

425320

10 MAYO 1976

CONCEDIDA

Nº 425.320

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A POLIMEROS"

Inventor: James Henry Barrett

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 351.708 de fecha 16 Abril 1973.



Int. Cl.:	C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere, en general, a copolímeros macrorreticulares que contienen cloruro de vinilbencilo y un reticulante, tal como divinilbenceno, que son útiles como intermedios en la preparación de resinas de intercambio iónico, tales como resinas de intercambio aniónico. La invención se refiere, más particularmente, a la preparación de los polímeros y al uso de resinas de intercambio iónico derivadas de tales polímeros. - - - - -

10. Son bien conocidos procesos para producir polímeros macrorreticulares y pueden hallarse detalles en la memoria de la patente británica 932.125, en la memoria de la patente norteamericana 3.637.535, en la patente británica 785.157 y en la memoria francesa 1.295.537. Hasta ahora estos procesos se han aplicado, de manera general, a la producción de polímeros clorometilados de estireno. El proceso de clorometilación, aunque ampliamente utilizado para proporcionar polímeros y resinas de intercambio iónico derivadas de tales polímeros, posee desventajas inherentes. Por ejemplo, el éter de clorometilo, utilizado como agente de clorometilación para proporcionar grupos cloro reactivos en el polímero, es una substancia de gran toxicidad. Por consiguiente, se requiere un caro equipo de seguridad y de protección para



salvaguardar al personal de explotación. Además, la naturaleza multietapa de proceso de la técnica anterior lo hace algo caro. Otra desventaja de los polímeros de la técnica anterior es su vulnerabilidad a la contaminación por metales que puede darse debido a los catalizadores que contienen metales, empleados frecuentemente en el proceso de fabricación. - - -

Los polímeros producidos por tal proceso de la técnica anterior se utilizan, después de conversión, para formar resinas de intercambio iónico. Tales resinas conocidas, aunque son satisfactorias para muchas utilidades de intercambio iónico, han sido tildadas de ser demasiado frágiles para ciertos usos. Los procesos de intercambio iónico para la eliminación de ácidos fuertes o de ácidos débiles de una disolución acuosa, tal como se hace en la clarificación de condensados, tratamiento de agua de circuitos nucleares o procesos continuos de intercambio iónico, como se practican por ejemplo en refinerías de azúcar, requieren resinas que deben poseer una resistencia a la degradación a largo plazo de su funcionalidad. La resistencia a la degradación durante las condiciones de trabajo a alta temperatura es también importante para el buen rendimiento de las resinas. Hasta ahora, las resinas con una capacidad columnar satisfactoriamente alta han tendido a ser físicamente vulnerables en trabajos con elevadas tensiones tales como los procesos continuos de intercambio iónico mencionados anteriormente. - - - - -

Usualmente se entiende que la vida o capacidad de duración de una resina está relacionada directamente con ca-



5. racterísticas tales como la estabilidad física, la estabilidad térmica, el ensuciado orgánico, la estabilidad a la oxidación y el rendimiento de regeneración. La estabilidad física de la resina es particularmente importante como medida de su resistencia al desgaste físico, dado que es un reflejo directo de la capacidad de los gránulos de resina para resistir la desintegración cuando se someten a fuertes tensiones. La estabilidad física puede calcularse fácilmente sobre la base de los resultados del "Ensayo de la Bomba de Pistón", explicado posteriormente con mayor detalle. - - - - -

15. Otra característica importante de las resinas, para determinar su capacidad de duración, es su capacidad de resistir la degradación térmica. Esta característica se denomina normalmente estabilidad térmica. Las resinas de intercambio aniónico en forma de hidróxido son particularmente susceptibles a la degradación térmica. Su corta vida eficaz, en campos de servicio tales como la purificación de los condensados de vapor de calderas, en que se requiere la forma hidróxido y donde prevalecen altas temperaturas, contribuye substancialmente al coste de su explotación. - - - - -

