



529876

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

por "METODO DE PREPARACION DE RESINAS SINTETICAS INTERCAMBIADORAS DE CATIONES DE ESTRUCTURA POROSA", a favor del Dr. Gianluigi VOLPATO, de nacionalidad italiana, domiciliado en Via Marengo, 3, MILAN (Italia).

MEMORIA DESCRIPTIVA

Son ya conocidas las resinas catiónicas y aniónicas obtenidas de copolímeros del estireno reticuladas con divinilbenceno.

5. Tales copolímeros están normalmente sulfonados para obtener resinas catiónicas, clorometiladas y sucesivamente aminadas para obtener las resinas aniónicas.

El objeto del empleo del divinilbenceno en la preparación del copolímero, es la de obtener productos infusibles e insolubles.

10. El estireno tiene un solo enlace en la molécula que



durante la polimerización se abre dando lugar a cadenas poliméricas lineales termoplásticas, que pueden ser llevadas en solución con los disolventes orgánicos comunes.

5. El divinilbenceno tiene dos dobles enlaces en la molécula y el producto resultante tiene estructura reticulada.

Por ello, copolimerizando mezclas de estireno y divinilbenceno en proporciones adecuadas, se obtienen copolímeros reticulados, insolubles en los disolventes orgánicos, pero que pueden absorber dichos disolventes hinchándose en medida más o menos pronunciada según la cantidad de divinilbenceno empleada para preparar el copolímero.

15. Las resinas intercambiadoras de iones catiónicas y aniónicas obtenidas por copolímeros de estireno-divinilbenceno, pueden a su vez hincharse en agua, análogamente a cuanto sucede con el copolímero en disolventes, en medida más o menos pronunciada, según la cantidad de divinilbenceno empleada para preparar el copolímero.

20. El grado de reticulación del copolímero condiciona por ello el grado de hinchazón en agua de la resina intercambiadora de iones y, por consiguiente, su permeabilidad a los iones disueltos en la propia agua.

Por lo expuesto, resulta evidente que una resina para que tenga una buena permeabilidad, no debe ser muy reticulada.

25. Esta exigencia contrasta sin embargo con el hecho de que la hinchazón de la resina comporta una disminución de la



densidad de la misma y una disminución de los grupos activos en la unidad de volumen.

5. En la práctica se llega a un compromiso buscando de obtener la mayor densidad, sin sacrificar demasiado las características de permeabilidad.

Esto pone un límite al grado de reticulación, o sea a la cantidad de divinilbenceno que puede utilizarse en la preparación del copolímero.

10. En cambio, con la presente invención se ha encontrado la manera de obtener resinas intercambiadoras de iones perfectamente permeables al agua empleando también una cantidad de divinilbenceno para preparar el copolímero que no ha sido usada hasta ahora.

Este resultado se obtiene de la manera siguiente:

15. En una mezcla de estireno y divinilbenceno se disuelve una cierta cantidad de poliestireno, con lo que se hace copolimerizar la mezcla.

El poliestireno permanece englobado en el copolímero reticulado estireno-divinilbenceno y no participa en la reacción.

20. El producto obtenido se hace hervir en tolueno, el poliestireno va en solución en el tolueno. Se filtra y se seca el copolímero, el cual se presenta como una masa muy esponjosa.

Con este copolímero esponjoso se han obtenido resinas intercambiadoras de iones catiónicas y aniónicas.

25. Las ventajas de estas resinas esponjosas respecto a los productos normales en el comercio, son las siguientes:



- 1) Menor hinchazón en agua.
- 2) Mayor peso específico aparente.
- 3) Mayor número de grupos activos en la unidad de volumen.
- 4) Optima permeabilidad al agua debida a la estructura esponjosa.

5.

Ulteriores ventajas emergen en el empleo de las resinas intercambiadoras de iones porosas obtenidas según el presente invento.

10.

Los gránulos de resina fuertemente esponjosos resultan privados de tensiones internas; la ausencia de tensiones internas imparte a la resina una mayor resistencia mecánica y química.

