶螯合功能。

[0019] 事实上，根据 US-A 4 098 867 使用这样一种树脂已经显示，在冶金学中、优选在提取有价值的金属（特别是铜）中的使用不再满足今天的需要。

[0020] 本发明的一个目的是提供新颖的氨基甲基吡啶树脂，这些树脂具有对于从液体、优选是水性介质或气体中去除物质、优选是阳离子、特别是铜、以及多价阴离子的上述要求的分布特征 (profile)，并且提供用于制备它们的一种方法。为了本发明的目的，待去除的物质又具体包括有价值的金属。

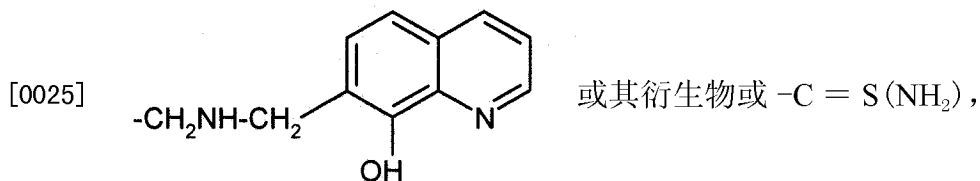
[0021] 这个目的得以实现是通过、并且本发明因此提供：新颖的凝胶型或大孔氨基甲基吡啶树脂，这些树脂是基于至少一种单乙烯基芳香族化合物以及至少一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种（甲基）丙烯酸的化合物并且包括在具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子

[0022]



[0023] 作为官能团，其中

[0024] R_1 是任选地被取代的基团，该基团是来自下组，其构成为：吡啶甲基、甲基喹啉以及甲基哌啶， R_2 是一个基团 $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4-$ 烷基 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ 或



[0026] R_3 是来自 H、Na 和 K 组成的组中的一个基团，m 是从 1 至 4 的整数，n 和 p 各自彼此独立地是在从 0.1 至 1.9 范围内的一个数并且 n 和 p 之和是 2 并且 M 是聚合物基质。

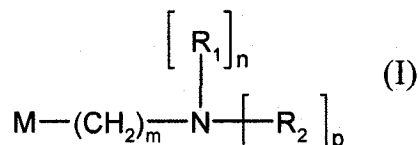
[0027] 为了清楚起见, 应该指出本发明的范围涵盖在一般意义上或在优选的范围内在以下提到的定义及参数的任何组合。

[0028] 在一个优选的实施方案中, n 是从 0.5 至 1.5 并且 p 是从 1.5 至 0.5, 其中 $n+p$ 之和始终是 2。

[0029] 本发明的氨甲基吡啶树脂出人意料地显示出了比 US-A 4 098 867 的螯合树脂显著更好的对铜的吸收能力。

[0030] 从本发明的背景下的研究中可以推测, 在 US-A 4 098 867 中描述的为了制备杂分散螯合交换剂的目的而引入官能团的卤甲基化方法似乎导致了对官能度的限制。因此, 根据 US-A 4 098 867 在卤甲基化作用中似乎会发生交联并且导致了卤甲基基团的损失。由于产生的能与氨甲基吡啶反应的卤甲基基团的损失, 得到的螯合树脂具有更少的可供用于提取有价值金属的官能团, 这大大限制了这些树脂在冶金业中的使用。此外, 已经发现了根据现有技术的方法就可变性而言受到了限制。具有宽范围的量值的吡啶甲基基团以及另外的螯合基团的氨甲基吡啶 (具有高的官能度、高的动力学以及高的容量) 的制备根据 US-A 4 098 867 是不可能的但是根据本发明的方法是有可能的。本申请因此还提供了用于制备这些新颖的大孔或凝胶型氨甲基吡啶树脂的方法, 这些树脂带有具有以下通式 (I) 的结构中的叔氮原子

[0031]



[0032] 作为官能团,

[0033] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 M 、 m 、 n 和 p 如以上所定义, 其特征在于

[0034] a) 将一种单乙烯基芳香族化合物、一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种 (甲基) 丙烯酸化合物、一种引发剂或一种引发剂组合以及任选地一种生孔剂的混合物的单液滴进行反应以形成一种交联的珠状聚合物

[0035] b) 将所得到的珠状聚合物用伯氨基基团进行功能化,

[0036] c) 将该含有胺基团的功能化的珠状聚合物与卤甲基氮杂环进行反应以形成具有碱性的阴离子交换基团并且包含甲基氮杂环的珠状聚合物, 并且

[0037] d) 将方法步骤 c) 中得到的包含甲基氮杂环的珠状聚合物与磷-氢酸性化合物或硫-氢酸性混合物或者 C-H 酸性羟基酮衍生物进行反应以形成具有另外的螯合基团的本发明的氨甲基吡啶树脂, 其结果是这获得了 $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4-\text{烷基}$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或



[0038] 作为另外的螯合基团。

[0039] 根据本发明, 这些氨甲基吡啶树脂能以杂分散粒度分布和单分散粒度分布两者

获得。

[0040] 根据方法步骤 a) 制备杂分散交联的基础聚合物可以通过已知的悬浮聚合法来进行；参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol.A, 363-373, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992。将不溶于水的单体 / 交联剂混合物加入一个水相中，该水相优选包含至少一种保护性胶体来稳定分散相中的单体 / 交联剂液滴以及由其形成的珠状聚合物。

[0041] 根据本发明一种单分散、交联的珠状聚合物是在方法步骤 a) 中通过喷射法和 / 或通过晶种 / 进料法进行方法步骤 a) 的反应而获得。两种方法对于本领域普通技术人员都是已知的，对其在以下进行更详细地讨论。根据本发明，优选寻找一种单分散粒度分布的本发明的氨甲基吡啶树脂。

[0042] 在一个替代实施方案中，步骤 d) 可以在步骤 c) 之前进行。

[0043] 在方法步骤 a) 中，使用了至少一种单乙烯基芳香族化合物以及至少一种聚乙烯基芳香族化合物和 / 或一种 (甲基) 丙烯酸化合物。然而，也有可能使用两种或多种单乙烯基芳香族化合物的混合物以及两种或多种聚单乙烯基芳香族化合物的混合物。

[0044] 在根据本发明的方法步骤 a) 中，优选使用单烯键不饱和的化合物，特别优选苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯作为单乙烯基芳香族化合物。特别优选使用苯乙烯或苯乙烯与上述单体的混合物。

[0045] 作为交联剂用于根据本发明的方法步骤 a) 的优选的聚乙烯基芳香族化合物是多官能的烯键不饱和化合物，特别优选丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯、二乙烯基萘、三乙烯基萘、二乙烯基环己烷、三乙烯基环己烷、氰尿酸三烯丙酯、三烯丙基胺、1, 7-辛二烯、1, 5-己二烯、环戊二烯、降冰片二烯、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、四乙二醇二乙烯醚、丁二醇二乙烯醚、乙二醇二乙烯醚、环己烷二甲醇二乙烯醚、己二醇二乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、或烯丙基甲基丙烯酸酯。在许多情况下，二乙烯基苯是特别优选的。对于大部分应用，除了二乙烯基苯的异构体之外还包含乙基乙烯基苯的工业的二乙烯基苯等级是令人满意的。