25. Una tercera característica importante en la valoración de una resina es su rendimiento de regeneración que se determina normalmente punteando la relación de capacidad columnar real/capacidad columnar teórica (% de utilización) contra la relación de equivalentes de regenerante utilizados/equivalentes totales disponibles. - - - - -



La invención proporciona un procedimiento para preparar un polímero reticulado macrorreticular de cloruro de vinilbenceno, el cual comprende copolimerizar cloruro de vinilbencilo con de 0,1 a 30%, en peso de la mezcla polimérica total, de un monómero reticulante bajo condiciones tales que se forme o pueda formarse subsiguientemente un producto polimérico macrorreticular. Las realizaciones preferidas incluyen un polímero que comprende un copolímero reticulado macrorreticular de (1) por lo menos 90 partes en peso de unidades de monómero monoetilénicamente insaturado que contiene cloruro de vinilbenceno y (2) como máximo 10 partes en peso de unidades de monómero que contiene dos o más grupos $CH_2 = C <$ en una relación no conjugada, conteniendo dicho copolímero grupos reactivos de cloruro de metileno como substituyentes en los núcleos aromáticos y hallándose substancialmente libre de reticulaciones secundarias. Según la invención, se provee también una resina de intercambio aniónico que comprende un polímero de cloruro de vinilbencilo reticulado macrorreticular. - - - - -

El procedimiento de la invención puede consistir en un proceso de polimerización en una etapa que evite los problemas de toxicidad de los procesos multietapa de la técnica anterior y que, correspondientemente, es menos caro. Los polímeros producto pueden utilizarse para formar resinas de intercambio iónico que tengan buena estabilidad física, buena estabilidad térmica y buen rendimiento de regeneración y que mantengan estas propiedades sin pérdida de la capaci-



- dad columnar. Así, pueden producirse resinas que son altamente adecuadas para procesos continuos de intercambio. Otras características obtenibles, en las resinas de intercambio iónico preferidas preparadas según la invención, son: alta capacidad columnar, buena estabilidad a la oxidación y buena resistencia al ensuciado orgánico. Si bien los polímeros preparados según la invención pueden también utilizarse en la preparación de adsorbentes, substratos de base en la síntesis de Merrifield, catalizadores orgánicos, resinas quelatantes, plastificantes, modificadores y composiciones de revestimiento, resultarán evidentes para los entendidos en la técnica otros usos además de los mencionados anteriormente.-
- 5.
- 10.

Algunas de las ventajas de los polímeros preparados según la invención pueden relacionarse con la substancial ausencia de reticulación secundaria. Los polímeros clorometilados de la técnica anterior poseen usualmente un grado considerable de tal reticulación secundaria. Rieman et al, Ion Exchange in Analytical Chemistry, página 11 (1970) da otros detalles sobre la reticulación secundaria. - - - -

15.

Frecuentemente, los procesos de polimerización utilizarán aditivos o modificantes que tengan funciones especializadas. Tales aditivos deben elegirse, desde luego, de modo que sean mutuamente compatibles. Por ejemplo, un estabilizante coloidal preferido para el proceso de la invención es la gelatina. La gelatina tiene un punto isoeléctrico a un pH de aproximadamente 8. Por ello se entenderá fácilmente que, cuando el estabilizante es la gelatina, el pH

20.

25.



5. del medio de polimerización no debe pasar por este punto para impedir un posible perjuicio serio del mecanismo de formación de gránulos. Otro estabilizante que puede ser útil en el proceso de la invención es el silicato magnésico. Por ser un aditivo inorgánico, el pH de un medio de polimerización que contenga silicato magnésico, en vez de gelatina, no impone dicha limitación del pH. - - - - -

10. La alcalinidad del medio de polimerización puede mantenerse por medio de una o más adiciones de una base adecuada o por la presencia de una cantidad suficiente de compuestos tampón. Los entendidos en la técnica hallarán fácilmente otros métodos de mantener un medio alcalino durante la polimerización. - - - - -

