



293948

293948

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Alfredo SAENZ LACALLE, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Numancia, 18, por "PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN DE CATIONES DE MEDIOS LÍQUIDOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la producción de composiciones poliméricas sintéticas y a su uso para la eliminación de cationes de medios líquidos. La invención se refiere, más particularmente, a composiciones de materia comprendiendo polímeros sulfonados, reticulados, insolubles e infusibles de compuestos polivinil-arílicos y a su uso en la eliminación de cationes de medios líquidos, especialmente medios acuosos.

5.

Muchas composiciones naturales y sintéticas se han propuesto para la desionización de soluciones. Tales

10.

16 NU



293948

materiales para ser útiles deben poseer las siguientes propiedades:

1. Deben contener bien un grupo químico que reaccione con el ión o bien tener una superficie activada que adsorba físicamente el ión.
 2. Deben ser capaces de regeneración al menos en parte de su actividad original para poder usarse otras veces.
 3. Deben ser insolubles en los medios líquidos antes y después de la eliminación de los iones. Así, si se emplea un ácido como agente de tratamiento éste debe ser insoluble tanto en forma de ácido como de sal, ya que el ácido es la forma antes de adsorber cationes y la sal la forma después de adsorberlos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Son conocidos el divinil-benceno polimérico y copolímeros del mismo. Sin embargo, estos cuerpos poliméricos no son capaces de eliminar los iones de medios líquidos. Se ha observado ahora que estos compuestos, a pesar de ser insolubles, pueden ser sulfonados. Estos productos sulfonados son muy efectivos para la eliminación de cationes de medios líquidos y cumplir los tres requerimientos enunciados más arriba.
- Para preparar los polímeros de los compuestos polivinil-arílicos que deben ser sulfonados para producir los compuestos de la presente invención puede emplearse cualquier método apropiado. Por ejemplo, puede polimerizarse un compuesto polivinil-arílico solo o con otros compuestos polimerizables en presencia o ausencia de un disolvente o

16 NOV



293948

3

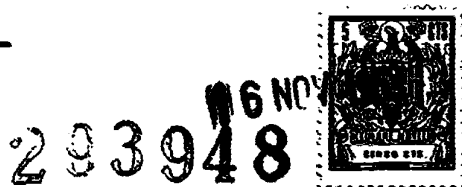
5. un medio de dispersión para el monómero o monómeros por el uso de calor, luz, o calor y luz en presencia o ausencia de un catalizador de polimerización, a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica.

10. Catalizadores apropiados lo son los peróxidos, por ejemplo, peróxido de bencilo, de sodio, de hidrógeno, de acetyl-bencilo, etc.; los percompuestos, por ejemplo, persulfato amónico, persulfato sódico, perclorato sódico, perborato sódico, persulfato potásico, etc., ozono ozónidos, etc.

15. En vez de partir de materiales monoméricos, puede partirse de materiales parcialmente polimerizados o de mezclas de materiales monoméricos y parcialmente polimerizados. Los compuestos parcialmente polimerizados de divinil-arilo pueden obtenerse por polimerización en presencia de un acelerador y de un inhibidor de polimerización.

20. Cuando la polimerización es completa, el producto se aísla, si se emplea un medio disolvente o dispersor, y se muele a forma granular. El producto se sulfona mediante agente sulfonantes conocidos, por ejemplo ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico, etc.

25. Como el grupo sulfónico ácido es el que elimina activamente los cationes en los nuevos polímeros de la invención y ya que este grupo sólo puede ser introducido fácilmente en un núcleo arílico, se prefiere que la propa-



ción mayor del polímero a sulfonar esté constituida por componentes polimerizables que contengan un núcleo arílico. Así, el polimerizado puede estar formado por la polimerización de un compuesto polivinil-arílico solo, el copolimerizado de diversos compuestos de polivinil-arilo, el copolimerizado de al menos un compuesto de polivinil-arilo con al menos un compuesto de monovil-arilo, el copolimerizado de una mezcla de compuestos polimerizables, siendo la mayor proporción de éstos, al menos, un compuesto de polivinil-arilo o bien, al menos, un compuesto de polivinil-arilo y, al menos, un compuesto de monovil-arilo.