[0046] 基于该单体或它与其它单体的混合物，这些聚乙烯基芳香族化合物优选是以按重量计 1-20%、特别优选按重量计 2-12%、非常特别优选按重量计 4-10% 的量使用。聚乙烯基芳香族化合物 (交联剂) 的类型是为了该珠状聚合物的后期使用而进行选择。

[0047] 为了本发明的目的，(甲基) 丙烯酸化合物是单烯键不饱和的化合物，优选是烷基 (甲基) 丙烯酸酯类、(甲基) 丙烯腈类、(甲基) 丙烯酸，特别优选是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯以及丙烯腈。为了本发明的目的，非常特别优选使用丙烯腈或丙烯酸甲酯。

[0048] 这些 (甲基) 丙烯酸化合物优选是以基于所有单体之和的按重量计从 1% 至 30%、特别优选按重量计从 1% 至 10% 的量使用。根据本发明，(甲基) 丙烯酸是指丙烯酸以及甲基丙烯酸两者。这还适用于在本发明中提到的另外的 (甲基) 丙烯酸的化合物。

[0049] 本发明的氨甲基吡啶树脂所基于的基础聚合物在方法步骤 a) 之后在每种情况下以单分散珠粒大小分布存在。

[0050] 在本发明的一个优选的实施方案中，在方法步骤 a) 中使用了微囊化的单体液滴；已知用作络合物凝聚层的材料（特别是聚酯类、天然的或合成的聚酰胺类、聚氨酯类、聚脲类）有可能用于这些单体液滴的微囊化。

[0051] 作为天然的聚酰胺，优选使用明胶。这具体地作为凝聚层和络合物凝聚层采用。为了本发明的目的，含明胶的络合物凝聚层具体地是明胶与合成的聚合物电解质的组合。适当的合成的聚合物电解质是具有嵌入的单元（优选马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺的单元）的共聚物。特别优选使用丙烯酸以及丙烯酰胺。含凝胶的胶囊可以借助常规的硬化剂、优选是甲醛或戊二醛来硬化。EP-A 0 046 535 中概括描述了用明胶、含明胶的凝聚层或含明胶的络合物凝聚层将单体液滴胶囊化。借助合成聚合物的胶囊化方法是已知的。一种适当的方法是例如相界面缩合，其中溶解在该单体液滴内的一个反应性组分（优选是一种异氰酸酯或一种酸性氯化物）与溶解在水相中的一个第二反应性组分（优选是一种胺）发生反应。

[0052] 该任选地微胶囊化的单体液滴包含引发剂或引发剂混合物来触发聚合反应。优选用于本发明的方法的合适引发剂是过氧基化合物，特别优选过氧化二苯酰、过氧化二月桂酰、过氧化双（对氯苯甲酰）、过氧化二碳酸二环己酯、过氧辛酸叔丁酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、2, 5-双(2-乙基己酰基过氧)-2, 5-二甲基己烷或叔戊基过氧-2-乙基己烷；以及还有偶氮化合物，特别优选 2, 2' -偶氮二（异丁腈）或 2, 2' -偶氮二（2-甲基异丁腈）。

[0053] 基于该单体混合物，这些引发剂优选是以按重量计从 0.05% 至 2.5%、特别优选按重量计从 0.1% 至 1.5% 的量采用。

[0054] 与现有技术中已知的杂分散粒度分布相比，本申请中的术语单分散是指具有另外的整合功能的其中按体积或按质量% 计至少 90% 或的颗粒具有的直径是在该直径 + 该直径的模式) 的 10% 的模式范围内的珠状聚合物或氨基吡啶树脂。

[0055] 例如，在一种珠状聚合物具有的该直径模式为 0.5mm 的情况下，按体积或按质量% 计至少 90% 是在从 0.45mm 和 0.55mm 的大小范围内；在一种物质具有的该直径模式为 0.7mm 的情况下，按体积或按质量% 计至少 90% 是在从 0.77mm 和 0.63mm 的大小范围内。

[0056] 根据方法步骤 a) 的一种单分散交联的乙烯基芳香族基础聚合物可以通过从文献中获知的方法来制备。例如，所述方法在 US-A 4 444 961、EP-A 0 046 535、US 4 419 245 或 WO 93/12167 中进行了描述，它们关于方法步骤 a) 的内容被全部结合在本申请之中。如果方法步骤 a) 是通过喷射法或种子 / 晶种进料法进行，则待制备的单分散珠状聚合物以及单分散氨基吡啶树脂由此根据本发明得到。

[0057] 在专业的文献中已经对术语微孔或凝胶型或大孔的进行了概括地描述。通过步骤 a) 制备的用于本发明的目的的优选珠状聚合物具有一种大孔结构。

[0058] 大孔珠状聚合物的形成可以例如通过在聚合反应中向单体混合物中加入惰性物质（生孔剂）来进行。这种类型的合适材料具体地是溶解在该单体中但是不容易使该聚合物（用于聚合物的沉淀剂）溶解或溶胀的有机物质，优选脂肪族烃类 (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957 ; DBP 1113570, 1957)。

[0059] US-A 4 382 124 中，使用例如具有从 4 个至 10 个碳原子的醇类作为生孔剂用于

制备基于苯乙烯 / 二乙烯基苯的单分散大孔珠状聚合物。此外，该文件给出了用于制备大孔珠状聚合物的方法的概述。根据本发明，不易使所形成的聚合物溶解或溶胀的有机溶剂作为生孔剂是优选的。优选是己烷、辛烷、异辛烷、异十二烷、甲基乙基酮、丁醇或辛醇，以及它们的异构体。

[0060] 可任选地微胶囊化的单体液滴也可以任选地包含按重量计（基于该单体）达 30% 的交联或未交联的聚合物。优选的聚合物是衍生自上述单体，特别优选是衍生自苯乙烯。

[0061] 这些任选地包胶囊的单体液滴的平均粒度是 10-1000 μm 、优选 100-1000 μm 。在方法步骤 a) 中这些单分散珠状聚合物的制备中，该水相可以任选地含有一种被溶解的阻聚剂。用于本发明的目的的可能抑制剂是无机的以及有机的物质两者。优选的无机抑制剂是氮化合物，诸如羟胺、胼、亚硝酸钠或亚硝酸钾、亚磷酸的盐类诸如亚磷酸氢钠，还以及含硫化合物诸如连二亚硫酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫氰酸钠或硫氰酸铵。优选的有机抑制剂是酚类化合物，诸如氢醌、氢醌一甲醚、间苯二酚、邻苯二酚、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚或酚类与醛类的缩合产物。进一步优选的有机抑制剂是含氮化合物，例如羟胺衍生物，优选 N, N-二乙基羟胺或 N-异丙基羟胺；以及还有磺化的或羧基化的 N-烷基羟胺或 N, N-二烷基羟胺的衍生物；胼的衍生物，优选 N, N-胼基二乙酸；亚硝基化合物，优选 N-亚硝基苯胺、N-亚硝基苯胺的铵盐或 N-亚硝基苯胺的铝盐。该抑制剂的浓度是 5-1000ppm（基于水相）、优选 10-500ppm、特别优选 10-250ppm。