15. La polimerización de cloruro de vinilbencilo y de reticulante se acelera por medio de un catalizador adecuado.

20. Los catalizadores que proporcionan radicales libres, que actúan como iniciadores de reacción, incluyen peróxido de benzoilo, hidroperóxido de ter-butilo, peróxido de cumeno, peróxido de tetraleno, peróxido de acetilo, peróxido de caproilo, perbenzoato de ter-butilo, diperftalato de ter-butilo y peróxido de metiletilcetona. Otras clases adecuadas de compuestos generadores de radicales libres incluyen los catalizadores azo. - - - - -

25. Otro método de efectuar la copolimerización es someter la mezcla de reacción a luz ultravioleta en presencia



de catalizadores adecuados a temperaturas ambiente o ligeramente elevadas. Tales catalizadores incluyen benzofina y azobisisobutironitrilo. - - - - -

5. La cantidad de catalizador requerida es aproximadamente proporcional a la concentración de la mezcla de monómeros. La gama usual es de 0,01% a 3% en peso de catalizador, con referencia al peso total de la mezcla monomérica. La gama preferida es de 0,5% a 1,5%. La cantidad óptima de catalizador está determinada en gran parte por la naturaleza de los monómeros particulares elegidos, incluyendo la naturaleza de las impurezas que puedan hallarse presentes. - - - - -

10. Una técnica preferida de polimerización en la fabricación de los polímeros es la polimerización en suspensión. La expresión "polimerización en suspensión" es bien conocida para los entendidos en la técnica y puede decirse, de manera general, que comprende la suspensión de pequeñas gotas del monómero o de la mezcla monomérica en un medio en el que el monómero o la mezcla monomérica son substancialmente insolubles. Esto puede lograrse añadiendo el monómero o la mezcla monomérica con cualesquiera aditivos al medio de suspensión que contiene un agente de dispersión o suspensión tal como, por ejemplo, en el caso de un medio acuoso de suspensión, la sal amónica de un copolímero de estireno-anhídrido maleico, carboximetilcelulosa, bentonita, polivinilimidazolina o poli(cloruro de dialildimetilamonio). El dispersante se añade preferentemente en una cantidad de 0,001 a 5% y, más preferentemente, de 0,01 a 1%. - - - - -



Como es conocido en la técnica, los polímeros macrorreticulares se preparan por medio de un proceso que implica la presencia de un precipitante (a veces conocido, en otras palabras, como "extensor de fase"). - - - - -

5. El precipitante actúa usualmente como disolvente de la carga monomérica y es químicamente inerte bajo las condiciones de polimerización. Sin embargo, se halla presente en una cantidad tal y ejerce una acción solvatante tan pequeña sobre el polímero reticulado producto que tiene lugar la separación de fases del copolímero producto. Los precipitantes adecuados varían ampliamente de naturaleza y se eligen de modo que sean particularmente adecuados con la mezcla monomérica utilizada. Por ejemplo, cuando se emplean monómeros tales como divinilbenceno como monómeros reticulantes, los alcanos

10. les con un contenido de átomos de carbono de 4 a 10 serán su

15. ficientes cuando se utilicen en cantidades de 30-50% de la mezcla polimérica total utilizada. Otros precipitantes adecuados son hidrocarburos alifáticos que contengan por lo menos 7 átomos de carbono, tales como heptano e iso octano. En

20. general, las cantidades de precipitante variarán desde tan poco como 10% a tanto como 80% del peso combinado de monómero y de precipitante. - - - - -

25. Un precipitante preferido es el metilisobutilcarbinol, preferentemente utilizado en una cantidad de 25 a 45% de la mezcla monomérica total. - - - - -

El proceso de polimerización puede realizarse a



temperaturas de 60 a 100°C, aunque se prefieren de 70 a 90°C.

Las resinas de cloruro de vinilbencilo preparadas según la invención se denominan a continuación resinas VBC. Las resinas clorometiladas de la técnica anterior se denominan como resinas CME. - - - - -

5.

