

365962

P.- 41.232
VTH/hk-N 364

Memoria descriptiva

25



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de N.V. OCTROOIEN MAATSCHAPPIJ "ACTIVIT"

~~entidad~~ de nacionalidad: compañía holandesa de responsabilidad limitada

con domicilio en Nieuwendammerkade 1-3, Amsterdam, Holanda

por: "METODO PARA LA PREPARACION DE RESINAS CAMBIADORAS DE LOS TIPOS DE CAMBIO DE ION Y/O OXIDACION-REDUCCION A PARTIR DE POLIMEROS DE HIDROCARBUROS VINIL-AROMATICOS" (Clase Internacional Bolj)



La invención se refiere a un método para la preparación de cambiadores de ión y, más particularmente, de cambiadores de ión basados en copolímeros de hidrocarburos vinil-aromáticos y compuestos divinílicos que tienen, por término medio, más de un grupo activo por núcleo aromático.

Se conocen numerosos métodos de preparación de cambiadores de ión, a partir de poliestireno reticulado con compuestos divinil-aromáticos. Para la preparación de cambiadores de catión fuertemente ácidos a partir de tales copolímeros, como regla general, estos polímeros se sulfonan con H_2SO_4 , $ClSO_3H$ ó SO_3 . Las matrices del copolímero, que contienen generalmente entre 2 y 30% en peso de divinilbenceno, pueden en este caso ser tanto geles de resina homogéneos como también geles no-homogéneos que contienen poros. Los productos últimamente mencionados se pueden preparar por copolimerización en presencia de polímeros lineales, tales como poliestireno lineal, y extracción de los polímeros lineales de los copolímeros obtenidos después de la reacción de polimerización, o bien por copolimerización en presencia de agentes que son disolventes de los monómeros y que son agentes precipitantes de la macromolécula. Tales agentes de precipitación son, por ejemplo, algunos de los hidrocarburos alifáticos y ciertos número de alcoholes, tales como los alcoholes amílicos terciarios.

La sulfonación de todos estos tipos de copolímeros notablemente diferentes por medio de los agentes de sulfonación citados da por resultado generalmente la introducción de un grupo sulfonilo por núcleo aro-

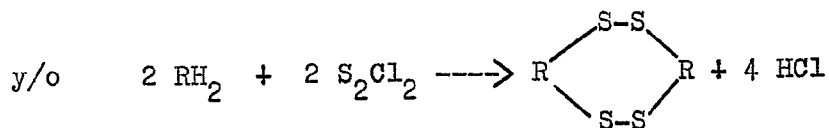
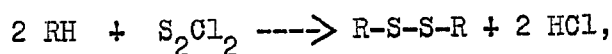
25 AB



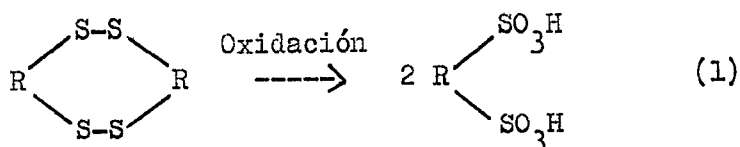
5 mático. Sin embargo, se han publicado también métodos de sulfonación por los cuales es posible introducir más de un grupo SO_3H por núcleo aromático (Memoria descriptiva de la Patente de los Estados Unidos número 2366007, Solicitud de Patente Holandesa número 260330, y Solicitud de Patente Holandesa número 283400).

10 Se ha encontrado ahora que, a partir de las más diversas matrices de polímeros, basadas en compuestos vinil-aromáticos que pueden estar o no reticulados, es posible preparar cambiadores de ión que tienen, por término medio, más de un grupo activo por núcleo aromático, por un método distinto de estos métodos conocidos haciendo reaccionar, en primer lugar, las matrices con haluros de azufre, por ejemplo cloruros de azufre y posterior oxidación o reducción.

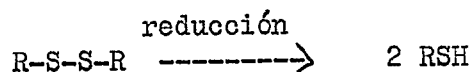
15 Utilizando este método, es posible preparar tanto cambiadores de ión del tipo de ácido sulfónico (cambiadores de catión fuertemente ácidos) como también cambiadores de ión del tipo SH (resinas de oxidación-reducción del tipo tiol). En el caso de ambos tipos, la primera etapa del método es la misma, esto es, la reacción del polímero con haluros de azufre, cuyo resultado son sulfuros, disulfuros y/o polisulfuros del polímero. En su conjunto, esta primera etapa puede representarse por las fórmulas de reacción siguientes (empleando a modo de ejemplo monocloruro de azufre):



La segunda etapa del método es una oxidación o reducción. Por oxidación, se obtienen a partir de los sulfuros polímeros ácidos sulfónicos polímeros (cambiadore de catión fuertemente ácidos):



5 Por producción se obtiene una resina de tipo tiol:



donde R representa la matriz del polímero.

10 El factor especial del método es que, durante la primera etapa de reacción con los haluros de azufre, es posible, de una manera sencilla, introducir en los núcleos aromáticos del polímero, por término medio, más de un grupo activo por núcleo, conduciendo esto finalmente a cambiadores de ión que tienen más de un grupo cambiador de ión por núcleo aromático. Con el método, se encuentra que es posible introducir, por término medio, entre 1,3 y 1,5 grupos activos por grupo feni-

15

25 ABR



lo, esto es, que en este caso del 30 al 50% de los núcleos aromáticos contienen dos grupos activos. Tales cambiadores de ión se distinguen por una capacidad de cambio extremadamente alta por unidad de volumen. Partiendo de una matriz de polímero que se modifica durante su preparación por copolimerización en presencia de un agente inerte de hinchamiento del copolímero, siendo dicho agente un disolvente del monómero, pueden obtenerse también resinas modificadas que tienen, por término medio, 2 grupos activos por núcleo aromático. Ejemplos de tales agentes de hinchamiento son tolueno, benceno y clorobenceno. Estas resinas modificadas se distinguen por una capacidad de cambio extremadamente alta por unidad de peso. Adicionalmente, los cambiadores preparados de acuerdo con el presente método parecen poseer propiedades que los hacen especialmente apropiados para cierto número de aplicaciones específicas, las cuales se considerarán con mayor detalle en un punto posterior de esta memoria descriptiva.