[0062] 如以上已经提到的，这些任选微胶囊化的单体液滴聚合以形成该球状珠状聚合物可任选地在水相中在一种或多种保护性胶体的存在下进行。合适的保护性胶体是天然或合成的水溶性聚合物，优选明胶、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、或（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸酯类的共聚物。非常适合的是纤维素衍生物，特别是纤维素酯类和纤维素醚类，诸如羧甲基纤维素、甲基羟基乙基纤维素、甲基羟基丙基纤维素、以及羟乙基纤维素。特别优选明胶。使用的保护性胶体的量基于该水相总体上是按重量计从 0.05% 至 1%、优选按重量计从 0.05% 至 0.5%。

[0063] 在方法步骤 a) 中形成该珠状聚合物的聚合反应还可以任选地在一种缓冲体系的存在下进行。优选的缓冲体系是在聚合反应的开始将水相的 pH 调节到从 14 至 6、优选在从 12 至 8 的范围内的数值。在这些条件下，具有羧基基团的保护性胶体全部或部分地作为盐类存在。这对这些保护性胶体的作用产生了有利影响。特别优选的缓冲体系包含磷酸盐或硼酸盐类。为了本发明的目的，术语磷酸盐和硼酸盐还涵盖对应的酸以及盐的邻位形式的缩合产物。水相中磷酸盐或硼酸盐的浓度是 0.5-500mmol/l、优选 2.5-100mmol/l。

[0064] 该聚合反应中的搅拌速度是较不关键的并且，与常规的珠状聚合相比，对粒度没有影响。采用足以将该悬浮的单体液滴保持悬浮并帮助将该聚合反应的热量去除的低搅拌速度。为此任务，可以使用不同的搅拌器类型。特别适合的是具有轴向活动的格栅搅拌器。

[0065] 胶囊化的单体液滴与水相的体积比优选为从 1 : 0.75 至 1 : 20、特别优选从 1 : 1 至 1 : 6。

[0066] 方法步骤 a) 中的聚合温度取决于所使用的引发剂的分解温度。它一般是在从 50°C 至 180°C 的范围内、优选从 55°C 至 130°C。该聚合反应花费从 0.5 小时至数个小时。优选使用其中该聚合反应在低温下（优选约 60°C）开始、并且反应温度随着聚合转化率的进行而增加的温度程序。以这种方式，可以很好地满足对例如可靠的反应过程以及高的聚合转化率的要求。聚合反应之后，通过常规方法将该聚合物进行分离，优选是通过过滤或倾析，以及可任选地洗涤。

[0067] 在方法步骤 a) 所制备的基于单乙烯基芳香族化合物的交联的珠状聚合物与 US-A 4 098 867 (氯甲基化方法) 相比，是用伯氨基基团通过邻苯二甲酰亚胺法进行功能化的。为此目的，首先在方法步骤 b) 中制备该酰胺甲基化试剂。为此目的，优选地将邻苯二甲酰亚胺或邻苯二甲酰亚胺衍生物溶于一种溶剂中、并与福尔马林混合。随后通过消除水由此形成了一种二（邻苯二甲酰亚胺基）醚。在一个替代的优选的实施方案中，该二（邻苯二甲酰亚胺基）醚可以被转化为邻苯二甲酰亚胺酯。为了本发明的目的优选的邻苯二甲酰亚胺衍生物是邻苯二甲酰亚胺本身或取代的邻苯二甲酰亚胺类，优选甲基邻苯二甲酰亚胺。

[0068] 作为方法步骤 b) 中的溶剂，优选使用适合于使该聚合物溶胀的惰性溶剂。根据本发明，为了此目的，特别优选使用氯化烃类，非常特别优选是二氯乙烷或二氯甲烷。

[0069] 在方法步骤 b) 中，该珠状聚合物与邻苯二甲酰亚胺衍生物进行缩合。优选使用发烟硫酸、硫酸或三氧化硫作为催化剂。

[0070] 根据本发明在步骤 b) 中有待使用的邻苯二甲酰亚胺法可以根据 US-A 4,952,608 如下进行：

[0071] 将邻苯二甲酰亚胺以及 20-40% 浓度的水性甲醛溶液（邻苯二甲酰亚胺：甲醛的摩尔比是约 1 : 1-1.5）引入到溶胀剂（溶胀剂的量：每重量份邻苯二甲酰亚胺约 3-6 重量份）中。将以此方式获得的悬浮液在搅拌的同时加热到从 60 至 80°C 的温度并且通过加入 20-50% 浓度的水性氢氧化钠溶液而带到 5-6 并且，必要的话，通过加入另外的氢氧化钠溶液而在反应过程中保持在此范围内。pH 是通过将电极浸入到搅拌的悬浮液中来确定。反应的结束可以从该悬浮液已经转化成浑浊溶液清晰地看到。将搅拌器关掉这样可以分离。将含有 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的下部的有机相进行分离并且干燥。

[0072] 将以此方式得到的 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺在该溶胀剂中的溶液或者直接用于该交联的、不溶于水的含芳环的有机聚合物的酰胺甲基化，或者首先将该 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺转化成双（邻苯二甲酰亚胺甲基）醚或转化成一种酯并且将该醚或酯用于酰胺烷基化反应。借助 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺、双（邻苯二甲酰亚胺甲基）醚或 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的酯在溶胀剂中的溶液的这些有机聚合物的酰胺甲基化作用是以一种本身已知的方式、例如根据 DE-B 22 11 134、21 61 628，25 19 244 和 24 18 976 中描述的程序来进行。

[0073] 这些有机聚合物的酰胺甲基化可以通过使用双（邻苯二甲酰亚胺甲基）醚 (A) 的酰胺甲基化并且通过使用 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺 (B) 的乙酸酯的酰胺甲基化来说明：

[0074] A. 将在第一方法步骤中获得的 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺在该溶胀剂中的溶液与催化剂量的硫酸（每摩尔 N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺 0.07mol 的 H₂SO₄）进行共混，加热到（同时搅拌）回流温度并且在此温度下搅拌直至完成醚的形成（以色谱方式来跟踪醚形成