La acción de demolición del oxígeno y del cloro a las altas temperaturas, es prácticamente nula.

15.

La notable superficie de intercambio debida a la estructura esponjosa, permite mayores velocidades de flujo y mejores condiciones regenerativas.

Los gránulos están privados de roturas y fisuraciones y las pérdidas de carga son prácticamente nulas.

20.

Con las resinas aniónicas obtenidas de los copolímeros esponjosos según el presente invento, se pueden depurar aguas que tengan alto contenido de substancias orgánicas como ácidos húmicos, taninos y detergentes.

25.

Estas substancias orgánicas son absorbidas de manera irreversible por los intercambiadores aniónicos de tipo standard no esponjosos, lo que provoca una contaminación de la re-



sina y una progresiva disminución de la capacidad de intercambio y un aumento gradual de la cantidad de agua necesaria para el lavado de los intercambiadores después de la regeneración.

5. En las resinas esponjosas obtenidas con el presente invento, las sustancias orgánicas pueden ser apartadas en la fase de regeneración y no se verifican los inconvenientes antes citados.

10. Esta propiedad permite además el empleo de las resinas esponjosas para la decoloración de los jugos azucarados, de la glicerina y de muchas otras soluciones acuosas orgánicas, con resultados sorprendentes.

15. En estas aplicaciones, aparte de las características de absorción de la estructura esponjosa de la resina, juega un papel importante la posibilidad de emplear resinas intercambiadoras que tienen una elevada densidad aparente, las cuales no flotan en los líquidos muy densos y viscosos.

20. Para la preparación del copolímero poroso que es la base para la preparación de las resinas esponjosas intercambiadoras de iones según la presente invención, se puede emplear el poliestireno que tiene un peso molecular de aproximadamente 50,000.

El poliestireno se disuelve en la mezcla de los monómeros constituida por estireno y divinilbenceno.

25. Por efecto del calor y de catalizadores peroxídicos presentes en la mezcla, el estireno y el divinilbenceno copolimerizan entre sí, dando lugar a un copolímero insoluble e



infusible de estructura reticulada tridimensional.

El poliestireno permanece englobado en el copolímero reticulado sin participar en la reacción.

De este modo resulta una mezcla íntima de los dos compuestos poliméricos.

5.

La característica del método de preparación según la presente invención es que el producto de copolimerización reticulado tridimensional, que contiene englobado el compuesto polimérico lineal, se deja inmerso en disolvente adecuado,

10.

por ejemplo tolueno, al objeto de extraer el compuesto polimérico lineal soluble. Permanece indisuelto el copolímero reticulado tridimensional estireno-divinilbenceno, el cual, después de tal tratamiento, presenta una estructura porosa.

15.

El copolímero de estructura porosa así obtenido, se sulfona después para obtener una resina catiónica o bien se clorometila y amina para obtener una resina aniónica.

Para la preparación del copolímero poroso además del poliestireno, se pueden emplear todos aquellos polímeros y copolímeros solubles en el estireno, como el polialfametiltireno, el poliviniltolueno, el polivinilxileno, el polimetilmacrilato y vinilos.

20.

Tales polímeros lineales pueden emplearse en cantidades variables, pero preferentemente del 5% al 20% referida a la mezcla que comprende los monómeros.

25.

Al método antes descrito, se puede aportar una variante que consiste en disolver en la mezcla estireno-divinilben-



ceno a copolimerizar, un compuesto polimérico lineal saponificable y estirpable, de los gránulos de resina acabados mediante lavado en caliente con una solución alcalina.

5. En esta variante, el lavado de los gránulos de resina en caliente con solución alcalina, se realiza después de la sulfonación o respectivamente clorometilación y aminación de la mezcla polimérica.

10. Asimismo en este caso, se obtienen resinas que tienen estructura esponjosa y se evita el uso de disolventes orgánicos costosos para extraer el polímero lineal del copolímero reticulado, por cuanto la disolución se realiza con solución acuosa de hidrato sódico u otra solución alcalina.