Con el método de acuerdo con la invención es posible partir tanto de polímeros no reticulados como también de polímeros reticulados de vinil-aromáticos. En el caso de los polímeros reticulados que pueden variar bastante considerablemente en lo que respecta a su densidad, esto es, en lo que se refiere a su grado de reticulación, es asimismo posible partir tanto de los tipos homogéneos como también de los tipos no-homogéneos o porosos. Si se parte de polímeros no-reticulados de sustancias vinil-aromáticos, éstos pueden, opcionalmente, durante el presente método, reticularse con agentes



5 conocidos. Ejemplos de polímeros vinil-aromáticos, de los cuales es posible partir, son poliestireno, polímeros basados en vinilbencenos sustituidos por grupos alcoholo en el núcleo aromático, tales como vinil-etilbencenos, viniltolueno, etc., copolímeros preparados a partir de estireno o de los vinilbencenos arriba mencionados por copolimerización con compuestos insaturados polialquenílicos, tales como divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, etc., incorporándose tales agentes de reticulación en el copolímero en cantidades de 1 a 10 25% en peso (en el caso de polímeros porosos específicos, incluso en cantidades mayores de 25% en peso). Es preferible partir de poliestireno reticulado con una cantidad comprendida entre 2 y 20% en peso de divinilbenceno 15 (DVB).

Para la reacción de los polímeros con haluros de azufre, pueden utilizarse como catalizadores los siguientes: BF_3 ; FeCl_3 ; AlCl_3 ; H_2SO_4 ; SO_2Cl_2 ; ClSO_3H ; 20 RSO_2Cl ó RSO_3H , en los cuales R representa un grupo alcoholo o un grupo fenilo que puede estar o no sustituido por grupos alcoholo; o catalizadores similares del tipo "ácido de Lewis". De los catalizadores del tipo "ácido de Lewis", se utilizan preferiblemente el ácido clorosulfónico y/o el ácido sulfúrico. Cuando se emplean 25 estos catalizadores, debe tenerse también en cuenta que es inevitable un pequeño grado de sulfonación directa de la matriz. Esto no ocasiona dificultad alguna en la preparación de cambiadores de catión fuertemente ácidos. Para la preparación de las resinas de tiol, esto puede 30 dar lugar a dificultades, pero ello depende también de

25 APR 1969



la utilización. En este caso, se utilizará como catalizador un cloruro metálico de, por ejemplo, el ácido toluensulfónico. El BF_3 implica la dificultad de que no es muy soluble en monocloruro de azufre, mientras que AlCl_3 da lugar a un mayor grado de cloración que H_2SCl_4 y/o ClSO_3H .

Con relación a los haluros de azufre, tales como los cloruros o los bromuros a emplear para la reacción con el polímero, puede afirmarse que no es necesario partir de productos purificados. Así, cuando se elige el cloruro de azufre, se ha encontrado que los líquidos obtenidos haciendo reaccionar suficiente cloro con polvo de azufre para conseguir aproximadamente la misma composición que la de S_2Cl_2 son exactamente de la misma utilidad que el monocloruro de azufre puro S_2Cl_2 obtenido a partir de dichos líquidos por destilación. Las mezclas no destiladas contienen, además de S_2Cl_2 , también SCl_2 y cloruros de azufre inferiores tales como S_3Cl_2 , y similares.

Para la reacción de los polímeros con cloruro de azufre, es también una circunstancia ventajosa más el hecho de que los cloruros de azufre resultan ser excelentes agentes de hinchamiento para los copolímeros.

Aunque no es absolutamente necesario añadir diluyentes inertes durante la reacción de condensación, el uso de un diluyente inerte tiene la ventaja de que la mezcla de reacción puede agitarse de manera más satisfactoria y el procedimiento se mantiene de este modo más satisfactoriamente "bajo control", consiguiéndose así una introducción más uniforme de los grupos acti-



vos en los polímeros. Como diluyentes inertes, pueden utilizarse SO₂ líquido, CS₂ y éter dietílico, preferiblemente SO₂ líquido.

5 Con respecto a las condiciones de reacción y a las cantidades de los diversos reactivos en la reacción con los cloruros de azufre, puede indicarse lo siguiente:

10 Por cada parte en peso de polímero en forma de perlas, se emplean entre 1,5 y 4 partes en peso de S₂Cl₂, preferiblemente de 2 a 3 partes en peso. Se deja que el polímero se hinche en el cloruro de azufre entre 1 y 2 horas a la temperatura ambiente. Por cada parte en peso de polímero, se añaden después de 1 a 3 partes en peso, preferiblemente 2 partes en peso, de 15 diluyente inerte. Si se utiliza SO₂ líquido como diluyente, la mezcla de reacción habrá de enfriarse entonces a entre -10 y -15^oC. Si la reacción tiene lugar en un reactor cerrado, a presión, en tal caso, en esta etapa, la mezcla de reacción puede mantenerse a la temperatura ambiente. 20

Por cada parte en peso de polímero se añaden de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4, partes en peso de catalizador manteniéndose entre tanto la temperatura entre -10 y -15^oC, o bien, si se trabaja en un reactor cerrado a presión, entre 15 y 25^oC. A continuación, la 25 temperatura se eleva a 50-80^oC, a cuya temperatura se procede a agitar durante 2 a 3 horas. La mezcla de reacción se diluye finalmente con agua. Se separan las perlas de polímero y se prosigue su tratamiento. Opcionalmente, antes de la separación, se separan los copos suel 30



tos de azufre, derivados del exceso de cloruro de azu-
fre, por lavado en contracorriente. Los polímeros obteni-
dos, que han reaccionado con cloruro de azufre, se oxida-
dan entonces a ácidos sulfónicos polímeros o se reducen
a resinas de tiol.