反应的过程；醚的产量大致是定量的)。通过在该反应过程中的蒸馏从体系中去除水。将醚的形成完成之后存在的悬浮液冷却到大约室温并且与旨在用于酰胺甲基化的弗里德尔-克拉夫茨催化剂，例如氯化铁(III)、四氯化锡或优选三氧化硫进行共混。将有待酰胺甲基化的聚合物引入该混合物中(聚合物的量：该聚合物中存在的芳环：双(邻苯二甲酰亚胺甲基)醚的摩尔比=1:0.5-4, 优选1:0.75-2.5)。将该反应混合物在搅拌下加热到从65°C至80°C的温度并且随后在此温度下搅拌18小时。冷却到室温之后，将该邻苯二甲酰亚胺甲基化的聚合物从液相(该溶胀剂)中分离出、在去离子水中吸收并且通过共沸蒸馏去除附着的溶胀剂。最后将该邻苯二甲酰亚胺甲基化的聚合物以已知的方式进行水解，例如通过碱或酸水解或通过与胍的反应以及随后的酸水解、任选地在一种有机溶剂的存在下；这种有机溶剂可以例如是用于该酰胺甲基化作用的溶胀剂。

[0075] B. 在使用N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的酯(例如乙酸酯)的酰胺甲基化中，将在第一方法步骤中获得的N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺在所使用的溶胀剂中的干的溶液与用于酯化所要求的量值的乙酸酐共混并且搅拌下在回流温度加热直至酯的形成完成(酯形成的过程用色谱法监测；酯的产量是几乎定量的)。酯化完成之后，将该溶液冷却到从20至50°C并且将待酰胺甲基化的有机聚合物在搅拌下引入(聚合物的量：该聚合物中芳环：酯的摩尔的比率=1:0.5-4, 优选1:1-2.5)。将该聚合物在该酯溶液中在50-70°C溶胀0.5-2小时。将悬浮液随后加热到回流温度并且与计划的弗里德尔-克拉夫茨催化剂(优选硫酸)共混、并且随后在回流温度下搅拌20小时。

[0076] 形成N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的pH范围是4-10, 优选5-5.6；N-羟甲基邻苯二甲酰亚胺的形成可以在大气压力或超级大气压下进行。

[0077] 该反应混合物的建立以及邻苯二甲酰亚胺甲基化的聚合物的水解是如A中描述的进行。

[0078] 通过用一种碱金属氢氧化物(优选氢氧化钠或氢氧化钾)的水溶液或醇溶液在从100°C至250°C、优选120至190°C的范围内的温度下处理来自方法步骤b)的邻苯二甲酰亚胺甲基化的交联珠状聚合物来在方法步骤c)中进行邻苯二甲酰基团的消除以及由此的氨基基团的释放。该氢氧化钠溶液的浓度优选是在按重量计从10%至50%的范围内、特别优选在按重量计从20%至40%的范围内。该方法使之有可能制备含氨基烷基基团并且具有大于1的芳环取代的交联珠状聚合物。

[0079] 最后将所形成的氨基基团的珠状聚合物用去离子水(DI水)洗至无碱。

[0080] 在方法步骤c)中，通过将水性悬浮液中来自方法步骤b)的含伯氨基烷基基团的单分散、交联的乙烯基芳香族珠状聚合物与任选取代的氯甲基氮杂环(优选氯甲基吡啶或其盐酸盐、2-氯甲基喹啉或2-氯甲基哌啶)进行反应来制备本发明的氨基吡啶树脂。

[0081] 氯甲基吡啶或其盐酸盐可以作为2-氯甲基吡啶、3-氯甲基吡啶、4-氯甲基吡啶使用。

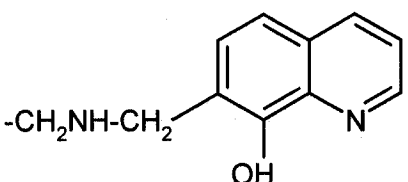
[0082] 作为方法步骤c)中优选的试剂，使用了2-氯甲基吡啶盐酸盐，优选是在水溶液中。

[0083] 在一个优选的实施方案中，方法步骤c)中的反应是通过加入碱金属氢氧化物溶液、特别优选是氢氧化钾溶液或氢氧化钠溶液、非常特别优选是氢氧化钠溶液来进行。

在来自方法步骤 c) 的包含氨基基团的交联乙烯基芳香族基础聚合物在水性悬浮液中与卤甲基-氮杂环、优选与吡啶甲基氯化物或其盐酸盐的反应中加入碱金属氢氧化物溶液，在反应过程中将 pH 保持在 4-11 的范围内。优选地，将 pH 保持在 6-8 的范围内。

[0084] 在方法步骤 d) 中，将第二螯合基团，也就是

[0085] $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR}_3)_2$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_1-\text{C}_4-$ 烷基或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOR}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$

[0086]  或其衍生物或 $-\text{C}=\text{S}(\text{NH}_2)$ 基团，

[0087] 引入。

[0088] 为此目的，将来自方法步骤 c) 的珠状聚合物在室温下引入到水性硫酸中。

[0089] 该悬浮液的 pH 是小于 3、优选小于 2。

[0090] 为此目的，引入了磷-氢-酸化合物，优选磷(III)化合物，特别优选亚磷酸或二甲基亚磷酸酯；或者硫-氢-酸化合物，优选硫氢(thiohydrogen)化合物，特别优选巯基乙酸、烷基硫醇类，特别优选丁硫醇、L-半胱氨酸或 1, 2-二羟基丙基硫醇(1, 2-dihydroxypropylmercaptohydrogen)、或者 C-H-酸的羟基醌衍生物。最后，将福尔马林水溶液在高于 50°C 的温度下、特别优选在 80 至 95°C 下引入。

[0091] 随后将该混合物在回流温度下搅拌几小时。

[0092] 在将该悬浮液冷却之后，将本发明的氨基吡啶树脂优选借助一个筛分离出，并且用水洗涤。为了去除相对小的固体颗粒以及液体杂质，可以使用水将本发明的氨基吡啶树脂在柱中进行分级。

[0093] 如果将含一种酸功能的基团作为第二螯合基团引入，则本发明的氨基吡啶树脂可以通过用水性碱(例如氢氧化钠或氢氧化钾)的处理而转化成盐的形式。

[0094] 根据本发明制备的氨基吡啶树脂适合于从水溶液、有机液体或气体中，优选从酸性水溶液中吸附金属，特别是重金属和贵金属以及它们的化合物。根据本发明所生产的氨基吡啶树脂特别适合于从水溶液中去除重金属或贵金属，特别是从碱土金属或碱金属的水溶液中、从用于碱金属氯化物电解的盐水中、从水性盐酸中、从废水或烟道洗涤液中，而且还有从液态或气态烃类、羧酸类(如己二酸、戊二酸或丁二酸)、天然气、天然气冷凝物、石油类或卤代烃类(如氯化化的或氟化的烃类或氯氟烃类)中。另外，本发明的氨基吡啶树脂适合于从在碱金属氯化物电解中常规使用的盐水中去除碱土金属。本发明的氨基吡啶树脂也适合于从在电解的处理(例如丙烯腈至己二腈的二聚反应)中反应过的物质中去除重金属，尤其是铁、镉或铅。