15. Ejemplos de productos poliméricos lineales que pueden saponificarse y extraerse con soluciones alcalinas en caliente de la resina catiónica o aniónica según la variante descrita antes, son todos los productos obtenidos por copolimerización de un éster del ácido maléico o fumárico con acrilato de vinilo o bien con acrilato o metacrilato de metilo o etilo, o bien con nitrilo acrílico o bien con estireno.

20. Asimismo pueden emplearse para este fin los polímeros lineales de los ésteres del ácido acrílico.

25. También en este caso, dichos polímeros lineales se disuelven en la mezcla de los monómeros estireno-divinilbenceno en cantidad preferentemente comprendida entre el 5% y el 20% referida a la mezcla que comprende los propios monómeros.

La presente invención se aclara ulteriormente median-



te los ejemplos que siguen, los cuales no constituyen sin embargo una limitación.

EJEMPLO 1

5. Preparación del copolímero

En un matraz de vidrio de 3 litros, provisto de agitador, termómetro y refrigerador a reflujo, se carga una solución acuosa que contiene 2 g de poliacrilato sódico en 700 cm³ de agua. A esta solución, bajo agitación, se adiciona una mezcla constituida por 427 g, 73 g de una solución comercial al 55% de divinilbenceno en etilvinilbenceno, 2 partes de peróxido de benzoilo y 80 g de poliestireno, peso molecular 50,000, disuelto en la propia mezcla.

15. Por efecto de la agitación, la mezcla que contiene los monómeros se dispersa en forma de gotas en el medio acuoso.

Se calienta la mezcla a 80°C durante 6 horas, en el transcurso de las cuales tiene lugar la copolimerización de los monómeros, se filtra luego el producto obtenido, el cual es en forma de perlas, secándolo después en estufa a 100°C durante 5 horas.

Extracción del copolímero

25. 580 g del copolímero secado, obtenido en las condiciones precedentemente descritas, y 1000 cm³ de tolueno, se introducen en un matraz de vidrio de 3 litros, similar al descrito



antes.

Se calienta la mezcla a 80°C y se la mantiene bajo agitación en estas condiciones durante 5 horas.

Luego se enfría y se filtra el copolímero extraído.

5. Sulfonación del copolímero

El objeto de esta operación es la introducción de los grupos sulfónicos en los anillos bencénicos del copolímero estireno-divinilbenceno.

10. 200 g del copolímero extraído como anteriormente, filtrado, todavía empapado de tolueno, se introducen en un matraz de vidrio de 3 litros, similar al empleado en las operaciones precedentes.

15. En el propio matraz habían sido introducidos previamente 400 cm³ de oleum, título 105 SO₃.

La mezcla se calienta gradualmente hasta 100°C y se mantiene a esta temperatura, bajo agitación, durante 2 horas; se enfría luego y se separan por filtración los gránulos de resina del ácido.

20. Toda la resina filtrada se lava, primero con una solución acuosa que contiene el 15% de cloruro sódico y luego repetidamente con agua hasta desaparición de la acidez.

EJEMPLO 2

25. El copolímero obtenido en las condiciones del Ejem-



plo 1, en lugar de sulfonarse, puede ser clorometilado y sucesivamente aminado para obtener una resina intercambiadora de iones en la manera siguiente.

5. A este fin se emplea el copolímero extraído con tolueno, filtrado y secado en estufa durante 3 horas a 100°C.

Clorometilación

10. El objeto de esta operación es la introducción de grupos clorometílicos - C_6H_4Cl en los anillos bencénicos del copolímero estireno-divinilbenceno. El agente clorometilante es el monocloro de metiléter CH_3-O-CH_2Cl . La reacción se efectúa en presencia de cloruro de zinc anhidro que actúa de catalizador.