La tabla siguiente ilustra el efecto de la variación de la cantidad de precipitante -metilisobutilcarbinol (MIBC)- sobre la Capacidad de Intercambio Aniónico (CIA), porcentaje de sólidos y porosidad del copolímero. Las resinas VBC de la tabla son resinas típicas de intercambio aniónico de base fuerte, del tipo ilustrado en el Ejemplo 1, que difieren sólo en la cantidad de precipitante y que contienen 6% de divinilbenceno (DVB) como reticulante: - - - - -

10.

Tabla I

Resina nº	% MIBC	CIA (meq/g)	Sólidos (%)	Porosidad del Copolímero (Vol. %)
1	28	4,31	41,4	3,5
2	30	4,36	38,6	20,2
3	35	4,38	33,6	29,8
4	40	—	—	46,2

15.

20.

Si bien el uso de un solo precipitante facilita la recuperación, la purificación y el reciclado del precipitante, pueden utilizarse mezclas de precipitantes. - - - - -

Un monómero reticulante preferido es el divinilben



- ceno pero son adecuados muchos otros reticulantes, incluyen-
do diviniltoluenos, divinilnaftalenos, ftalato de dialilo,
diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol,
divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, éteres po
5. livinilo o polialilo de glicol, de glicerol, de pentaeritri-
tol, de mono- o ditio-derivados de glicoles y de resorcinol;
divinilcetona, acrilato de alilo, fumarato de dialilo, malea
to de dialilo; trimetacrilato de trimetilolpropano, succina-
to de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo,
10. oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo,
sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de diali
lo, tricarbailato de trialilo, aconitato de trialilo, citra
to de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendiacrilami-
da, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida,
15. 1,2-di(alfa-metilmetilensulfonamida)etileno, trivinilbenceno,
trivinilnaftaleno y polivinilantracenos. - - - - -

Otros monómeros reticulantes útiles incluyen: hi-
drocarburos polivinilaromáticos, tales como trivinilbenceno;
dimetacrilatos de glicol, tales como dimetacrilato de etilen
20. glicol; y éteres de polivinilo de alcoholes polihídricos, ta
les como divinoxietano y trivinoxipropano. - - - - -

La relación de monómero de cloruro de vinilbencilo
con respecto a monómero reticulante puede variar según el
uso al que está destinado el copolímero y según la naturale-
za del reticulante, aunque en general el reticulante puede
25. hallarse presente en la mezcla monomérica en una cantidad
que proporcione de 0,1 a 30% de unidades reticulantes en el



polímero macrorreticular final. Preferentemente, se halla presente en una cantidad de 1 a 10% y, más preferentemente, en una cantidad de 5 a 8%. Desde luego, puede utilizarse una mezcla de reticulantes. La siguiente Tabla II ilustra los efectos de los sistemas reticulantes alternativos y de sus cantidades sobre la CIA. Las resinas de la Tabla II son resinas de intercambio aniónico de base fuerte típicas, que difieren sólo en el reticulante. - - - - -

Tabla II

10.	<u>Resina nº</u>	<u>CIA (meq/g)</u>	<u>DVB, %^{II}</u>	<u>TMPTMA^{III}</u>
	5	4,52	1,5	2
	6	4,10	2	12
	7	4,02	3	6

15. ^{II} Divinilbenceno de actividad 79,2% - resto principalmente etilvinilbenceno.

^{III} TMPTMA es trimetacrilato de trimetilolpropano.

20. Como se ha mencionado anteriormente, son adecuados varios precipitantes o extensores de fase en la práctica de la invención. Se ensayaron el isooctano (IO) y el 2-etilhexanol (2-EH) y los resultados se indican en las siguientes Tablas III y IV. Las resinas 12-15 se convirtieron en resinas de base débil por aminólisis con dietilamina y son del tipo ilustrado en el Ejemplo II. Las resinas 7-11 son resinas de base fuerte que contienen 6% de DVB, del tipo ilustrado en el Ejemplo I. - - - - -

25.