[0095] 本发明的氨基吡啶树脂非常特别适合于从上述提及溶液、液体或气体中去除汞、铁、钴、镍、铜、锌、铅、镉、锰、铀、钒、铂族元素、还以及金或银。

[0096] 特别地，本发明的氨基吡啶树脂适合于从有机溶液或溶剂中去除铑或铂族元素以及还有金、银或铑或含有贵金属的催化剂剩余物。

[0097] 然而，本发明的氨基吡啶树脂非常特别适合于从铜溶液中分离或提取铜

(这些铜溶液同样地另外包含在水溶液中存在的二价外来金属)、最特别优选是用于从铜/铁硫酸盐溶液中或从铜/镍硫酸盐溶液中吸附铜。

[0098] 除了在冶金学中用于提取有价值的金属之外,具有在通式(I)中的官能团上的一个叔氮原子的本发明的氨甲基吡啶树脂高度适合于在化学工业、电子行业、废物处置/再循环行业或电镀或表面技术中的不同应用。

[0099] 试验方法

[0100] 在氨甲基化的交联聚苯乙烯珠状聚合物中碱性氨甲基基团的量的测定:

[0101] 将 100ml 的氨甲基化的珠状聚合物摇落在一个捣固体积计中并且随后借助 DI 水灌注到一个玻璃柱中。经过 1 小时 40 分钟的时间从该聚合物中滤过 1000ml 按重量计浓度为 2% 的氢氧化钠溶液。随后将 DI 水从中滤过直至混有酚酞的 100ml 的洗出液具有不多于 0.05ml 的 0.1N(0.1 当量浓度)盐酸的消耗量。

[0102] 在一个玻璃烧杯中将 50ml 该树脂与 50ml 的 DI 水以及 100ml 的 1N 盐酸进行混合。将该悬浮液搅拌 30 分钟随后引入到一个玻璃柱中。将液体排出。经过一段 20 分钟的期间从中滤过另外 100ml 的 1N 的盐酸。随后从中滤过 200ml 的甲醇。收集并且合并所有的洗出液并用 1N 氢氧化钠对照甲基橙进行滴定。

[0103] 1 升氨甲基化的树脂中的氨甲基的数量用如下公式计算: $(200-V) \cdot 20 =$ 每升树脂中氨甲基基团的摩尔数。

[0104] 用于本发明目的的 DI 水或去离子水的特征是具有从 $0.1 \mu S$ 至 $10 \mu S$ 的导电率,其中溶解或未溶解的金属离子的含量对于 Fe、Co、Ni、Mo、Cr、Cu 作为单一组分而言不大于 1ppm、优选不大于 0.5ppm,并且对于所提及的金属的总数而言不大于 10ppm、优选不大于 1ppm。

[0105] 实例 1

[0106] 1a) 基于苯乙烯、二乙烯基苯和乙基苯乙烯的单分散大孔珠状聚合物的制备

[0107] 将 3000g 的 DI 水置于一个 10l 的玻璃反应器中并且加入 10g 明胶、16g 十二水合磷酸氢二钠以及 0.73g 间苯二酚在 320g DI 水中的混合物并将混合物进行混合。将该混合物加热至 25°C。随后在搅拌下加入 3200g 的微胶囊化的单体液滴的一种混合物,这些液滴具有窄的粒度分布并且由按重量计 3.6% 的二乙烯基苯和按重量计 0.9% 的乙基苯乙烯(作为与含 80% 的二乙烯基苯的二乙烯基苯与乙基苯乙烯的商业异构体混合物使用)、按重量计 0.5% 的过氧化二苯酰、按重量计 56.2% 的苯乙烯、以及按重量计 38.8% 的异十二烷(具有高比例的五甲基庚烷的工业异构体混合物)构成,其中该微胶囊由明胶的一种甲醛固化的络合物凝聚层以及丙烯酰胺与丙烯酸的一种共聚物组成、并被加入具有 pH 12 的 3200g 的水相中。这些单体液滴的平均粒度是 $300 \mu m$ 。

[0108] 通过根据在 25°C 开始并且在 95°C 结束来升高温度同时搅拌使该混合物进行完全聚合。将混合物冷却、在 $32 \mu m$ 筛上洗涤并且随后在 80°C 在减压下干燥。这就给出了 1893g 具有 $280 \mu m$ 的平均粒度、窄的粒度分布以及光滑表面的一种珠状聚合物。

[0109] 该珠状聚合物具有白垩色的外观并且具有大约 370g/l 的堆密度。

[0110] 1b) 酰胺甲基化的珠状聚合物的制备

[0111] 将 1455ml 二氯乙烷、540.7g 邻苯二甲酰亚胺和 373.7g 按重量计 30.1% 浓度的福尔马林置于一个在室温下的反应容器中。将该悬浮液的 pH 通过氢氧化钠溶液调至

5.5-6。随后通过蒸馏去除水。然后加入 36.9g 的硫酸。通过蒸馏去除所生成的水。将该混合物冷却。在 30℃下，引入 144.9g 65%浓度的发烟硫酸以及随后的 371.4g 根据方法步骤 1a) 制备的单分散聚合物。将该悬浮液加热到 70℃然后在此温度下搅拌另外的 6.5 小时。取出反应液，引入 DI 水并通过蒸馏去除残留量的二氯乙烷。

[0112] 酰胺甲基化的珠状聚合物的产量：1860ml

[0113] 元素分析组成：

[0114] 碳：按重量计 76.8%；

[0115] 氢：按重量计 5.2%；

[0116] 氮：按重量计 5.0%；

[0117] 其余：氧。

[0118] 1b') 氨甲基化的珠状聚合物的制备

[0119] 将 512ml 按重量计 50%浓度的氢氧化钠溶液和 1638ml DI 水在室温下引入 1800ml 来自 1b) 的酰胺甲基化的珠状聚合物中。将该悬浮液经过一段 2 小时的期间加热到 180℃并在此温度下搅拌 8 小时。将所得到的珠状聚合物用 DI 水洗涤。

[0120] 氨甲基化的珠状聚合物的产量：1440ml

[0121] 元素分析组成：

[0122] 氮：按重量计 9.3%；

[0123] 碳：按重量计 78.5%；

[0124] 氢：按重量计 8.5%。

[0125] 碱基团的量的确定：2.16mol/ 升树脂

[0126] 1c) 具有单氨甲基吡啶基团的树脂的制备

[0127] 装置：

[0128] 6 升的反应器、搅拌器、pH 电极、氢氧化钠计量装置、回流冷凝器、加热浴

[0129] 将 1000ml 的 DI 水以及 1500ml 的来自步骤 1c) 的树脂置于一个反应容器中。

[0130] 将该悬浮液加热到 90℃。在该温度下，在 4 小的时间期间引入 639.6 克氯甲基吡啶盐酸盐溶液 (519.47g 的 98.5%纯的氯甲基吡啶盐酸盐 +120.13g 的水)。