La oxidación puede tener lugar total o
parcialmente con agentes de oxidación conocidos, tales
como H_2O_2 , Cl_2 , $HNO_3 + O_2$, óxidos de nitrógeno + O_2 y
similares, Los resultados óptimos se obtienen con el áci-
do nítrico. Preferiblemente, se emplea $HNO_3 + O_2$. El oxí-
geno reemplaza, en este caso, a una gran parte del áci-
do nítrico, haciendo así esta etapa de oxidación, natu-
ralmente, menos costosa.

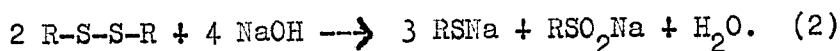
Si se utiliza ácido nítrico como agente
de oxidación, la oxidación propiamente dicha se lleva
a cabo generalmente también en dos etapas, teniendo lu-
gar la primera etapa (pre-oxidación) con, por ejemplo,
30% del ácido nítrico a una temperatura de 30 a 50°C, y
teniendo lugar la segunda etapa con el 60% del ácido ní-
trico a una temperatura más elevada, de 80 a 95°C, du-
rante 10 a 20 minutos. Si se emplea ácido nítrico más
oxígeno, en tal caso la oxidación se efectúa generalmen-
te en un autoclave con 30% de ácido nítrico, bajo una
presión de oxígeno de 3 a 8 atmósferas, al principio a
una temperatura de 30 a 40°C, después de lo cual se ele-
va gradualmente la temperatura a 90-120°C. El tiempo to-
tal de oxidación es de 30 a 60 minutos. La conclusión
de la oxidación es el instante en el cual la presión de
oxígeno en el autoclave disminuye de una manera aprecia-
blemente menos rápida. Después de la oxidación, se lavan



con agua las perlas.

5 La reducción de las perlas que han reaccionado con cloruro de azufre puede efectuarse con sulfuro sódico o polisulfuro sódico disueltos en agua. La ventaja de este agente reductor es que las perlas se hinchan un tanto en el mismo, de tal manera que los grupos a reducir son alcanzados más fácilmente por el agente reductor.

10 La reducción se efectúa preferiblemente entre 80 y 90°C. La reducción puede tener lugar también con lejía, por ejemplo lejía de sosa, o con una lejía a la que se haya agregado azufre libre. En la reducción con lejía se preparan, además de grupos tiol, también grupos de ácidos sulfínico, de acuerdo con la reacción siguiente:



El que esto constituya una fuente de dificultad depende de la aplicación de la resina de tiol. A partir de la forma sódica de la resina de tiol, puede obtenerse la forma H, con ácido.

20 De acuerdo con la variante de la invención por la cual se oxidan los polímeros, después de la reacción con haluros de azufre, se obtienen productos que tienen capacidades de cambio superiores en un 20 a 40% a las conseguidas en los productos preparados de acuerdo con el método de mono-sulfonación utilizado convencionalmente en la técnica anterior. Adicionalmente, dichos productos se obtienen también con mayores rendimien



tos por cada parte en peso del polímero utilizado como producto de partida.

Así, por mono-sulfonación directa de 1 kg de copolímero de estireno en forma de perlas, reticulado con 8% de divinilbenceno, del tipo homogéneo, se obtienen aproximadamente 4,0 litros de un cambiador de catión fuertemente ácido, que tiene una capacidad de cambio en la forma H^+ de 1900 meq/litro, aproximadamente.

Por otra parte, el método de acuerdo con la invención, proporciona a partir de 1 kg del mismo copolímero, aproximadamente 5 litros de un cambiador de catión que tiene una capacidad de cambio en la forma H^+ de 2700 meq/litro. Una proporción principal de los núcleos aromáticos en la macromolécula contiene, en este caso, dos grupos SO_3H .

Debido al impedimento estérico, el grado de introducción de grupos activos es proporcionalmente mayor a medida que el contenido de divinilbenceno en los copolímeros se hace más pequeño. Con un contenido inferior de compuesto divinílico, los cambiadores de ión obtenidos se hinchan más apreciablemente en agua, haciendo así posible conseguir, ciertamente, mayores rendimientos por kg de copolímero, pero sin embargo, no capacidades por litro que sean mayores, como puede verse en la tabla A, en la cual, con respecto a copolímeros homogéneos que se han hecho reaccionar de acuerdo con el presente método con cloruros de azufre y se han oxidado a continuación, se han presentado los datos más importantes.

Los productos numerados 6 y 7 son cambiadores preparados a partir de matrices polímeras, que se



han obtenido por copolimerización en presencia de tolueno como agente de hinchamiento inerte. En el caso del número 6, está presente en la mezcla de monómeros 80% de tolueno; en el caso del número 7, 40% de tolueno.

5 Las denominadas resinas "expansionadas" exhiben mayor velocidad de cambio para cationes en comparación con productos similares no-expansionados, que son más densos. Dichos cambiadores expansionados altamente activos son particularmente adecuados para procedimientos de intercambio con tiempos de contacto muy
10 breves. El rendimiento en volumen de estos productos por kg de copolímero es, por supuesto, mayor que el rendimiento en volumen de los productos no-expansionados que tienen el mismo contenido en DVB (Véase la Tabla A).

15



Tabla A

Núm. % de DVB en el copolímero	Rendimiento en litros de resina/copolímero, forma H ⁺		Capacidad en meq/lit. de resina, forma H ⁺		Capacidad en meq/kg de copolímero, forma H ⁺	
1	4	6,3	-	aprox. 2000	aprox. 16500	
2	6	6,1	6,7	" 2600	" 15800	
3	8	5,1	6,5	" 2800	" 14300	
4	10	4,6	6,4	" 2950	" 13600	
5	12	4,2	6,1	" 3100	" 13000	
6	10	7,9	6,8	" 1830	" 14450	
7	10	5,7	6,5	" 2400	" 13700	

TABLA A

Ítem.	% de DVB en el copolímero	Rendimiento en litros de resina/kg de copolímero, forma H ⁺	Capacidad en meq/g. de sustancia seca, forma H ⁺	Capacidad en de resina forma
1	4	8,3	-	aprox. 20
2	6	6,1	6,7	" 26
3	8	5,1	6,5	" 28
4	10	4,6	6,4	" 29
5	12	4,2	6,1	" 31
6	10	7,9	6,8	" 18
7	10	5,7	6,5	" 24



Capacidad en meq/lt. de resina, forma H ⁺	Rendimiento en meq/kg de copolímero, forma H ⁺
aprox. 2000	aprox. 16500
" 2600	" 15800
" 2800	" 14300
" 2950	" 13600
" 3100	" 13000
" 1830	" 14450
" 2400	" 13700



Como se ha explicado ya claramente en el texto que precede, los camboadores de catión fuertemente ácidos preparados de acuerdo con el presente método son productos especialmente interesantes, debido a su alta capacidad de cambio.

Se ha comprobado también que estos productos tienen una alta selectividad para los iones Ca^{2+} en comparación con los iones Na^+ y asimismo una selectividad muy baja para los iones Mg^{2+} en comparación con los iones Na^+ , de tal manera que la selectividad para los iones Ca^{2+} en comparación con los iones Mg^{2+} es extremadamente alta. Estos productos son, por tanto, extremadamente adecuados para la descalcificación del agua del mar y particularmente adecuados para la separación calcio/magnesio, por ejemplo, en el agua del mar. En el último caso, los iones Ca^{2+} se separan de los productos de la invención, después de lo cual se recupera a partir de la solución exenta de calcio el magnesio por precipitación en lejía.

Los productos de la invención tienen también una mayor selectividad sodio/hidrógeno en comparación con la selectividad Na/H de los productos "monosulfonados" de la técnica anterior. El coeficiente de selectividad $S_{\text{Na}/\text{H}}$ (véase la definición al pie de la Tabla B) de los productos de la invención es 3,5-4 (dependiendo del contenido en DVB) y el de los productos "monosulfonados" es 1,5-2 para el mismo contenido en DVB.

La descalcificación del agua del mar es de gran importancia para la preparación de agua potable a partir del agua del mar por medio de evaporación instan-



tánea, método en el cual debe evitarse la formación de incrustaciones en las calderas. Se hace mucho uso de la acidulación del agua de mar antes de la evaporación, a fin de evitar, por eliminación de los bicarbonatos, al menos la formación de costras de carbonato cálcico. Como el agua de mar contiene aproximadamente 20 meq/lit. de Ca^{++} , 52 meq de iones SO_4 y solamente \pm 2 meq de iones HCO_3 , de este modo la formación de incrustaciones que contengan sulfato cálcico apenas resulta influenciada, en especial si el ácido utilizado es el ácido sulfúrico, como ocurre generalmente. Se ha propuesto también añadir agentes e inhibidores al agua del mar, con objeto de retener los iones calcio en solución, pero estos agentes son caros y tienen, además, algunas veces la desventaja de que no pueden resistir un calentamiento de larga duración.

Por supuesto, se ha estudiado la cuestión concerniente a determinar en que proporción son apropiados los cambiadores de catión para la descalcificación del agua de mar. Se sabe que los cambiadores de catión que contienen el grupo carboxilo como función activa son capaces de eliminar los iones calcio del agua del mar, pero estos cambiadores de ión pueden regenerarse luego únicamente con ayuda de un ácido, seguido por un álcali, y esto sería inadmisiblemente caro. Por lo demás, estas resinas de carboxilo absorben grandes cantidades de iones Mg^{++} con lo cual la capacidad para los iones Ca^{++} resulta notablemente disminuída.

El tipo ideal de resina debería ser capaz de separar principalmente los iones calcio durante la



fase de carga, mientras que el material de intercambio agotado debería ser capaz de ser regenerado con la solución más concentrada de sal del procedimiento de evaporación instantánea, que normalmente tiene que descargarse como producto residual. De esta manera, se conseguiría un procedimiento de cambio de ión cuyo coste estaría determinado principalmente por las inversiones requeridas, en lugar de estar determinado por el consumo de agentes de regeneración.

Se ha encontrado que el tipo corriente de cambiador de catión basado en copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno no es lo suficientemente selectivo para los iones calcio como para ser capaz de descalcificar cantidades suficientemente grandes de agua del mar. Estas resinas contienen como máximo un grupo SO_3H en posición para por molécula de estireno. Si la capacidad por litro es aumentada por sulfonación con óleum, la capacidad de descalcificación del cambiador de ión para el agua de mar aumenta, por supuesto, pero sin alcanzar una capacidad de descalcificación notablemente específica.

Como ilustración de la alta selectividad para el calcio de los cambiadores de catión de acuerdo con el presente método, se representan en la Tabla B varios datos relativos a estos productos, junto con los de productos conocidos.

El producto 1 es un cambiador de catión fuertemente ácido basado en poliestireno reticulado con 9% en peso de divinilbenceno, que contiene no más de 1 grupo ácido sulfónico por núcleo aromático y tiene una



capacidad H^+ de 2100 meq/l.

5 Los productos 2 y 3 son cambiadores de ca-
tión basados en el mismo tipo de polímero y preparados
de acuerdo con el método de la solicitud de Patente Ho-
landesa número 260.330, es decir, que han sido sulfona-
dos con óleum, por lo que dichos productos contienen,
por término medio, más de 1 grupo ácido sulfónico por
10` núcleo aromático. El producto 2 está reticulado con 9%
en peso de DVB y tiene una capacidad H^+ de 2600 meq/l.;
el producto 3 está reticulado con 14% en peso de DVB y
tiene una capacidad H^+ de 3100 meq/l.

15 Los productos 4 y 5 son cambiadores de ca-
tión basados en el mismo tipo de polímero reticulado con
9 y 14% en peso de DVB respectivamente, y preparados de
acuerdo con el método presente, teniendo una capacidad
 H^+ de 2800 y 3000 meq/l. respectivamente.



12 JUN 1966

TABLE B

Núm. de Producto	Propiedades de ácidos estirenosulfónicos copolímeros							
	A	B	C	D	E	F')	G	H')
1	9	49	5,2	2100	2250	7,1	15	2
2	9	52	5,9	2700	3000	7,5	15	3,5
3	14	59	5,4	3150	3500	5,4	23	4
4	9	50	6,3	2800	3100	14,0	90	8
5	14	57	5,7	3000	3300	12,0	30	9

*) En presencia de Cl^- 0,5N

A: % de DVB en la matriz de copolímero

B: % de sustancia seca en forma H^+ .

C: Capacidad en meq/g. de sustancia seca en forma H^+ .

D: Capacidad en meq por litro en forma H^+ .

E: Capacidad en meq por litro en forma Na^+ .

F: Coeficiente de selectividad $\frac{Ca^{++} \cdot Na_W}{Ca_W \cdot Na^{++}}$ (cf. Marinsky, Ion Exchange, p. 257, Marcel Dekker Inc. Nueva York, 1966):

G: Número de volúmenes de agua de mar (20 meq $Ca^{++}/l.$) para 20% de pérdidas de Ca^{++} partiendo de una carga con 100% de Na^+ .

H: Coeficiente de selectividad $S_{Ca/Mg}$

TABLA B

Núm. de producto	Propiedades de ácidos estirenosulfónicos copolímeros							
	A	B	C	D	E	F')	G	H
1	9	49	5,2	2100	2250	7,1	15	2
2	9	52	5,9	2700	3000	7,5	15	3
3	14	59	5,4	3150	3500	5,4	23	4
4	9	50	6,3	2800	3100	14,0	90	8
5	14	57	5,7	3000	3300	12,0	30	9

) En presencia de Cl^- 0,5N

A: % de DVB en la matriz de copolímero

B: % de sustancia seca en forma H^+ .

C: Capacidad en meq/g. de sustancia seca en forma H^+ .

D: Capacidad en meq por litro en forma H^+ .

E: Capacidad en meq por litro en forma Na^+ .

F: Coeficiente de selectividad
 (cf. Marinsky, Ion Exchange, $S_{Ca/Na} = \frac{Ca_R^{++} \cdot Na_W^+}{Ca_W^{++} \cdot Na_R^+}$
 pág. 257, Marcel Dekker
 Inc. Nueva York, 1966):

G: Número de volúmenes de agua de mar (20 meq $Ca^{++}/l.$) para 20% de pérdidas de Ca^{++} partiendo de una carga con 100% de Na^{++} .

H: Coeficiente de selectividad $S_{Ca/Mg}$

12 JUN 1968



copolímeros

G	H')
15	2
15	3,5
23	4
90	8
30	9



Debido a su selectividad mucho mayor para el ión calcio, estas resinas son capaces de descalcificar una cantidad mucho mayor de agua de mar por unidad de volumen de lo que ha sido posible hasta ahora, siendo dicha selectividad precisamente tal que es posible la regeneración del cambiador de ión cargado con iones Ca^{++} por medio del producto residual de la evaporación instantánea, con un contenido de NaCl de 5 a 10% en peso. En relación con esto, debe indicarse también que la percolación del agua de mar cesa para aquel porcentaje de pérdidas de Ca^{++} (usualmente menor de 20%) para el cual se obtiene un ciclo de carga-regeneración que puede repetirse indefinidamente.

Sin limitarse a la explicación que sigue, el solicitante supone que la selectividad sorprendente aumentada para el calcio se debe al hecho de que en el caso de los grupos fenilo disustituídos del cambiador de ión de acuerdo con el presente método de preparación, los sustituyentes están dispuestos en posición orto unos con respecto a otros. En el caso de monosulfonación del copolímero estireno/DVB con los agentes de sulfonación convencionales, el grupo activo se incorpora en el lugar 4 del grupo fenilo (en este sentido, el lugar 1 es el punto de enlace del grupo fenilo con la cadena del polímero). En el caso de sulfonación de un polímero con oleum para la introducción por término medio, de más de un grupo activo por núcleo aromático, el segundo grupo se sitúa en el lugar 2 debido al efecto de orientación a la posición meta del grupo ácido sulfónico ya existente, por lo que se producen fundamentalmente ácidos 2,4-disul



fónicos. El caso del método presente, durante la introducción de un segundo grupo activo en un núcleo aromático deben obtenerse, como resultado del efecto de orientación orto-para que en este caso predomina, grupos fenilo que están sustituidos principalmente en las posiciones 3 y 4. Así pues, sería posible atribuir la selectividad extremadamente alta para el calcio a los grupos de ácido sulfónico que entran en juego después de la oxidación y que están dispuestos en posición orto unos con respecto a otros.

Las resinas de tiol preparadas de acuerdo con el método presente pueden utilizarse como cambiadores Redox (los denominados cambiadores de electrones) y como agentes de reducción. Por otra parte, tienen la facultad de unirse a metales pesados a bajos valores de pH, y esto lleva consigo ciertas aplicaciones posibles interesantes en el campo de la recuperación de metales caros y, por ejemplo, la obtención de uranio a partir del agua del mar.

Puede recuperarse también cobre a partir de ácido clorhídrico al 3%, así como plomo y mercurio a partir de ácido clorhídrico al 0,3%. Estas resinas presentan también interés para aplicaciones terapéuticas.

A continuación se presentan varios ejemplos como ilustración del método de acuerdo con la invención; estos ejemplos, sin embargo, no son en modo alguno limitativos. Los ejemplos I a V y el ejemplo VIII se refieren a la preparación de cambiadores de catión fuertemente ácidos; los Ejemplos VI y VII se refieren a la preparación de resinas de tiol.



Ejemplo I

Preparación de un cambiador de catión fuertemente ácido a partir de un poliestireno en forma de perlas reticulado con 6% de divinilbenceno.

5 Se hace que una parte en peso de poliestireno en forma de perlas, reticulado con 6% en peso de DVB se hinche, a la temperatura ambiente, en 3 partes en peso de S_2Cl_2 .

10 Seguidamente, mientras que se deja enfriar a una temperatura inferior a $40^{\circ}C$ y se agita durante una hora, se añaden 3,5 partes en peso de H_2SO_4 al 100%. A continuación, se deja que aumente la temperatura de la mezcla de reacción y, finalmente, se calienta durante 6 horas a $80^{\circ}C$.

15 Se sacan los elementos en forma de perlas y se lavan cuidadosamente, en primer lugar con ácido sulfúrico técnico al 96%, y después, gradualmente, con ácido sulfúrico cada vez más diluido (10%) y, finalmente, con agua.

20 Posteriormente, los elementos en forma de perlas se tratan con 5 partes en peso de ácido nítrico al 60%, llevándose por último la temperatura de reacción hasta $95^{\circ}C$. Se suspende la oxidación en el instante en que se aprecia una notable disminución del intenso desprendimiento de gas que tuvo lugar inicialmente. Se obtienen perlas transparentes, ligeramente coloreadas.

25 Por cada parte en peso de poliestireno reticulado, se obtuvieron 6,1 partes en volumen de cambiador de catión fuertemente ácido en la forma H^+ .

30 El rendimiento y las propiedades del pro-



ducto obtenido se reproducen en la Tabla A (Núm. 2).

Ejemplo II

Preparación de un cambiador de catión fuer-
temente ácido a partir de un poliestireno en forma de
perlas reticulado con 10% en peso de DVB.

Se hizo que una parte en peso de poliesti-
reno en forma de perlas reticulado con 10% en peso de
DVB se hinchase con 2 partes en peso de S_2Cl_2 . Las per-
las hinchadas se enfriaron hasta $-15^{\circ}C$, después de lo
cual se añadieron 2 partes en peso de SO_2 líquido. A
continuación, al mismo tiempo que se agitó durante una
hora, se añadieron 2,5 partes en peso de $ClSO_3H$, mien-
tras que se mantuvo la temperatura, por enfriamiento, a
 $-15^{\circ}C$.

Después de ello, se dejó que la mezcla de
reacción alcanzase la temperatura ambiente y, por últi-
mo, se calentó durante 3 horas a $80^{\circ}C$.

Se vertieron las perlas en agua, con agi-
tación, y seguidamente se oxidaron en un autoclave en
presencia de 2 partes en peso de ácido nítrico al 30%
con oxígeno, a una presión de 5 atmósferas y con una
temperatura que aumentaba lentamente hasta un máximo de
 $110^{\circ}C$.

Cuando la presión del autoclave dejó de
disminuir apreciablemente, lo cual ocurrió al cabo de
una hora, se dejaron enfriar las perlas, se filtraron y
se lavaron con agua.

Se obtuvieron 4,6 partes en volumen de pro



Posteriormente, se añadieron lentamente, gota a gota, 3,5 partes en peso de ClSO_3H . Después de ello, se dejó que la mezcla de reacción alcanzase la temperatura ambiente. Durante varias horas, se aumentó lentamente la temperatura a 80°C . Se interrumpió la agitación. Después de un tiempo de calentamiento de 4 horas las perlas secas de color oscuro se lavaron con H_2SO_4 concentrado, lavándose después varias veces con agua hasta quedar exentas de ácido.

Una parte en peso de las perlas que habían reaccionado con cloruro de azufre se calentó seguidamente, con 2 partes en peso de ácido nítrico al 30%, a una presión de oxígeno de 4 atmósferas en un autoclave, con agitación, dejándose mientras tanto que la temperatura se elevase lentamente 90°C .

Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, la presión, que se había mantenido en 4 atmósferas por adición periódica de oxígeno, dejó de disminuir. Por lavado con H_2SO_4 concentrado, se impidió la descomposición del exceso de S_2Cl_2 en las perlas debido al agua, acompañada por la formación de S elemental, con lo cual se completó la reacción de oxidación a una temperatura más baja y en un tiempo de reacción más corto.

Las perlas opacas ligeramente coloreadas se lavaron finalmente con agua.

Se obtuvieron 5,4 partes en volumen de perlas por cada parte en peso de copolímero, con una capacidad por litro de 2100 meq/l en la condición cargada con iones H^+ .



22 JUN 1954

Ejemplo IV

Preparación de un cambiador de catión fuertemente ácido basado en poliestireno en forma de perlas, reticulado con 16% en peso de DVB, del tipo poroso no -
5 homogéneo, preparado de acuerdo con el método de extracción.

Una parte en peso de copolímero en forma de perlas de estireno con 16% en peso de DVB de un tipo poroso no-homogéneo, obtenido de acuerdo con el método
10 que se describe en la solicitud de Patente Holandesa número 260.170, de la cual se extrajo 15% en peso de poliestireno no-reticulado, se hizo que se hinchase con 2 partes en peso de S_2Cl_2 .

Las perlas hinchadas se dejaron enfriar
15 a $-15^{\circ}C$ después de lo cual se añadieron 2 partes en peso de SO_2 líquido. Seguidamente, durante 1 hora, se añadieron 2 partes en peso de $ClSO_3H$, manteniéndose mientras tanto, por enfriamiento, la mezcla de reacción a $-15^{\circ}C$.

Más tarde, la temperatura de la mezcla de
20 reacción se dejó que se elevase lentamente y, por último, se calentó durante 12 horas a $60^{\circ}C$.

Se lavaron las perlas con disulfuro de carbono y se sometieron a succión hasta que estuvieron secas al aire. Seguidamente se pre-oxidó el material
25 durante 1 hora con ácido nítrico al 30% a una temperatura comprendida entre 30 y $50^{\circ}C$ y, finalmente, se acabó de oxidar por calentamiento durante 40 minutos con ácido nítrico del 60%, a $90^{\circ}C$.

Después de enfriar, se lavaron las perlas



con agua. Se obtuvieron así 4 partes en volumen de perlas por cada parte en peso de copolímero, con una capacidad volumétrica de 3000 meq/l en la forma H^+ .

Ejemplo V

5 Preparación de un cambiador de catión fuertemente ácido a partir de poliestireno no-reticulado, en forma de perlas.

 Se suspendieron 20 partes en peso de poliestireno no-reticulado en forma de perlas, con agitación, en 80 partes en peso de H_2SO_4 al 100%.

 A continuación, se agregó una mezcla de 60 partes en peso de S_2Cl_2 y 20 partes en peso de éter clorometílico (CH_3OCH_2Cl). La temperatura de la suspensión se elevó lentamente y se mantuvo, con enfriamiento, a 40°C durante 12 horas.

 Se filtraron las perlas, se lavaron con H_2SO_4 y, en un autoclave, se oxidaron con 70 partes en peso de ácido nítrico al 30%, mientras que se añadía oxígeno, a una presión de 4 atmósferas y a una temperatura de 80°C.

 Al cabo de un tiempo de 25 minutos, dejó de disminuir la presión y se sacaron las perlas del autoclave, lavándose con agua. Se obtuvieron 9,8 partes en volumen de perlas por cada parte en peso de copolímero, con una capacidad de 1350 meq/l (forma H^+).

 Como resumen, se presenta a continuación la Tabla C, en la cual se muestran juntamente el rendimiento y la capacidad volumétrica de los productos obtenidos.



nidos en los Ejemplos III, IV y V.

TABLA C

<u>Núm.</u>	<u>Rendimiento en litros de resina/kg.matriz, con carga H⁺</u>	<u>Capacidad en meq/litro, carga H⁺</u>
1(Ejemplo III) (20% DVB)	5,4	2100
2 (Ejemplo IV) (16% DVB)	4,0	3000
3 (Ejemplo V) (0% DVB)	9,8	1350

5 Debe indicarse que las capacidades de intercambio indicadas se refieren, todas ellas, a la condición H⁺ de carga. Como el volumen de los cambiadores resulta considerablemente disminuído al cargarlos con iones metálicos, tales como sodio y calcio, en este caso la capacidad volumétrica es de 10 a 20% mayor.

Ejemplo VI

10 Preparación de una resina de tiol, a partir de un poliestireno homogéneo en forma de perlas, reticulado con 9% en peso de DVB.



5 Una parte en peso de poliestireno homogé-
neo en forma de perlas, reticulado con 9% en peso de
divinilbenceno (DVB) se hizo que se hinchase, agitando
mientras tanto a la temperatura ambiente, en 2 partes
en peso de cloruro de azufre. Las perlas hinchadas se
enfriaron a -15°C , después de lo cual se añadieron 2
partes en peso de SO_2 líquido. Seguidamente, se añadie-
ron lentamente, con agitación, 2,5 partes en peso de
10 ácido clorosulfónico, manteniéndose mientras tanto la
temperatura a -15°C , por enfriamiento.

La mezcla de reacción se llevó luego a la
temperatura ambiente y por último se calentó durante 8
horas a 60°C .

15 Después de dejar enfriar a la temperatura
ambiente, se diluyó lentamente con agua la mezcla de
reacción (con agitación) y por último se sacaron las
perlas y se lavaron con agua. Los sulfuros de poliesti-
reno en forma de perlas así obtenidos exhibieron, por
análisis, una capacidad de escisión de sales de aproxi-
madamente 300 a 400 meq/l. Las perlas se calentaron se-
guidamente durante dos horas con NaOH al 3% a una tem-
peratura de 90°C , lavándose después con agua.

20 Después de su regeneración con ácido clor-
hídrico diluido y lavado con agua hasta desaparición
del ácido, se analizó el producto. La capacidad de es-
cisión para el NaCl ascendió entonces a 520 meq/l, si
25 bien adicionalmente fué todavía posible absorber 1500
meq NaOH/l de perlas.

30 El contenido de azufre en el estado seco
fué aproximadamente de 20% en peso.



Ejemplo VII

Preparación de una resina de tiol basada en poliestireno no-homogéneo en forma de perlas, reticulado con 8% de DVB.

5 Una parte en peso de copolímero en forma de perlas de estireno y 8% en peso de divinilbenceno obtenido en forma porosa por polimerización en presencia de aproximadamente 20% en peso de un poliestireno lineal y extracción subsiguiente del poliestireno lineal una vez más con clorobenceno, se hizo que se hinchase en 3 partes en peso de cloruro de azufre no destilado que contenía 46% de azufre.

10 A continuación, se añadieron lentamente 3 partes en peso de H_2SO_4 , manteniéndose mientras tanto la temperatura por debajo de $35^{\circ}C$, con enfriamiento. Se dejó en reposo la mezcla de reacción durante 24 horas y posteriormente se vertieron las perlas, acompañado 15 ello por agitación enérgica, en un gran exceso de agua fría. Por tratamiento a reflujo, se liberaron las perlas sulfonadas de copos de azufre sueltos.

20 Posteriormente, se efectuó una reducción por calentamiento de las perlas con 4 partes en peso de $Na_2S \cdot 9H_2O$, durante 8 horas, a $90^{\circ}C$.

25 Las perlas así obtenidas se convirtieron en la forma SH con HCl diluido y, después de lavado con agua, se analizaron.

El producto contenía 250 meq/l de grupos fuertemente ácidos y 2000 meq/l de grupos SH.



Ejemplo VIII

Preparación de un cambiador de catión fuertemente ácido, del tipo denominado "expansionado", basado en copolímero de estireno-divinilbenceno.

5 Una parte en peso de copolímero en forma de perlas obtenido por copolimerización de estireno y 10% en peso de divinilbenceno en presencia de 80% en peso de tolueno con respecto al peso de la mezcla de monómeros, se hizo que se hinchase con 2,4 partes en peso de S_2Cl_2 .

10 Las perlas hinchadas se enfriaron a $-15^{\circ}C$, después de lo cual se añadieron 3 partes en peso de SO_2 líquido. A continuación, durante una hora, se añadieron poco a poco 2,6 partes en peso de ácido clorosulfónico, 15 manteniéndose mientras tanto la mezcla de reacción a $-15^{\circ}C$, por enfriamiento.

Después, se dejó que la temperatura de la mezcla de reacción se elevase lentamente a $70^{\circ}C$ y por último se calentó durante 16 horas a $70^{\circ}C$.

20 Después del enfriamiento de la mezcla de reacción a la temperatura ambiente se añadió poco a poco H_2SO_4 con agitación, después de lo cual se agregó lentamente agua fría. Después de lavarlas, se separaron las perlas y se oxidaron con HNO_3 al 90%.

25 Se obtuvo un cambiador de catión fuertemente ácido en forma de perlas con un rendimiento de 7,9 litros por kg. de polímero. Véase, para más datos, el número 6 de la Tabla A.

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 16 de Abril de 1.968, con el número

25 ABR



6805305, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

R E I V I N D I C A C I O N E S

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Método para la preparación de resinas cambiadoras de los tipos de cambio de ión y/o oxidación-reducción a partir de polímeros de hidrocarburos vinil-aromáticos, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar dichos polímeros con un compuesto constituído por azufre y halógeno, y por el hecho de que los sulfuros polímeros o polisulfuros polímeros así obtenidos
15 se oxidan o reducen.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar copolímeros de estireno y divinilbenceno con el compuesto constituído por azufre y halógeno.

20 3.- Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar copolímeros de estireno y 2 a 20% en peso de di-

25



vinilbenceno con el compuesto constituido por azufre y halógeno.

4.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador.

5.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el halógeno es cloro.

6.- Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que los polímeros o copolímeros se hacen reaccionar con monocloruro de azufre o con una mezcla de cloruros de azufre.

7.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que, por cada parte en peso de polímero, se utilizan de 1,5 a 4 partes en peso, preferiblemente de 2 a 3 partes en peso, del compuesto azufre-halógeno.

8.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto del tipo ácido de Lewis que sirve como catalizador.

9.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por el hecho de que la reacción se lleva a cabo en presencia de ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico que sirve como catalizador.

10.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 8 - 9, caracterizado por el hecho de que, por cada parte en peso de polímero, se utilizan 1 - 5 partes en peso de catalizador, preferiblemente 2 - 4 partes en peso.



11.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa con haluro de azufre en presencia de un diluyente inerte.

5 12.- Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que, como diluyente, se emplea disulfuro de carbono, SO_2 líquido o éter dietílico.

10 13.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 12, caracterizado por el hecho de que, por cada parte en peso de polímero, se utilizan de 1 a 3 partes en peso de diluyente inerte, preferiblemente 2 partes en peso.

15 14.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 13, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción se agita durante 1 - 2 horas a $50 - 80^{\circ}C$.

20 15.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 14, caracterizado por el hecho de que los sulfuros o polisulfuros polímeros obtenidos a partir de la reacción con el compuesto de haluro de azufre se oxidan con ácido nítrico.

25 16.- Método de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que durante la oxidación con ácido nítrico está presente oxígeno o un gas que contiene oxígeno.

30 17.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 14, caracterizado por el hecho de que los sulfuros o polisulfuros polímeros producidos durante la reacción con el compuesto de haluro de azufre se oxidan con oxígeno en presencia de óxidos de nitrógeno.



5 18.- Método de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que la oxidación se realiza en dos etapas, la primera etapa a 30-50°C y la segunda etapa a 80-95°C, utilizándose una mayor concentración de ácido nítrico en la segunda etapa que en la primera.

10 19.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 16 - 17, caracterizado por el hecho de que la oxidación se lleva a cabo en un autoclave bajo una presión de oxígeno de 3-8 atmósferas, inicialmente a 30-40°C, elevándose después gradualmente la temperatura hasta 90-120°C.

15 20.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1-14, caracterizado por el hecho de que los sulfuros o polisulfuros polímeros producidos durante la reacción con el compuesto de haluro de azufre se reducen a resinas de tiol con ayuda de un exceso de sulfuro sódico.

20 21.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1-14, caracterizado por el hecho de que los sulfuros o polisulfuros polímeros producidos durante la reacción con el compuesto de haluro de azufre se reducen a resinas de tiol, con ayuda de lejía de sosa.

25 22.- Método para la descalcificación de agua de mar, caracterizado por el hecho de que se utilizan para dicha finalidad los cambiadores de ión producidos por el método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-19, en la forma Na⁺.

30 23.- Método para la recuperación de magnesio a partir de agua de mar, caracterizado por el hecho



de que se percola agua de mar a través de un lecho de material cambiador de ión producido por el método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-19, en la forma Na^+ , después de lo cual se añade lejía al percolado y se recoge el precipitado así formado.

24.- Método para la preparación de resinas cambiadoras de los tipos de cambio de ión y/o oxidación-reducción a partir de polímeros de hidrocarburos vinil-aromáticos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ABR. 1969

P.A.

Albergo de Elizaburo
Por Poder.