Tabla III

<u>Resina</u>	<u>% IO [☼]</u>	<u>Porosidad (Vol. %)</u>	<u>CIA (meq/g)</u>	<u>% Sólidos</u>
7	20	—	4,43	43,0
8	25	32,6	4,34	35,5
5. 9	30	46,4	—	—
10	50	65,0	—	—
11	55	69,0	—	—

Tabla IV

<u>Resina</u>	<u>2-EH. % [☼]</u>	<u>Porosidad (Vol. %)</u>	<u>CIA (meq/g)</u>	<u>% Sólidos</u>	<u>Porosidad del Pro ducto (Vol. %)</u>
10. 12	25	2,6	4,63	54,1	—
13	30	2,5	5,09	53,5	—
14	35	27,5	4,90	54,4	24,9
15	40	48,8	4,78	35,3	48,9

15. [☼] Los porcentajes de precipitante se basan en el peso total de la mezcla monomérica.

20. Si bien los copolímeros preparados según la invención pueden hacerse reaccionar adicionalmente para que encuentren utilidad en una amplia variedad de campos, como se ha mencionado anteriormente, los polímeros son particularmente adecuados para ser aminados a fin de formar resinas de intercambio aniónico. — — — — —

25. Puede emplearse una amplia variedad de aminas en la reacción de aminación. Así, pueden emplearse alquilaminas o arilaminas primarias, secundarias y terciarias. Las polial



45

5. quilenpoliaminas incluyen etilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, tetrastilempentamina, dimetilamina, trimetilamina, propilendiamina y similares. Pueden también utilizarse con éxito aminoalcoholes tales como dimetilaminoetanol. - - - - -

10. Una realización preferida de un procedimiento de esta invención para formar una resina de intercambio aniónico emplea una trialquilamina como agente de aminación, produciendo así intercambiadores aniónicos de base fuerte, amonocuaternarios. El radical alquilo no contiene en general más de 4 átomos de carbono, siendo la trimetilamina la amina preferida. - - - - -

15. Se darán ahora realizaciones preferidas de la invención, sólo con el fin de ilustrarla, en los siguientes Ejemplos en que todos los porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. El Ensayo Comparativo A ilustra un proceso conocido de preparación de una resina típica CME cuyo tipo corresponde a una resina preparada según el Ejemplo I. - - - - -

20. Ejemplo I

Preparación de una Resina Macrorreticular de Base Fuerte y de Tipo I

25. Se disponen 680 gramos de agua en un matraz. A la fase acuosa agitada se le añaden 4,4 g de gelatina disueltos en 50 ml de agua, 6,4 g de poli(cloruro de dialildime-



tilamónio) como dispersante, 8,3 g de ácido bórico y 10,0 g de hidróxido sódico al 50%. La disolución resultante se agita durante 30 minutos. - - - - -

5. A la fase acuosa se le añade una disolución de 475 g de cloruro de vinilbencilo, 39,0 g de divinilbenceno (activo al 79,2%), 276,7 g de metilisobutilcarbinol y 5,1 g de peróxido de benzoilo. La mezcla resultante se calienta con agitación a 80°C y se mantiene a esta temperatura durante 10 horas. El disolvente inerte se elimina por destilación al vapor y los gránulos copoliméricos resultantes se secan en una estufa de vapor. - - - - -

15. Se disponen 82,5 g de gránulos y 400 g de agua en un matras y se agitan durante 30 minutos. A la suspensión resultante se le añaden 34 g de trimetilamina anhidra y la mezcla se agita durante 4 horas a 60°C. La temperatura se aumenta lentamente hasta 100°C para eliminar el exceso de amina. La mezcla resultante se enfría y los gránulos se lavan y se embotellan. La resina de base fuerte resultante tiene una capacidad de intercambio aniónico de 4,36 meq/g, con un contenido de sólidos del 34% y una porosidad de 0,4 cc/cc. - -