[0131] 通过引入按重量计浓度为 50%的氢氧化钠水溶液将 pH 保持在 pH 7.0。

[0132] 随后，将该混合物加热至 95℃并在 pH 7.0 下搅拌另外的 6 小时。

[0133] 按重量计浓度为 50%的氢氧化钠溶液的消耗量：553g

[0134] 将该混合物冷却。将树脂倾倒入一个筛上并且用水洗涤。

[0135] 产量：1900ml

[0136] 将该树脂块引入一个柱中并且用 1000ml 按重量计 4%浓度的氢氧化钠溶液处理。

[0137] 产量：1900ml

[0138] 元素分析组成：

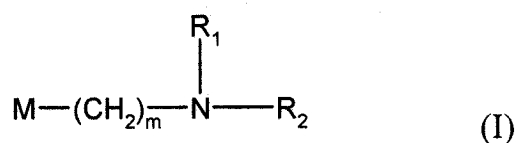
[0139] C：按重量计 80.0%

[0140] N：按重量计 11.5%

[0141] H：按重量计 7.4%

[0142] O：按重量计 2.6%

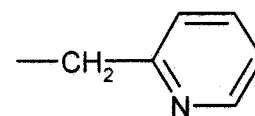
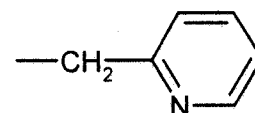
- [0143] HCl 数：2.25mol/l。
- [0144] 所供应形式的体积：100ml
- [0145] 氯化物形式的体积：138ml
- [0146] 干重：50ml，17.06g
- [0147] 1d) 具有氨甲基吡啶基团以及甲基磷酸基团的双官能单分散树脂的制备装置：
- [0148] 3 升的反应器、搅拌器、pH 电极、氢氧化钠计量装置、回流冷凝器、加热浴
- [0149] 将 260ml 的 DI 水以及 500ml 的来自实例 1c) 的树脂在室温下置于一个反应容器中。将 149 克亚磷酸二甲酯在 25°C 进过 15 分钟的期间引入同时搅拌。然后，将该混合物搅拌另外的 30 分钟。将该悬浮液加热到 60°C。经过 4 小时的期间引入 882 克的硫酸一水合物。将混合物加热到回流温度并且在此温度下经过 1 小时的期间引入 259 克按重量计 30%浓度的福尔马林溶液。
- [0150] 将该混合物在回流温度下搅拌另外的 6 小时。冷却之后，将树脂在一个筛上滤出并且用 DI 水洗涤。
- [0151] 将树脂用 DI 水漂洗到一个玻璃柱中并且分级。
- [0152] 产量：725ml
- [0153] 将该树脂转移到一个玻璃柱中。将 2000ml 按重量计 4%浓度的氢氧化钠水溶液在 2 小时的期间中从上方引入柱中。随后将该树脂用 2000ml 的 DI 水洗涤。
- [0154] 产量：815ml
- [0155] 甲基磷酸基团的量：1.54mol/l
- [0156] 所供应形式的体积：100ml
- [0157] 第一 H 形式的体积：81ml
- [0158] Na 形式的体积：105ml
- [0159] 第二 H 形式的体积：81ml
- [0160] 具有式 (I) 的结构单元的根据本发明的氨甲基吡啶树脂的其他例子：
- [0161]



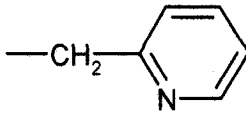
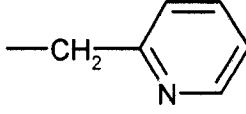
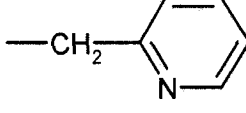
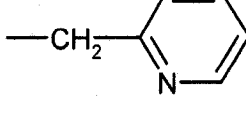
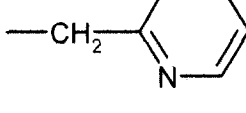
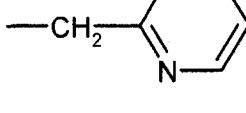
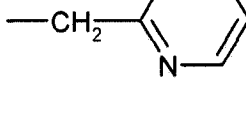
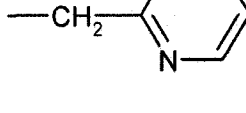
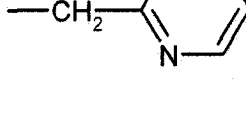
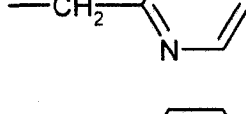
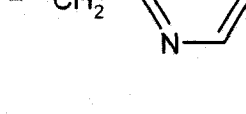
[0162]

实例	m	R ₂
2	2	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂
3	3	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂

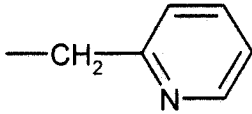
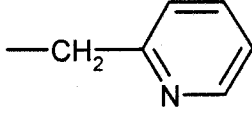
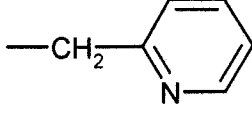
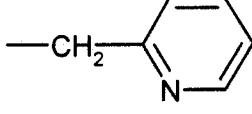
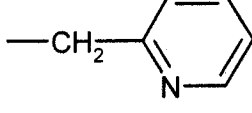
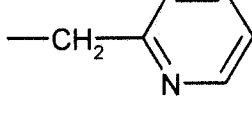
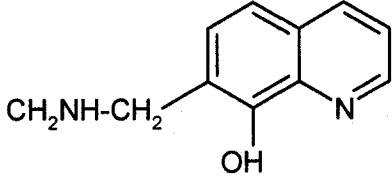
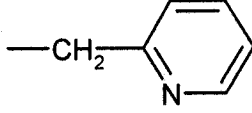
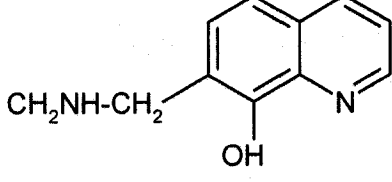
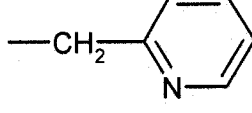
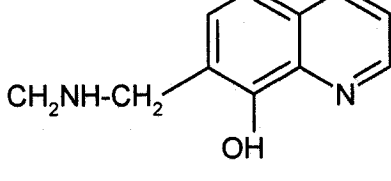
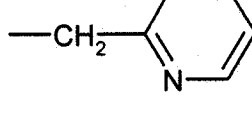
R₁