5.

10.

15.

20.

25.

Como ejemplos ilustrativos de compuestos de polivinil-arilo utilizables pueden citarse: Divinil-bencenos, divinil-toluenos, divinil-naftalenos, divinil-xilenos, divinil-etil-bencenos, divinil-clorobencenos, divinil-fenilviniléteres.

Como ejemplos ilustrativos de compuestos de monovinil-arilo apropiados se encuentran: Estireno (vinil-benceno), vinil-toluenos, vinil-naftalenos, vinil-etil-bencenos, alfa-metil-estireno, vinil-clorobencenos, vinil-xilenos.

Cuando un medio líquido impurificado con diversos cationes se pone en contacto con los polímeros sulfonados, insolubles e infusibles de la presente invención, los cationes, por ejemplo iones sodio, calcio, plomo, magnesio, hierro, plata, etc., reaccionan con los grupos sulfónicos ácidos formando sales que son asimismo insolubles

293948



e infusibles. Por tanto, los cationes son eliminados de la solución de una forma efectiva.

5. Después que la resina ha adsorbido los cationes puede regenerarse fácilmente, por ejemplo por lavado con un ácido diluido, preferiblemente un ácido mineral que forma sales solubles con los cationes adsorbidos.

10. A fin de facilitar a los peritos en la materia una mejor comprensión de la puesta en práctica de la presente invención, se dan unos ejemplos ilustrativos, en los que todas las partes son en peso.

E J E M P L O 1

15. Se sulfona treinta partes de un polímero finamente dividido obtenido por polimerización de una mezcla de 90 partes de estireno y 10 partes de divinil-benceno haciéndolas reaccionar con un exceso (176 partes) de ácido clorosulfónico durante tres minutos a la temperatura de reflujo de la masa y durante 50 horas más a la temperatura ambiente. El producto se trata con un gran volumen de agua para destruir el exceso de ácido clorosulfónico y el ácido clorhídrico que se pudiera haber formado.
20. Después de filtrar, lavar y secar, se obtienen 70 partes de polímero sulfonado. Este resultado indica que en cada núcleo arílico se ha introducido un promedio de 1,77 grupos sulfónicos ácidos.

25. Los ejemplos siguientes ilustran como se puede utilizar polímeros sulfonados de la invención para adsorber cationes de los medios líquidos.

E J E M P L O 2

16 No



3948

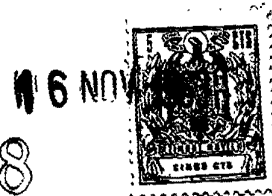
- Se sumerge 5 partes del polímero sulfonado del ejemplo 1 en 50 partes de agua destilada y se añade seguidamente, agitando, 104,5 partes de una solución normal de hidróxido sódico. Después de reposar 15 minutos la solución se filtra, y se determina la cantidad de hidróxido sódico valorando el filtrado con ácido clorhídrico normal.
5. Se mide el rendimiento calculando la relación entre los iones sodio efectivamente eliminados y los teóricamente eliminables si cada uno de los grupos sulfónicos existentes en el polímero fijara un ión de sodio. El rendimiento es de 76%.
- 10.

E J E M P L O 3

- Se sumerge 5 partes del polímero sulfonado del ejemplo 1 con 50 partes de agua destilada y se añade seguidamente 100 partes de una solución normal de cloruro cálcico, agitando. Después de reposar durante 15 minutos, la solución se filtra y se determina el ácido clorhídrico producido por la adsorción del ión calcio por valoración con solución normal de hidróxido sódico. El rendimiento de la resina, calculado según el método descrito en el ejemplo 2, es de 64%.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 4

- La resina agotada del ejemplo 2 se regenera tratándola con ácido clorhídrico aproximadamente 1/3 normal. Después de filtrar el ácido y lavar bien con agua destilada, el polímero sulfonado se vuelve a ensayar para averiguar su capacidad de adsorción catiónica según el método descrito en el ejemplo 2. El rendimiento después de una
- 25.



293948

regeneración es del 43% y después de dos regeneraciones del 51%:

5. En cualquiera de los ejemplos anteriores es imposible detectar cualquier pérdida en peso del polímero sulfonado a causa de la insolubilidad de la resina en medios líquidos. Esta insolubilidad es muy apreciable ya que permite el tratamiento de soluciones calientes, con lo que aumenta la velocidad de adsorción catiónica.

10. Aunque en los ejemplos anteriores se han utilizado polímeros sulfonados, preparados del producto obtenido de la polimerización de una mezcla que contiene 10% de un compuesto de polivinil-arilo y 90% de un compuesto monovil-arílico, los peritos en la materia comprenderán que pueden usarse otras proporciones para preparar el polímero a sulfonar, por ejemplo, de 5 a 100% de al menos un compuesto de polivinil-arilo y de 95 a 0% de al menos un compuesto de monovil-arilo, como se ha descrito más arriba.

20. Asimismo, puede incluirse un material inerte como tierra de diatomeas (por ejemplo, tierra de batán, incluyendo la tierra de batán usada en procesos de refinación de petróleo), alundum, coque, sílice, cenizas, vidrio poroso, etc., como soporte del polímero a fin de aumentar la superficie efectiva de este último. Esto puede realizarse añadiendo estos soportes en cualquier momento antes de la completa polimerización del polímero al estado infusible e insoluble, seguido por la polimerización completa.

25. De esta manera el soporte es recubierto en su superficie

6 NOV



293948

por el polimerizado. Para recubrir los materiales de soporte es admirablemente apropiado en tipo de polimerización de emulsión o dispersión, ya que éste puede realizarse variando la concentración y tipo del agente emulsionante o dispersor a fin de eliminar la necesidad de triturar el polímero antes de su uso ya que el producto se obtendrá en un estado finamente dividido.

5.

10.

Serán independientes del objeto de la invención los detalles y características accesorias empleadas en su puesta en práctica, así como los medios y aparatos utilizados para ello, por quedar todo comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

15.

20.

1. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, caracterizado esencialmente por el hecho de comprender la comunicación física de dichos medios con un polímero sulfonado e insoluble en agua, de un compuesto de polivinil-arilo, poseyendo dicho polímero propiedades de intercambio iónico, y estando presente en cantidad suficientes para una eliminación prácticamente completa de los cationes de dichos medios líquidos, y la separación de dicho polímero del medio líquido.

NOV 6 1948



293948

5. 2. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según la reivindicación 1, caracterizada por el hecho de utilizar como polímero sulfonado una mezcla que comprende un compuesto de polivinil-arilo y un compuesto de monovil-arilo.

10. 3. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el polímero sulfonado está constituido por una mezcla que comprende un compuesto de divinil-arilo y un compuesto de monovil-arilo.

15. 4. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de realizar la comunicación física con un polímero sulfonado insoluble en agua, de un compuesto de divinil-arilo.

20. 5. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado por el hecho de realizar la comunicación física de dichos medios con un polímero sulfonado e insoluble en agua, de divinil-benceno.

25. 6. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado por el hecho de realizar la comunicación física de dichos medios con un polímero sulfonado e insoluble en agua, de divinil-benceno y estireno.

7. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los medios líquidos de donde se



293948

ha de eliminar los cationes son hechos pasar a través de un polímero sulfonado de divinil-benceno y estireno.

5. 8. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de comprender el depósito sobre un soporte inerte de un recubrimiento superficial de un polímero sulfonado e insoluble en agua, de divinil-benceno y estireno, y la comunicación física de este soporte tratado, con el medio líquido del que se ha de eliminar los cationes.

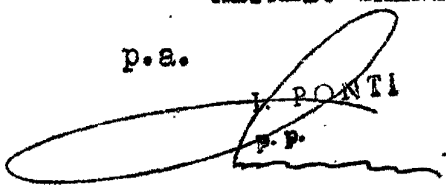
10. 9. Procedimiento para la extracción de cationes de medios líquidos.

La presente memoria consta de diez hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 16 de noviembre de 1963.

ALFREDO SAENZ LACALLE

p.a.


J. PONTI
p.p.