Ejemplo II

Preparación de una Resina Macrorreticular de Base Débil

25. Se disponen 680 gramos de agua en un matraz. A la fase acuosa agitada se le añaden 5,8 g de poli(cloruro de dialildimetilamónio), 4,0 g de gelatina, 9,4 g de ácido bóri



co y 9,2 g de hidróxido sódico al 50%. La disolución resultante se agita y se añade al matraz la fase monomérica, compuesta por 410 g de cloruro de vinilbenceno, 40 g de divinilbenceno (activo al 79,2%), 264 g de metilisobutilcarbionol y 6,4 g de peróxido de benzoilo. La mezcla resultante se calienta a 80°C durante 10 horas y el disolvente inerte se elimina por destilación al vapor. Los gránulos resultantes se lavan con agua y se secan en una estufa de vapor durante la noche. - - - - -

10. Se suspenden 400 gramos del copolímero anterior en 390 ml de agua y 360 g de hidróxido sódico al 50%. A esta mezcla se le añaden 610 ml de dimetilamina al 40%. La mezcla se calienta a 65°C y se mantiene a esta temperatura durante 4 horas. Al final de este período se elimina el exceso de amina por destilación y el producto se lava hasta la neutralidad y se embotella. La resina de base débil resultante tiene una capacidad de 5,28 meq/g y un contenido de sólidos de 42,8%. - - - - -

20. Si se desea, puede realizarse, a opción, la siguiente etapa adicional: A 136 g de la anterior resina de base débil en 195 g de agua se le añaden 18,1 g de peróxido de hidrógeno al 30% para convertir la resina a la forma de óxido de amina hasta un grado del 19,7%. La mezcla se agita a 50°C durante 4 horas y los gránulos se lavan con agua y se embotellan. - - - - -

25.

La resina de base débil resultante, en la forma de



15 ABM

óxido de amina, tiene una capacidad de 5,11 meq/g y un contenido de sólidos de 38,5%. La porosidad es 0,46 cc/cc de gránulos. - - - - -

Ensayo Comparativo A

5. Preparación de la Resina Comparativa A

A 750 g de agua se les añaden 4,4 g de gelatina disueltos en 50 ml de agua, 6,4 g de polivinilimidazolina como dispersante, 4,0 g de ácido bórico y 5,0 g de hidróxido sódico al 50%. La fase acuosa resultante se agita durante 30 minutos. - - - - -

10.

A la fase acuosa se le añade una disolución compuesta por 447 g de estireno, 35 g (activo al 55%) de DVB, 318 g de MIBC y 4,8 g de peróxido de benzoilo. La mezcla resultante se agita rápidamente a 80° durante 10 horas y el disolvente inerte se elimina por destilación al vapor. Los gránulos copoliméricos resultantes se secan en una estufa de vapor. - - - - -

15.

A 318 g del copolímero anterior se les añaden 1260 g de CME y 660 g de dicloruro de etileno. La mezcla resultante se agita a 35-40°C durante dos horas. La mezcla se enfría a 0-5°C y se le añaden 275 g de cloruro de aluminio durante un período de dos horas al tiempo que se mantiene la temperatura a menos de 25°C. La mezcla de reacción se calienta luego a 47-50°C durante un período de cuatro horas. - -

20.



15

5. La suspensión resultante de gránulos se enfría a 0-5°C y se dispone en 1500 ml de agua fría. La mezcla se escurre y lava cuatro veces con porciones de 1500 ml de agua. El último lavado no se elimina y se ajusta con una di- solución al 20% de carbonato sódico a pH 8. El producto re- sultante se escurre y se envasa. - - - - -

10. A un tercio de la anterior suspensión de interme- dio clorometilado se le añaden 290 g de trimetilamina (TMA) acuosa al 25% durante un período de 1-1,5 horas mientras se mantiene la temperatura a 10-15°C. Después de acabada la adición de amina, la mezcla se agita durante cuatro horas a 10-15°C. Se eliminan la amina y el disolvente en exceso por destilación al vapor y los gránulos se lavan con agua para dar el producto final. - - - - -