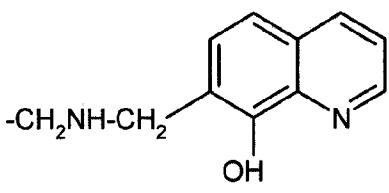
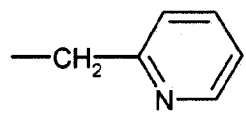
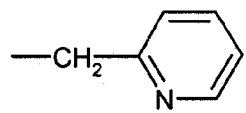
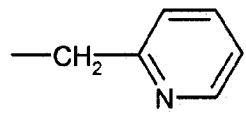
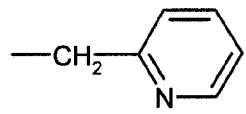
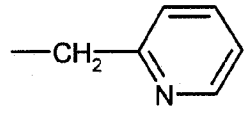
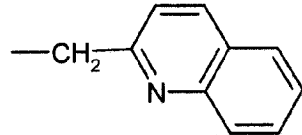
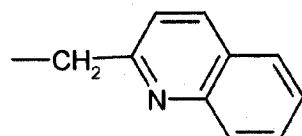
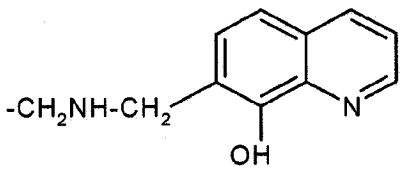
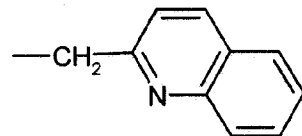
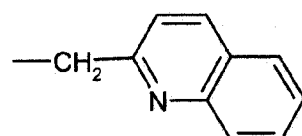
[0163]

实例	m	R ₂	R ₁
4	4	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
5	1	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
6	2	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
7	3	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
8	4	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
9	1	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
10	2	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
11	3	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
12	4	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
13	1	-CH ₂ -S-H ₂ CH(NH ₂)COOR ₃	
14	2	-CH ₂ -S-H ₂ CH(NH ₂)COOR ₃	

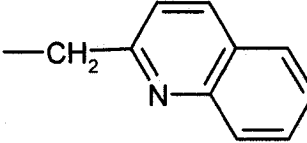
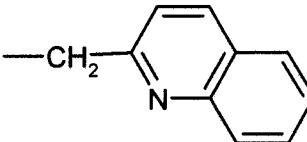
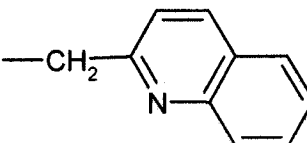
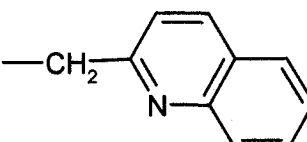
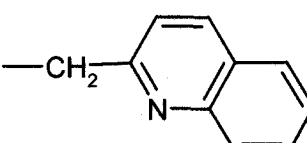
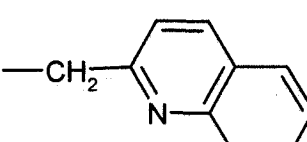
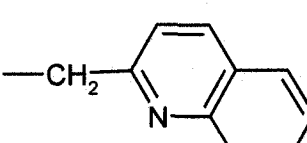
[0164]

实例	m	R ₂	R ₁
15	3	-CH ₂ -S-H ₂ CH(NH ₂)COOR ₃	
16	4	-CH ₂ -S-H ₂ CH(NH ₂)COOR ₃	
17	1	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
18	2	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
19	3	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
20	4	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
21	1		
22	2		
23	3		

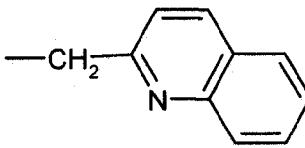
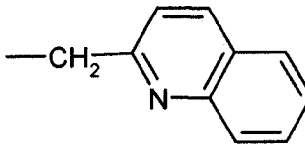
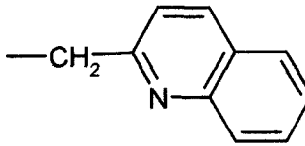
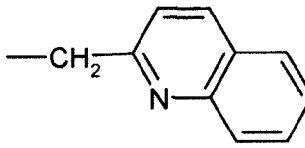
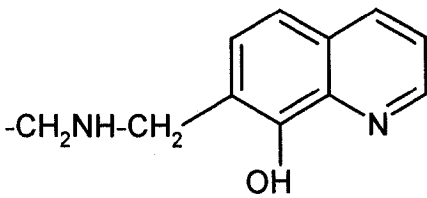
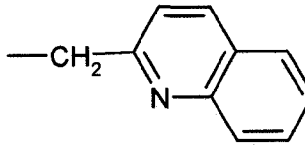
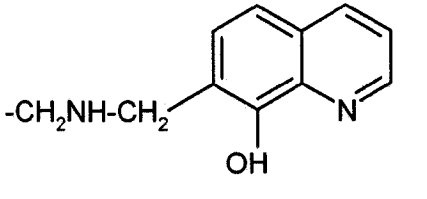
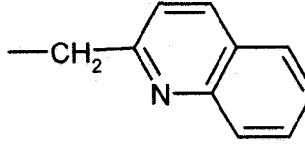
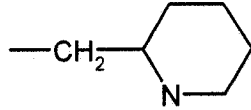
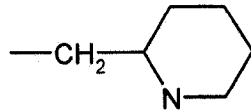
[0165]

实例	m	R ₂	R ₁
24	4		
25	1	-C=S(NH ₂)	
26	2	-C=S(NH ₂)	
27	3	-C=S(NH ₂)	
28	4	-C=S(NH ₂)	
29	1	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
30	1	-C=S(NH ₂)	
31	1		
32	1	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	

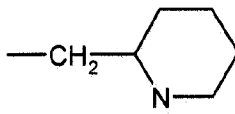
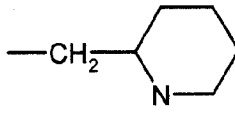
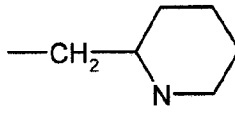
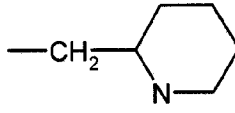
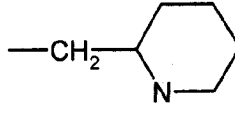
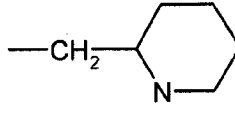
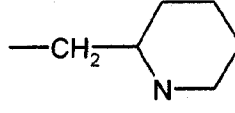
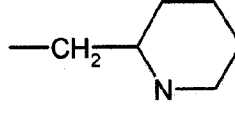
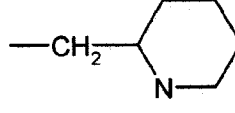
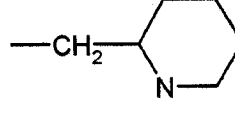
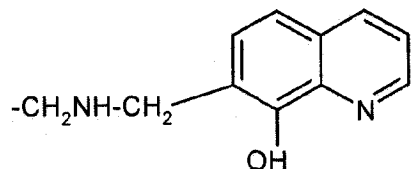
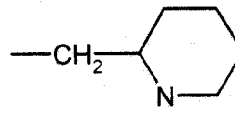
[0166]