15. En un matraz de vidrio de 3 litros, provisto de agitador, termómetro y refrigerador a reflujo, se introducen 100 g del copolímero, extraído y secado en las condiciones descritas, 300 g de monoclorodimetiléter y 30 g de cloruro de zinc seco; se calienta la mezcla a 50°C durante dos horas, se enfría luego y se adicionan 500 g de hielo triturado. Se
20. separan los gránulos de copolímero clorometilado del resto de la mezcla mediante filtración y se la lava repetidamente sobre el filtro con agua caliente para alejar las últimas trazas de agente clorometilante.

Aminación

25. La reacción de aminación interviene entre los grupos



clorometílicos del copolímero clorometilado y la amina empleada, a cuyo fin puede emplearse una cualquiera polialquilenpoliamina o una alquilamina, tal como la trimetilamina, la trietilamina y similares. Previamente a la aminación, el copolímero es

5. hinchado con benceno para hacer permeables los gránulos de resina a la amina.

La operación de aminación puede ser realizada en un matraz de 3 litros similar al precedentemente empleado, en el cual se introducen 100 g de copolímero clorometilado de la

10. operación precedente y 150 g de benceno. Se calienta la mezcla durante 1 hora a reflujo, se enfría a 20°C y se adicionan 130 g de etilendiamina. Se calienta la mezcla a reflujo durante 3 horas, se enfría, se separan por filtración los gránulos de resina aminada y se lava repetidamente sobre filtro con

15. agua caliente para separar las últimas trazas de amina y tolueno de los gránulos de resina.

- - - - -



5. das sometidas a un tratamiento con un disolvente adecuado, como benceno, tolueno, acetona, dicloroetano y similares, para provocar la disolución y la extirpación del polímero vinílico lineal presente en las resinas y en el someter después el copolímero estireno-divinilbenceno poroso, así obtenido, a clorometilación y aminación.

10. 3.- Método de preparación de resinas sintéticas intercambiadoras de cationes de estructura porosa, que consiste en obtener un compuesto polimérico mediante copolimerización de una mezcla de monómeros (estireno y divinilbenceno) en la cual se disuelve un copolímero lineal de un éster del ácido maléico o fumárico copolimerizado con acetato de vinilo o bien con acrilato o metacrilato de metilo o etilo o bien con nitrilo acrílico, o bien con estireno y en el tratamiento sucesivo de sulfonación de la resina así obtenida, haciéndose esta última porosa mediante lavado en caliente o en frío de los gránulos con una solución acuosa alcalina al objeto de obtener la disolución y la extirpación del copolímero lineal soluble contenido en los gránulos de resina.

20. 4.- Método de preparación de resinas sintéticas intercambiadoras de aniones de estructura porosa, que consiste en obtener un compuesto polimérico mediante copolimerización de una mezcla de monómeros (estireno y divinilbenceno) en la cual se disuelve un copolímero lineal de un éster del ácido maléico o fumárico copolimerizado con acetato de vinilo o bien con acrilato o metacrilato de metilo o etilo o bien con nitrilo acrílico

25.



o bien con estireno, y en el tratamiento sucesivo de clorometilación y aminación de la resina así obtenida, haciéndose esta última porosa mediante lavado en caliente o en frío de los gránulos con una solución acuosa alcalina al objeto de obtener la disolución y la extirpación del copolímero lineal soluble contenido en los gránulos de resina.

5.

5.- Método de preparación de resinas sintéticas intercambiadoras de cationes según la reivindicación 1, en el que el polímero lineal disuelto en la mezcla estireno-divinilbenceno a copolimerizar es un copolímero del butadieno con el estireno, con el nitrilo acrílico, con éster acrílico y similares.

10.

6.- Método de preparación de resinas sintéticas intercambiadoras de aniones según la reivindicación 2, en el que el polímero lineal disuelto en la mezcla estireno-divinilbenceno a copolimerizar es un copolímero del butadieno con el estireno, con el nitrilo acrílico, con éster acrílico y similares.

15.

7.- Método de preparación de resinas sintéticas intercambiadoras de cationes de estructura porosa.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 AGO. 1966

p. a. JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