15. Dos campos de uso en los que se ensaya severamen- te la estabilidad física de una resina de intercambio ióni- co son los procesos de clarificación de condensados de cal- deras de vapor y de intercambio iónico continuo. Estos dos campos de aplicación tienen en común los caudales muy eleva- dos sufridos por las resinas, en servicio. El ensayo de la bomba de pistón es un ensayo acelerado desarrollado para me- dir la resistencia de una resina de intercambio iónico a la desintegración bajo estas condiciones de elevado caudal. -

Método de ensayo de la bomba de pistón

25. El ensayo se realiza en 200 ml de resina en colum



nas de una pulgada de diámetro (aprox., 25,4 mm) bajo presión constante (40 lbs/psi - aprox., 2,8 kg/cm²). La resina se somete a ciclos repetidos de tratamiento con H₂SO₄ 1,2 N y con NaOH 3,5 N con enjuagues con agua entre cada disolución. Las disoluciones de ácido y de base se hacen pasar hacia arriba a través del lecho de resina y los enjuagues con agua se hacen pasar hacia abajo. La secuencia de ciclos es controlada automáticamente por un programador y los caudales durante el agotamiento (ácido) y la regeneración (base) se miden cada cinco ciclos. El ensayo se detiene después de 50 ciclos, dado que, a este nivel, se ha desarrollado una buena correlación entre el comportamiento en la realidad y el comportamiento en el ensayo de la bomba de pistón. El cambio de caudal desde la lectura inicial a la de después de cincuenta ciclos es una excelente medida de la estabilidad física de la resina. Si se produce rotura se forman partículas de resina más pequeñas (finos) y, a presión constante, se observará un descenso del caudal. Inversamente, si la resina no experimenta rotura física, el tamaño de las partículas permanece substancialmente constante y por lo tanto permanece constante el caudal. - - - - -

Una segunda medida de la estabilidad de la resina en el ensayo de la bomba de pistón es el cambio del número de gránulos perfectos en la muestra de resina después de 50 ciclos. Las muestras representativas de resinas tomadas antes y después del ensayo se examinan macroscópicamente por lo que se refiere a la existencia de gránulos partidos. Des



de luego, cuanto más perfecto es el número de gránulos después del ensayo más estable es la resina. - - - - -

5. Las resinas macrorreticulares de intercambio anió
nico y de base fuerte preparadas a partir de cloruro de vi
nilbencilo según el Ejemplo I presentan una excelente esta
bilidad física en el ensayo de la bomba de pistón en compa
ración con las resinas preparadas de estireno clorometilado
según el Ensayo Comparativo A. Los resultados típicos obte
nidos para una resina CME y para una resina VBC se dan a
10. continuación. - - - - -

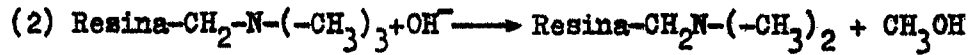
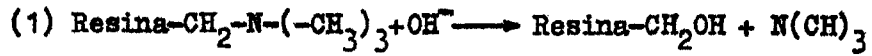
Resina	CIA meg/g	Caudal, litros/h		Cambio de caudal %	Gránulos perfectos	
		Inicial	Final		Antes	Después
VBC (Ej. 1)	4,36	100	100	0	99	99
15. CME (Ensayo Comp. A)	4,40	100	70	30	99	85

20. Los resultados de ensayo se obtuvieron sobre mues
tras de resina que se tamizaron al mismo tamaño exacto de
partículas; por ello la notoria mejora de comportamiento pre
sentada por la resina VBC puede atribuirse directamente a su
forma de preparación y no a la variación de la distribución
del tamaño de partículas. - - - - -

25. Las resinas cuaternarias de intercambio iónico pue
den hallarse algo más susceptibles de descomponerse, particu
larmente cuando son en la forma hidróxido. Esta inestabili
dad es agravada en alto grado por la mayor temperatura. Esta



reacción de descomposición sigue dos caminos: - - - - -



5. A fin de ensayar la resina de intercambio iónico preparada según la invención por lo que se refiere a la estabilidad térmica, se someten al siguiente ensayo resinas de cloruro de vinilbencilo de intercambio aniónico y de base fuerte del tipo descrito en el Ejemplo I y una resina cloro metilada correspondiente como se ha descrito en el Ensayo Comparativo A. - - - - -

10.