实例	m	R ₂	R ₁
33	1	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
34	1	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
35	2	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
36	2	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
37	2	-C=S(NH ₂)	
38	3	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
39	4	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	

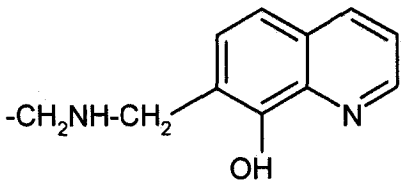
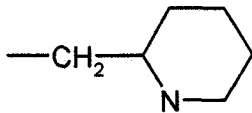
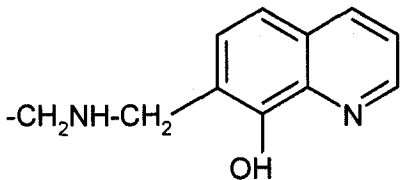
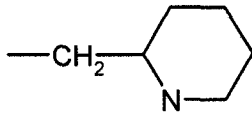
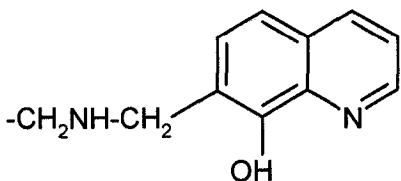
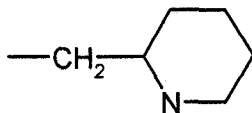
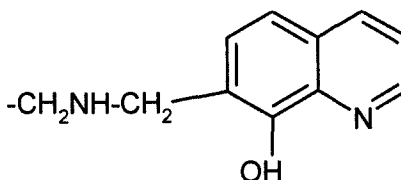
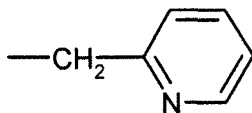
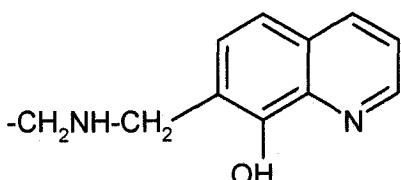
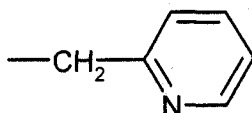
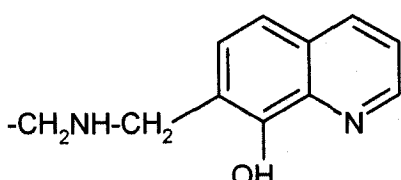
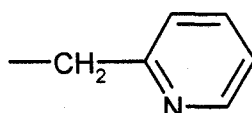
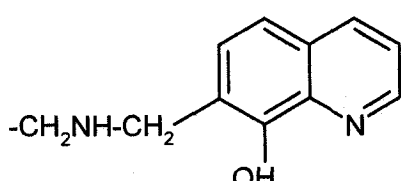
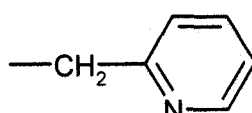
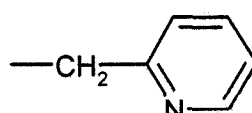
[0167]

实例	m	R ₂	R ₁
40	3	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
41	4	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
42	3	-C=S(NH ₂)	
43	4	-C=S(NH ₂)	
44	3		
45	4		
46	1	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
47	2	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	

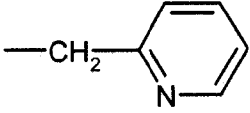
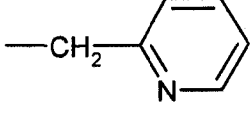
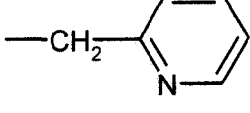
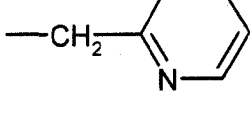
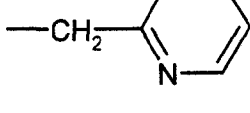
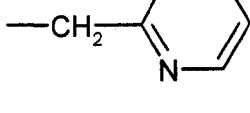
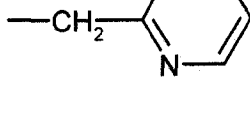
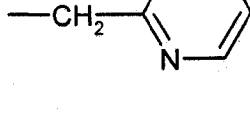
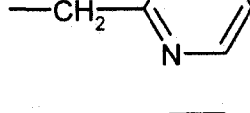
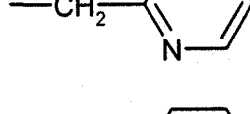
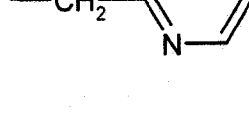
[0168]

实例	m	R ₂	R ₁
48	3	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
49	4	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
50	4	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
51	1	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
52	2	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
53	3	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
54	4	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
55	1	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
56	2	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
57	3	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
58	1	 -CH ₂ NH-CH ₂ -	

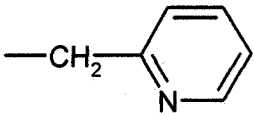
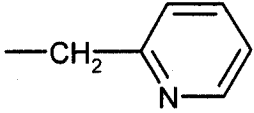
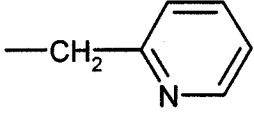
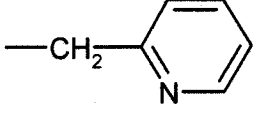
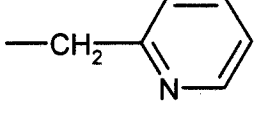
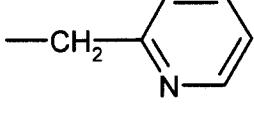
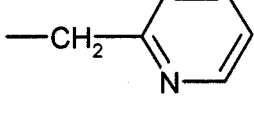
[0169]

实例	m	R ₂	R ₁
59	2		
60	3		
61	4		
62	2		
63	1		
64	3		
65	4		
66	1	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	

[0170]

实例	m	R ₂	R ₁
67	2	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
68	3	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
69	4	-CH ₂ -S-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ (OH)	
70	1	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
71	2	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
72	3	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
73	4	-CH ₂ -S-CH ₂ COOR ₃	
74	2	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
75	3	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
76	1	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	
77	4	-CH ₂ P(O)(OR ₃) ₂	

[0171]

实例	m	R ₂	R ₁
78	3	-C=S(NH ₂)	
79	4	-C=S(NH ₂)	
80	1	-C=S(NH ₂)	
81	1	-C=S(NH ₂)	
82	1	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
83	2	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
84	3	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	
85	4	-CH ₂ -S-C ₁ -C ₄ -烷基	