La resina, tal como se recibe, se convierte completamente en la forma hidróxido, utilizando aproximadamente 1000 ml de NaOH 1 N para 15 ml de resina. La resina se enjuaga con agua D.I. y se coloca en un recipiente apropiado que contiene un exceso de agua D.I. (por lo menos una relación de 20 a 1 de agua respecto a resina) y el recipiente se coloca en una estufa a una temperatura apropiada. Periódicamente se saca la muestra, convertida completamente en la forma HCl, y se valora por lo que se refiere al contenido de sólidos y a la capacidad real de base fuerte. Después de ello, la resina se reconvierte a la forma hidróxido utilizando HCl 1 N a lo que sigue NaOH 1 N y se recoloca en el mismo ambiente de temperatura. Se realizan varias comprobaciones de muestreo a todas las temperaturas para confirmar que las resinas están completamente en la forma hidróxido durante los períodos de ensayo. Los resultados indican que

15.

20.

25.

menos regenerante (cáustico) para lograr una capacidad columnar deseada cuando emplea resinas VBC que cuando utiliza las resinas CHE, reduciendo por ello en gran manera sus costes totales de regenerante. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

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

10. 1.- Perfeccionamientos en los procedimientos relativos a polímeros, particularmente polímeros reticulados y macrorreticulares de cloruro de vinilbencilo, caracterizados por copolimerizar una mezcla de monómero de cloruro de vinilbencilo y de monómero reticulante bajo condiciones tales que se forme o pueda formarse subsiguientemente un producto polimérico macrorreticular. - - - - -

20. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la mezcla de monómeros contiene una cantidad tal de monómero reticulante que se proporciona de 0,1 a 30% en peso de unidades de reticulantes en el polímero macrorreticular final. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el procedimiento se realiza en suspensión.

- 4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque la mezcla de monómeros contiene de 4 a 8% en peso del monómero total en la mezcla de monómero reticulante. - - - - -
5. 5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el monómero reticulante comprende trimetacrilato de trimetilolpropano y/o divinilbenceno. - - - - -
10. 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque el procedimiento se realiza en presencia de un precipitante para provocar la separación de fases del producto polimérico. - - - - -
- 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el precipitante es metilisobutilcarbinol. - -
15. 8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque el procedimiento incluye la etapa adicional de hacer reaccionar el polímero macrorreticular para impartir al mismo grupos funcionales de intercambio iónico. - - - - -
20. 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el polímero macrorreticular se amina para formar una resina de intercambio aniónico. - - - - -

10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados porque el polímero macrorreticular se amina para formar una resina de intercambio aniónico de base fuerte. - -

5.

11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el polímero macrorreticular se amina para formar una resina de intercambio aniónico de base débil. - - -

12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el polímero macrorreticular se hace reaccionar con trimetilamina. - - - - -

10.

13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 11, caracterizados porque el polímero macrorreticular se hace reaccionar con dimetilamina. - - - - -

15.

14.- Perfeccionamientos en los procedimientos del tipo definido en la reivindicación 1, caracterizados porque comprenden poner en contacto un líquido a tratar con una resina de intercambio iónico obtenida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contiene grupos funcionales de intercambio iónico, en particular grupos amina o amonio cuaternario.

20.

15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 14, caracterizados porque la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio aniónico de base fuerte. - - - - -

16.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS RELATIVOS A POLIMEROS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y escenografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 15 ABR. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell