

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO

467.201

FECHA DE PRESENTACION

7 FEB. 1978

A1

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

60 PRIORIDADES: 31 NUMERO 766.120 865.273	32 FECHA 7 Febrero 1977 28 Diciembre 1977	33 PAIS U.S.A. "
--	---	------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08J; C08F; B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de preparar gránulos copoliméricos"

71 SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

Mark Jerome Dales

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suffol

U.S. Serial 766.120 and another - Case 77-6-SPA & 77-6A-SPA
EX-GB-II

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento de preparar gránulos copoliméricos", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 766.120 y 865.273 de fechas 7 Febrero 1977 y 28 Diciembre 1977, respectivamente. - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de gránulos de polímeros, útiles como gránulos de polímeros para intercambio iónico que tienen características físicas mejoradas. - - - - -

5.

Son bien conocidas las técnicas de preparación de copolímeros de vinilo reticulados en forma de gránulos (como precursores de resinas de intercambio iónico) por medio de la polimerización, catalizada con radicales libres, de

- la mezcla de monómeros en dispersión acuosa. La expresión "copolímero de vinilo reticulado" y las expresiones similares se utilizan en la presente, por razones de brevedad, para designar copolímeros que tienen una proporción principal, es decir de 50 hasta 99,5 moles por ciento y normalmente de 80 a 99 por ciento, de monómero monoetilénicamente insaturado, preferentemente monómero aromático monoetilénicamente insaturado, por ejemplo estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno, etilvinilbenceno, vinilclorobenceno y cloroetilbenceno, y una proporción menor, por ejemplo de 0,5 a 50 moles por ciento y preferentemente de 1 a 20%, de monómero polietilénicamente insaturado que tiene por lo menos dos grupos activos etilénicamente insaturados polimerizables con el mencionado monómero monoinsaturado para formar copolímero reticulado, insoluble e infusible, por ejemplo divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilclorobenceno, ftalato de dialilo, divinilpiridina, diviniltolueno, divinilnaftaleno, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diviniléter de dietilenglicol, bisfenol-A-dimetacrilato, tetra- y trimetacrilatos de pentaeritritol, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, diviniloctona, sulfuro de divinilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbailato de trialilo, aconitato de trialilo, ci

- trato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendi-
acrilamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendi-
acrilamida, trivinilnafteno, polivinilantracenos y los polialil- y
5. polivinilésteres de glicol, glicerol, pentaeritritol, resor-
cinol y los derivados monotfo y ditfo de los glicoles. El
copolímero puede tener también incorporado hasta unos 5 me-
les por ciento de unidades polimerizadas de monómero de vi-
nilo no aromático etilénicamente insaturado, de un tipo que
no afecte la naturaleza básica de la matriz de resina, por
10. ejemplo acrilonitrilo, acrilato de metilo y butadieno. - -

- Las condiciones convencionales de polimerización
utilizadas conducen a copolímeros de vinilo reticulados
que, cuando se convierten en resinas de intercambio ióni-
co por fijación en los mismos de grupos funcionales, tienen
15. ciertas deficiencias de trabajo que se originan de las de-
bilidades físicas. - - - - -

- La presente invención puede utilizarse para propor-
cionar resinas de intercambio iónico en las que los gránu-
los de polímero tienen alta resistencia mecánica y alta re-
20. sistencia a las presiones de hinchado que se producen den-
tro de un gránulo durante el "ciclado", es decir la repeti-
ción del ciclo ácido/base (choque osmótico). Se manifiesta
una mayor resistencia mecánica de los gránulos en cuanto a
resistencia mejorada a la ruptura física como resultado de
25. las fuerzas externas, tales como el peso del lecho en co-
lumna de resina, los altos caudales de fluido y el contra-
lavado. Así, las resinas de intercambio iónico físicamente

resistentes preparadas según esta invención son especialmen-
te útiles en el tratamiento de corrientes de fluidos con al-
tos caudales, por ejemplo en aplicaciones de clarificación
de condensados en que las resinas de menor calidad son pro-
pensas a la ruptura mecánica y a cortos tiempos de vida. - -

5.
Es la práctica habitual no incluir oxígeno durante
la preparación del polímero de vinilo reticulado utilizado
como copolímero de matriz de base para resinas de intercam-
bio iónico, dado que el oxígeno presenta peligros para la
seguridad y ha sido considerado en general como perjudicial
10. respecto a las propiedades del polímero obtenido por polime-
rización con radicales libres. - - - - -

Según esta invención, el monómero de vinilo, que
es el monómero reticulante, y los otros monómeros opciona-
les se polimerizan en una dispersión acuosa en presencia de
un iniciador de radicales libres y (1) en contacto con un
15. gas que contiene oxígeno o (2) utilizando una mezcla mono-
mérica preoxigenada o (3) tanto según (1) como según (2),
preferentemente a una temperatura de reacción de 30 a 95°C
y, más preferentemente, de 50 a 70°C. Así, a fin de mejorar
la absorción del oxígeno por parte de la mezcla de monóme-
ros, se prefiere en general emplear temperaturas de polime-
rización algo inferiores, por ejemplo inferiores en de 5 a
20. 25°C, a las normalmente utilizadas en los procesos de poli-
25. merización en suspensión para la preparación de productos
similares. Según ello, el iniciador de radicales libres uti-

- lizado según esta invención es preferentemente un iniciador adecuado para catalizar la polimerización a tales temperaturas, por ejemplo iniciadores tales como peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peroxidicarbonato de di-(sec-butilo), peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dibencilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, azobis(isobutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), peroxipivalato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzofilo, peroctato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo. La cantidad de iniciador empleado es normalmente de 0,1 a 2 por ciento, basado en el peso de monómeros, y preferentemente de 0,3 a 1%. Puede ser también ventajoso, cuando se utilizan catalizadores que son activos a temperaturas relativamente bajas, tales como de 30 a 60°C, emplear un segundo catalizador, denominado "cazador", que es activo a temperaturas superiores a fin de lograr rendimientos superiores de polímero de vinilo reticulado, por ejemplo de unos 0,05 a 0,1%, basado en el peso de monómeros, de iniciadores tales como peróxido de benzofilo, peroctato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de esta invención implica asegurar que el oxígeno es absorbido por la mezcla de monómeros por lo menos hasta que la polimerización alcanza el punto de gelificación, es decir el punto en el que se forma una red polimérica infinita (véase por ejemplo Fundamental Principles of Polymerization,

25.

- de G.F. D'Allelio, John Wiley & Sons, Inc., 1952, página 93). Pueden utilizarse procesos conocidos de trabajo con reaccionantes gaseosos en sistemas de polimerización, para incorporar el oxígeno en la mezcla monomérica. Por ejemplo, el espacio de encima del medio de reacción puede ser purgado con una mezcla gaseosa de oxígeno-nitrógeno (antes de la iniciación de la reacción por elevación de la temperatura) y entonces puede hacerse pasar un barrido gaseoso de una mezcla apropiada de O_2-N_2 a través del espacio de encima durante el período de reacción. La mezcla gaseosa puede contener tanto como 20% en volumen de oxígeno; sin embargo, para tener la seguridad de evitar condiciones propensas a las explosiones, pueden ser necesarios niveles inferiores según la gama explosiva de las mezclas del monómero o monómeros específicos de vinilo con el oxígeno en la fase vapor, por ejemplo inferiores a 9% en volumen de oxígeno en el caso de mezcla de estireno y divinilbenceno. Dado que la absorción de oxígeno por parte de las gotas de monómero depende no sólo de la temperatura y de la presión parcial del oxígeno en el gas del espacio de encima, sino también del área del medio de reacción expuesta al espacio de encima, la configuración del reactor determinará si es ventajoso trabajar a presión atmosférica o a mayor presión, por ejemplo hasta cinco o más atmósferas, puesto que la mayor presión provoca mayor absorción de oxígeno. Un método alternativo de introducir oxígeno en la mezcla monomérica es distribuir la mezcla gaseosa hacia el interior de la mezcla monomérica antes y/o durante la polimerización. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- El medio acuoso en el que se realiza la polimerización en forma de dispersión contendrá usualmente pequeñas cantidades de los aditivos convencionales de suspensión, esto es dispersantes, tales como goma de xantano (polisacárido biosintético), poli(cloruro de dialildimetilamonio), ácido poliacrílico (y sales), poliacrilamida, silicato magnésico y poli(estireno-anhídrido maleico) hidrolizado; coloides protectores, tales como carboximetilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, metilcelulosa, alcohol polivinílico, gelatina y alginatos; tampones, tales como sales fosfato y borato; y compuestos químicos de control del pH, tales como hidróxido sódico y carbonato sódico. - - - - -
- 5.
- 10.

- Los copolímeros reticulados de alto peso molecular pueden recuperarse del reactor como gránulos duros y discretos de un tamaño de partícula de 0,02 a 2 mm, siendo el tamaño medio de partícula, usualmente de 0,2 a 1 mm. Estos copolímeros pueden convertirse en resinas de intercambio iónico por funcionalización según procesos conocidos, tales como con grupos funcionales que incluyen sulfonamida, trialquilamino, tetraalquilamonio, carboxilo, carboxilato, sulfónico, sulfonato, hidroxialquilamonio, iminodiacetato, óxido de aminas, fosfonato y otros grupos conocidos en la técnica. Las reacciones de funcionalización que pueden realizarse en los copolímeros aromáticos de vinilo para producir resinas de intercambio iónico se ejemplifican por medio de la sulfenación con ácido sulfúrico concentrado, la clorosulfonación con ácido clorosulfónico seguida por aminación, la reacc
- 15.
- 20.
- 25.

- ción con cloruro de sulfurilo o cloruro de tionilo seguida por aminación y la clorometilación seguida por aminación. Las resinas de intercambio iónico pueden además caracterizarse según los siguientes tipos: catiónicas de ácido fuerte, es decir que contienen las agrupaciones sulfónico (-SO₃H) o sulfonato (-SO₃M, en que M es usualmente un ion de metal alcalino); catiónicas de ácido débil, es decir que contienen las agrupaciones carboxilo (-CO₂H) o carboxilato (-CO₂M, en que M es usualmente un ion de metal alcalino); aniónicas de base fuerte, es decir que contienen la agrupación amonio tetraalquílico -NR₃X, en que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo y X es usualmente cloruro de hidróxido; y aniónicas de base débil, es decir que contienen un grupo trialquilamino -NR₂ en que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

Las propiedades de los copolímeros producidos por medio de esta invención pueden verse en sus características bajo análisis térmico y hinchamiento con disolventes y cuando se convierten en resinas de intercambio iónico por medio de la fijación de dichos grupos funcionales. La mejor resistencia física de estas últimas resinas resulta evidente de su resistencia al aplastamiento que se mide convenientemente con el instrumento Chatillon, así como por inspección visual antes y después del uso en aplicaciones de intercambio iónico. Por ejemplo, las resinas del tipo estireno fuertemente ácidas presentan frecuentemente valores Chatillon de 900 a 5.000 g fuerza por gránulo, preferentemente de 1.200

20.

25.

- a 5.000, en contraposición con las resinas derivadas de copolímeros preparados por métodos convencionales de polimerización que tienen usualmente valores Chatillon de 50 a 550 g/gránulo. De manera similar, pueden prepararse resinas del tipo estireno aniónicas según la invención que presenten valores Chatillon de 500 a 2.500 y particularmente de 600 a 2.500 y, más particularmente, de 900 a 1.500, en contraposición con las resinas derivadas de los copolímeros preparados por medio de los métodos de la técnica anterior que tienen típicamente valores Chatillon de 25 a 400. - -
- 5.
- 10.

- Las resinas de intercambio iónico en gel preparadas según la invención, particularmente las resinas comerciales más comunes producidas a partir de copolímeros aromáticos, pueden distinguirse fácilmente de las resinas preparadas según la técnica anterior por uno o más de varios parámetros físicos, incluyendo (1) el conteo de gránulos perfectos (muy pocos gránulos agrietados y fragmentados), (2) friabilidad de la resina (ensayo de Chatillon), (3) resistencia a la fractura con los ciclos repetidos de agotamiento/regeneración (ensayo de microciclado) y (4) espectros de birrefringencia de los gránulos. Posteriormente se dan métodos y observaciones de ensayo de estas características distintivas. - - - - -
- 15.
- 20.

- En algunos casos, las resinas de la técnica anterior han presentado alta estabilidad física según uno o más de los ensayos (1) o (3) anteriores, pero no han logrado
- 25.

- do sobresalir en los tres criterios a la vez. En las resinas catiónicas, aproximadamente del 75% al 90% de las resinas utilizadas comercialmente tienen niveles intermedios de reticulante, esto es de unos 4 a 12% en peso y usualmente de 7 a 10% de reticulante (preferentemente divinilbenceno, DVB).
5. Las resinas aniónicas más comunes, desde el punto de vista comercial, son las que contienen niveles relativamente bajos de reticulante, esto es de unos 1 a 10% en peso y usualmente de 2 a 5% de reticulante. Los productos preparados según la invención, que tienen las características físicas descritas, pueden prepararse con todos los niveles de reticulante, aunque se ilustran aquí los tipos más comunes. Las diferencias entre los espectros de birrefringencia de las nuevas resinas reveladas aquí y de resinas similares de la técnica anterior pueden ser menos pronunciadas a niveles menores de reticulante, donde el esfuerzo residual interno de las resinas es un factor menos importante. No obstante, puede determinarse la mejora cuando se comparan las nuevas resinas con las resinas del mismo tipo (y contenido de reticulante) de la técnica anterior, ya sea en estado relajado ya sea tensado artificialmente (por ejemplo en disolventes hinchantes).
- 10.
- 15.
- 20.
-

CONTAJE DE GRANULOS PERFECTOS

- El conteaje de gránulos perfectos se determina microscópicamente después de funcionalización del copolímero por ejemplo por sulfonación o clorometilación y aminación
- 25.

- del copolímero. Son gránulos perfectos los que no contienen defectos visibles, esto es gránulos que son perfectamente esféricos sin grietas, fragmentos, picados o defectos superficiales. Los productos preparados según la invención contienen por lo menos 90% o más de gránulos perfectos, típicamente de 93 a 99% de gránulos perfectos, determinado por observación y conteo visuales. Las resinas de la técnica anterior contienen típicamente de unos 40 a 99% de gránulos perfectos. Sin embargo, muchos tipos de resinas comerciales tienen típicamente conteos de gránulos perfectos de sólo 40 a 50% (véase por ejemplo la Figura II C y D descrita posteriormente).
- 5.
- 10.

ENSAYO DE CICLADO ACIDO/BASE (MICROCICLADO)

- El microciclado está previsto para simular, en una escala de tiempo acelerado, las condiciones bajo las cuales se utilizará la resina. Estos estudios se realizan en un período de unos pocos días en vez de meses o años, siendo estos últimos típicos de las condiciones de utilización real. Los ciclos repetidos de agotamiento-regeneración se realizan en la resina a intervalos predeterminados en un aparato totalmente automatizado.
- 15.
- 20.

- La resina a ensayar se tamiza hasta un tamaño de selección de malla US -20 + 30 y se examina bajo microscopio por lo que se refiere al aspecto antes del microciclado; se observan cuatro campos diferentes de visión de monocapa de gránulos y se registra el resultado medio para cada
- 25.

una de las condiciones siguientes: - - - - -

- (a) % de gránulos perfectos,
- (b) % de gránulos agrietados,
- (c) % de gránulos fragmentados/rotos.

5. Se coloca una pequeña porción de la resina tamizada (0,5 ml) en un tubo de filtro de vidrio sinterizado, de modo que se forme en el tubo una monocapa de gránulos. Esta pequeña cantidad de gránulos de resina asegura un buen contacto entre la disolución y la resina y la conversión total de la resina durante cada etapa. Las disoluciones utilizadas para el agotado y la regeneración se han constituido previamente y se almacenan en depósitos de 50 litros. Las disoluciones utilizadas para las resinas aniónicas y catiónicas se describen a continuación: - - - - -

19. Tipo de resina	Disolución de agotado	Disolución de regeneración
Aniónico	H ₂ SO ₄ 0,25 N	NaOH 1,0 N
Catiónico	NaOH 0,5 N	HCl 1,0 N

20. Durante un experimento típico, se añaden gota a gota aproximadamente 200 ml de disolución de agotado a la muestra de resina en 10 minutos, a lo que sigue la eliminación del agotante en exceso por medio de un vacío suave, el enjuague con agua desionizada seguido por un vacío suave y la adición gota a gota de disolución regenerante en 10 minutos, seguida por la eliminación del regenerante en exce-

so, mediante vacío suave y enjuague con agua; la realización de este proceso representa un ciclo de agotado-regeneración y tarda aproximadamente 30 minutos. La automatización completa permite que se realicen 100 ciclos en unas 48 horas. Acabados los 100 ciclos, la resina se recupera y se inspecciona microscópicamente por lo que se refiere a su aspecto. La reducción en % de contenido de gránulos perfectos se registra como pérdida. - - - - -

Los productos preparados según la invención pueden presentar en general una reducción del contaje de gránulos perfectos inferior a 30%, normalmente no superior del 15% después de 100 ciclos, por medio del ensayo de microciclado. Las resinas catiónicas presentan en general menor reducción de gránulos perfectos, no superior al 10%, y usualmente como máximo el 5%. Las resinas aniónicas pueden presentar reducciones de hasta el 30%, normalmente del 15% como máximo. A título de comparación, se sabe que las resinas catiónicas de la técnica anterior presentan reducciones de 15 a 80% y más típicamente de 30 a 50%. Muchas de las resinas aniónicas de la técnica anterior presentan reducciones de gránulos perfectos de 15 a 80% después de 100 ciclos, siendo lo más típico de 15 a 50%. - - - - -

ENSAYO CHATILLON POR LO QUE SE REFIERE A
FIABILIDAD DE LAS RESINAS

El nombre del ensayo Chatillon procede de un aparato fabricado por John Chatillon & Sons, New York, N.Y. y

destinado a medir la friabilidad de las resinas. El instrumento (modelo LICK, tamaño DPP-2,5 kg) mide la fuerza (gramos) requerida para triturar o fracturar un gránulo de resina cuando está colocado entre dos placas paralelas. Las placas se acercan gradualmente entre sí a una velocidad uniforme hasta que se alcanza el "punto de ruptura". El objetivo de este ensayo es simular las fuerzas de fricción y de presión ejercidas sobre los gránulos individuales de resina bajo las condiciones reales de uso. - - - - -

5. Las normas para realizar el ensayo incluyen convertir la resina en la forma apropiada (forma hidrógeno o sodio para las resinas catiónicas ensayadas aquí y forma cloruro para las resinas aniónicas ensayadas aquí) por procesos normales bien conocidos. La resina convertida se tamiza a un tamaño de selección de malla US de -20 +30 y luego se deja hidratar totalmente en agua desionizada durante por lo menos 15 minutos antes del ensayo. El ensayo real se realiza en un solo gránulo de resina (recubierto por una pequeña gota de agua) en el instrumento Chatillon utilizando la velocidad práctica inferior de descenso de la placa aplastadora. Las fuerzas individuales de fragmentación son registradas por el instrumento en gramos por gránulo y los resultados se presentan como media (mínimo de 20 gránulos y típicamente 30 gránulos), desviación standard, intervalo de confianza del 95% y porcentaje de gránulos que cumplen una norma mínima de friabilidad. - - - - -

ENSAYO DE BIRREFRINGENCIA

- Un ensayo analítico que ayuda a identificar las resinas en gel preparadas según la presente invención y que las distingue en general de las resinas correspondientes de la técnica anterior es el ensayo de birrefringencia. La técnica para obtener espectros de birrefringencia implica el uso de un microscopio óptico (por ejemplo el fotomicroscopio Carl Zeiss) utilizado para una iluminación de campo brillante con baja ampliación (por ejemplo 34X). Se introducen lentes polarizadas encima y debajo de la etapa del microscopio y orientadas perpendicularmente entre sí. Se monta un trozo de cristal deslustrado en la etapa para proporcionar una iluminación difusa de las muestras. Aproximadamente de 30 a 50 gramos de la resina de muestra a analizar se colocan entonces en la concavidad de una platina de microscopio de plato profundo. La concavidad se llena de agua y entonces se cubre con un gran subobjeto. La platina así preparada se coloca en el vidrio deslustrado montado en la etapa, se ajusta el foco para optimizar la definición del borde exterior de los gránulos y se realiza una fotomicrografía para ilustrar el espectro de birrefringencia. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las observaciones de un gran número de espectros de birrefringencia de muestras de resina de intercambio iónico producidas por medio de la invención y su comparación con los espectros de las resinas comerciales actuales ha demostrado la existencia de claras distinciones entre los es
- 25.

- pectros. Tanto las resinas catiónicas como las aniónicas son distinguibles de las resinas correspondientes de la técnica exterior, pero según bases algo diferentes y por ello se describirán por separado las resinas catiónicas y las resinas aniónicas. - - - - -
- 5.

RESINAS CATIONICAS

- El uso de espectros de esfuerzos de birrefringencia para identificar los esfuerzos en las resinas catiónicas no es nuevo en la técnica del intercambio iónico (véase por ejemplo Wheaton R.W. et al., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 44, No. 8 Agosto 1952, páginas 1796-1800). Los inventores de la presente han identificado ahora además cierto número de espectros característicos y empíricamente correlacionados con las propiedades físicas de la resina incluyendo el esfuerzo residual interno de los gránulos, de modo que se obtuviera una identificación cualitativa del origen y propiedades de las resinas. Se ha hallado que los esfuerzos internos elevados en los gránulos de resinas corresponden directamente a baja estabilidad física. Las resinas catiónicas de bajos esfuerzos preparadas según esta invención se ilustran en general por medio de los espectros A-D en la Figura I de los planos anexos, mientras que algunas de las resinas más ampliamente utilizadas hoy día y adquiribles de varios fabricantes se ilustran por medio de los espectros A-D en la Figura II de los planos anexos. Las fotografías que ilustran los espectros de birrefringencia
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

se realizaron substancialmente con la misma exposición de la película y con la misma iluminación de las muestras. - -

De manera general, los espectros que ilustran los productos altamente esforzados (y por ello los más susceptibles de fracturarse o de romperse) pueden identificarse por el brillo y por la definición del espectro así como por el tipo de espectro. Con referencia a los planos, los gránulos más fuertemente esforzados se hallan en la Figura II que ilustra espectros de gránulos individuales en general más definidos y más brillantes. Es importante considerar que esta y otras observaciones de la presente se realizan sobre el aspecto general de una muestra debido a las diferencias entre los gránulos individuales de cada carga o muestra. Además, se presume que algunas de las muestras comerciales observadas pueden estar compuestas por complejos o mezclas físicas de materiales producidos bajo diferentes condiciones y por ello los espectros pueden ilustrar la sensibilidad de la calidad del producto a las variaciones en el proceso de preparación. - - - - -

En los espectros de birrefringencia de esfuerzos de resinas se observa típicamente una cruz de Malta o alguna variante de la misma que indica una orientación simétrica esféricamente de los esfuerzos. Cualquier aplicación de esfuerzo físico sobre un gránulo de resina de intercambio iónico produce un espectro, típicamente una cruz de Malta. Este fenómeno puede observarse cuando se comprime un gránulo

lo relativamente no esforzado entre planos paralelos y cuando se provoca un esfuerzo por medio de presión osmótica, tal como cuando se hincha un gránulo en un disolvente. La anchura y la definición de los brazos de la cruz de Malta proporcionan una indicación cualitativa (a veces cuantitativa) del esfuerzo. Los brazos más definidos y más estrechos indican esfuerzos mayores, especialmente cuando están acompañados por zonas brillantes entre los brazos. - - - - -

10. Aplicando las anteriores consideraciones generales pueden distinguirse entre sí los espectros de birrefringencia de las Figuras I y II. Los puntos de resinas catiónicas menos esforzados ilustrados en la Figura I, correspondientes a resinas A-D en forma hidrógeno, tienen por lo menos uno de los tres espectros identificadores siguientes: - - -

15. (1) una cruz de Malta ancha encerrada por un anillo de extinción (oscuro) alrededor de la periferia del gránulo (espectro predominante en la Figura I A y B), - - - - -

20. (2) una cruz de Malta ancha encerrada por un anillo de extinción que está claramente dentro y separado de la periferia del gránulo (Figura I A, B y C, observado tal vez mejor en la mitad inferior de C), y -

25. (3) un espectro irregular, que parece a veces una cadena orientada aleatoriamente y que a veces puede reconocerse como una versión distorsionada del ante-

rior (2) (Figura I, espectros C y D, pero que se observan mejor en D). - - - - -

5. Cada uno de los espectros de la Figura I, A a C que contienen una cruz de Malta son relativamente apagados con brazos anchos y algo desenfocados que comprenden la cruz de Malta. Si bien el espectro de la Figura I D es menos distinto también está algo borroso con más espectros de esfuerzos aleatorios, que indican probablemente la orientación aleatoria de los esfuerzos. Todos los espectros de la Figura I son típicos de las resinas en gel catiónicas de la técnica anterior que se ilustran en la Figura II. Todas las resinas catiónicas de la Figura I se produjeron a partir de un esqueleto de copolímero de estireno/divinilbenceno (8%) utilizando el procedimiento de la invención como se describe en los Ejemplos que se dan posteriormente. El material de la Figura I C es un complejo de tres muestras preparadas en el laboratorio. Todas se sulfonaron para producir resinas fuertemente ácidas. - - - - -

10.

15.

20. Los espectros típicos de birrefringencia para las resinas en gel de la técnica anterior se ilustran en la Figura II A a D, espectros que tienen por lo menos uno de los tres criterios identificadores siguientes: - - - - -

(a) Un cuadrado superpuesto a una cruz de Malta (véase la Figura II A). - - - - -

25. (b) una cruz de Malta definida que tiene brazos estre-

chos y regiones brillantes entre los brazos, con o sin un anillo exterior de extinción (véase la Figura II C y algunos gránulos en B) y - - - - -

5. (c) un espectro irregular, que parece a veces una cruz distorsionada (o esvástica) y a veces un cuadrado superpuesto a una cruz que se parece a la anterior (a) (Figura II, D). - - - - -

10. El espectro de la Figura II B representa una muestra de una resina en gel de estireno/DVB de la técnica anterior y de una calidad relativamente alta, que contiene unos 8% de DVB en el esqueleto del copolímero (muestra del renglón normal de productos de los fabricantes). El espectro de la Figura II C representa una muestra de una resina en gel de estireno/DVB de la técnica anterior y de calidad relativamente mala, que contiene unos 8% de DVB y que presenta muchos defectos superficiales y poca estabilidad física, tanto por el ensayo, de microciclado como de Chatillon descritos aquí (muestra obtenida de un renglón de productos normales de los fabricantes). Otra resina mala de estireno/DVB que contiene defectos y burbujas superficiales y que tiene baja estabilidad física se ilustra en la Figura II D (producto comercial de los fabricantes). La muestra de la que se produjo el espectro de la Figura II A era una resina en gel de estireno/DVB al 8% de una calidad intermedia y de la técnica anterior (producto comercial normal de los fabricantes).
- 15.
- 20.
25. Todas las resinas ilustradas en la Figura II eran fuertemen

te ácidas y estaban en forma de ácido sulfónico. - - - - -

5. Si bien los gránulos individuales de un espectro dado en la Figura I pueden tener espectros aproximadamente iguales a los espectros de la Figura II, los productos se distinguen fácilmente en su conjunto. Por ejemplo, puede ver se una similitud entre algunos gránulos individuales de las Figura I A ó B y la Figura II B pero un número substancial de gránulos son distintos. Las resinas de la Figura I son muy superiores a las resinas de la Figura II (incluso a sus mejores muestras) en el ensayo de Chatillon, en el contaje de gránulos perfectos y en el ensayo de uso acelerado (ensayo de microciclado). - - - - -

15. En base a lo anterior y a otros estudios de los espectros de birrefringencia se presume, aunque los inventores no desean quedar ligados por esta teoría, que las diferencias de espectros entre las nuevas resinas preparadas según la invención y los de las resinas de la técnica anterior reflejan diferentes niveles de esfuerzos residuales dentro de los gránulos de resina. Aunque la invención no depende de ninguna de las teorías expresadas aquí, los espectros asociados con las nuevas resinas se consideran representativos de condiciones con bajos esfuerzos internos, mientras que se considera que los espectros asociados con las resinas de la Figura II A-D, reflejan niveles superiores de esfuerzos internos de las resinas. Dado que se considera que el esfuerzo responsable del espectro de birrefringencia es el esfuerzo

5. fuerza residual dentro del gránulo parece lógico que los mayores niveles de esfuerzos correspondan a la calidad física peor. Los espectros de birrefringencia ofrecen por ello un método cualitativo simple de identificación y de distinción de los productos preparados según esta invención. - - - - -

10. Los precursores copoliméricos para resinas catiónicas y aniónicas pueden también distinguirse de los copolímeros de la técnica anterior sobre la base de los análisis térmicos y de las características de hinchamiento en disolventes. Dado que estos copolímeros originan mejores resinas es evidente que los copolímeros son de mejor composición que los copolímeros de la técnica anterior. - - - - -

RESINAS ANIONICAS

15. Las resinas de intercambio aniónico producidas por medio de las técnicas mejoradas de copolimerización descritas aquí pueden también distinguirse de las resinas aniónicas de la técnica anterior por espectros de birrefringencia que se correlacionan con las mejores propiedades físicas. En general se ha descubierto que las resinas aniónicas se distinguen principalmente sobre la base de diferencias en la intensidad de los espectros de birrefringencia más que de diferencias en la forma o en la naturaleza de los mismos espectros. Por consiguiente, las condiciones experimentales deben normalizarse en lo que sea posible y debe utilizarse una muestra como referencia de intensidad, a fin de permitir la comparación directa de los espectros de birrefringencia.

20.

25.

5. cía de una vez a la siguiente. Normalmente, es preferible concentrar el microscopio en el borde exterior de los gránulos. Factores tales como la intensidad de la fuente de luz, las pérdidas por radiación en el microscopio, la posición de las lentes de condensación, la sensibilidad de la película y el tiempo de exposición influyen grandemente la intensidad total de la imagen registrada. Sin embargo, para un microscopio dado, todos estos factores se reproducen adecuadamente y, dada una muestra como referencia de intensidad, pueden ajustarse satisfactoriamente las condiciones de una vez a otra para permitir la comparación directa utilizando fotomicrografías. - - - - -

15. El microscopio y la óptica asociada para obtener espectros de birrefringencia de resinas aniónicas eran iguales que los utilizados para las resinas catiónicas. Sin embargo, el disolvente de hinchado en el que se examinaron las resinas aniónicas era etanol en vez del agua que se utilizó para las resinas catiónicas. Cada resina aniónica se secó al horno a 90-100°C durante unas 4 horas al vacío, se equilibró durante la noche bajo condiciones ambiente y luego se sumergió en etanol hasta que se logró el equilibrio de hinchado. Todos los espectros de birrefringencia de las resinas aniónicas presentadas se obtuvieron a partir de muestras en la forma cloruro que se habían hinchado en etanol durante por lo menos 7 días. - - - - -

Todas las resinas aniónicas, incluyendo las produ

- cidas por medio del nuevo procedimiento moderado con oxígeno descrito aquí, presentan espectros que pueden describirse cualitativamente como una amplia cruz de Malta que tiene poco o ningún anillo de extinción en la periferia del gránulo. Sin embargo, cuando se comparan con las resinas de la técnica anterior, las resinas preparadas según esta invención, hinchadas hasta el equilibrio en etanol, presentan espectros que son significativamente más intensos (más brillantes). Las diferencias de intensidad en el agua son más difíciles de caracterizar. - - - - -
- 5.
- 10.

- En los planos anexos, la Figura III A-C ilustra los espectros de birrefringencia de muestras diferentes de resinas de intercambio aniónico preparadas según esta invención, con una ampliación de 34X. La uniformidad de la intensidad y de la forma del espectro es típica de las resinas aniónicas preparadas según esta invención. La Figura III D ilustra una muestra compleja de la nueva resina (parte superior de la fotografía/brillante) junto con gránulos producidos por métodos de la técnica anterior (parte inferior de la fotografía/apagado) sin oxígeno en el procedimiento de copolimerización. La Figura IV A-D ilustra los espectros de birrefringencia de las resinas de intercambio aniónico de la técnica anterior producidas por cuatro fabricantes diferentes. Todas las fotomicrografías de las Figuras III y IV se hicieron con la misma exposición y bajo condiciones controladas, como se ha explicado anteriormente, para permitir la comparación de las intensidades de los espectros. Incluso los es
- 15.
- 20.
- 25.

pectros de baja intensidad de la Figura IV presentan en general cruces de Malta anchas, con pocos gránulos que presenten fuertes espectros de esfuerzo, característicos de las resinas catiónicas de la técnica anterior. - - - - -

5. La característica dominante de las resinas aniónicas no parece ser el esfuerzo interno residual en los gránulos de resina como en el caso de las resinas catiónicas. Sin embargo, la intensidad de los espectros de birrefringencia de la cruz de Malta ancha se correlaciona directamente y consistentemente con la estabilidad física de la resina, sirviendo los espectros más brillantes como caracterizaciones de birrefringencia de las resinas físicamente más estables. Si bien se ha presumido que la característica dominante de las resinas catiónicas era el esfuerzo interno de los gránulos, los inventores consideran que la mayor presión de hinchado que pertenece a las resinas aniónicas superiores es una prueba de una mayor componente elástica asociada con la red de gel reticulada que hace posible que la red absorba mejor los esfuerzos aplicados externamente sin formación de grietas o figuras. Los espectros más intensos de las nuevas resinas hinchadas hasta el equilibrio en etanol indican una más alta presión de hinchado en las nuevas resinas. - -
- 10.
- 15.
- 20.

25. Desde luego, se reconoce que puede ser difícil distinguir ciertas muestras elegidas que representan los extremos de intensidad de espectro para las resinas nuevas y las de la técnica anterior. Además, un gránulo dado de un espej

tro puede desviarse substancialmente del espectro general de una muestra de la técnica anterior. Sin embargo, basándose en los datos del número substancial de productos examinados, pueden resolverse las ambigüedades de determinación de la calidad de un producto particular por medio de análisis múltiples, preferentemente de diversos lotes del mismo producto. En algunos casos, tanto para las resinas catiónicas como para las aniónicas de la técnica anterior, los espectros generales que presentan amplias divergencias en espectros y/o intensidad son indicativos de la calidad del producto total más que de la presencia de gránulos de calidad buena y mala dentro de una sola muestra. Para ilustrarlo los espectros de birrefringencia de la Figura IV B y D deben interpretarse como característicos de un producto típico de la técnica anterior que correlaciona en general la inferior estabilidad física respecto a los productos de esta invención en vez de comprendiendo tanto gránulos buenos (alto brillo) como malos (baja intensidad). Los espectros brillantes de algunos pocos gránulos de estos ejemplos indican altos esfuerzos internos y deben excluirse de la comparación de los espectros. - - - - -

Se considera que la necesidad de realizar interpretaciones diferentes de los espectros de birrefringencia entre resinas catiónicas y aniónicas es consecuencia de las propiedades inherentemente diferentes entre las resinas catiónicas y aniónicas que se estudian, debido principalmente a factores de composición, tales como uniformidad de reticu

- lación y nivel o grado de reticulación primaria que conducen a diferencias en las contribuciones relativas de la presión de hinchado y de los esfuerzos residuales al nivel total de esfuerzo en las resinas catiónicas hinchadas en agua respecto a las resinas aniónicas hinchadas en etanol. La importancia de la elasticidad del esqueleto en las resinas aniónicas se ha fundamentado, por lo menos en parte, en análisis termomecánicos (TMA) por encima del punto de transición de vidrio del copolímero, en los que se ha detectado un punto de cedencia secundario para copolímeros catiónicos y también para aniónicos preparados por medio del nuevo método de copolimerización de la invención. Los esfuerzos residuales resultan ser substancialmente menos importantes en las resinas aniónicas, dado que los espectros de cruz de Walte ancha que tipifican ambas resinas, de la tecnología mejorada y las de la técnica anterior, no sugieren gránulos altamente esforzados. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Aunque puede decirse teóricamente que la elasticidad juega un papel importante en la estabilidad física tanto de las resinas catiónicas como de las aniónicas la estabilidad no se ha caracterizado independientemente con resinas catiónicas cuyas características determinantes principales de birrefringencia son las diferencias en los tipos de espectros. - - - - -
- 20.

25. Los estudios de la cinética del régimen de reacción han indicado alguna moderación del régimen de reacción del

5. reticulante (DVB) cuando se copolimeriza en presencia de oxígeno en comparación con los métodos convencionales, lo que conduce a la presunción de que la matriz del copolímero puede ser reticulada más homogéneamente por medio del método de la invención y que explica la mejor elasticidad de las resinas. - - - - -

10. Todas las resinas representadas en las Figuras III y IV contenían niveles bajos de reticulante, típicos de las resinas de intercambio aniónico del tipo estireno/divinilbenceno más ampliamente utilizadas, esto es de entre unos 2% y unos 5% de reticulante (DVB). - - - - -

15. En las resinas catiónicas (anteriores Figuras I y II) aproximadamente del 75 al 90% de las resinas utilizadas comercialmente tienen niveles intermedios de reticulante, esto es de 7 a 10% de reticulante (usualmente divinilbenceno, DVB). Las resinas aniónicas más comunes, desde un punto de vista comercial, son las que contienen niveles relativamente bajos de reticulante, esto es de unos 2 a 5% de reticulante. Los productos mejorados obtenidos según la invención resultan con todos los niveles de reticulante, aun
20. que son principalmente ilustrados aquí con las cantidades más comunes. Las diferencias entre las nuevas resinas catiónicas reveladas aquí y las resinas similares de la técnica anterior pueden ser menos pronunciadas a niveles menores de
25. reticulante en que el esfuerzo residual de la resina es un factor menos importante. La mejora puede sin embargo dete

minarse cuando se comparan las nuevas resinas con las resinas del mismo tipo (y contenido de reticulante) de la técnica anterior ya sea en estado relajado o en estado esforzado artificialmente (por ejemplo en disolventes hinchantes). - -

5. Los siguientes Ejemplos ilustran algunas realizaciones preferidas de la invención. - - - - -

Ejemplo I

Proceso de polimerización

10. El reactor de polimerización es un reactor de dos litros, tres cuellos y fondo redondo, provisto de un agitador de hélice con dos paletas, termómetro, condensador, camisa de calentamiento con controlador de temperatura y equipado para el barrido con una corriente de una mezcla de oxígeno y nitrógeno. La concentración del oxígeno en la corriente de gas se vigila por medio de técnicas cromatográficas gas-líquido (GLC), y la mezcla de monómeros se controla por medio de un analizador de oxígeno Beckman. - - - - -

20. Se introduce en el reactor una fase monomérica que contiene iniciador y el espacio de la parte superior se barre con una mezcla adecuada de gases (por ejemplo 2% en volumen de oxígeno en nitrógeno) hasta que se alcanza el equilibrio a 25°C. Entonces se introduce la fase acuosa y el agitador se ajusta a unas 210 rpm para producir pequeñas gotas de monómero en dispersión acuosa, mientras se mantiene

el barrido con gas. Sigue a continuación una carga representativa de materiales de reacción de polimerización dándose las cantidades en gramos: - - - - -

	Estireno	489,4
5.	Divinilbenceno (conc. 54,7%)	85,3
	Acrilato de metilo	8,8
	Iniciador "Percadox-16" [di(4-t-butilglicolhexil)peroxi- dicarbonato]	2,04
10.	Agua	510,3
	Dispersante "Padmac A" poli (cloruro de dialildimetil- amonio)	20,1
15.	Coloide protector "Pharmagel" (gelatina)	1,6
	Acido bórico	0,88
	Nitrato sódico	0,59
	Disolución de hidróxido sódico (conc. 50%) añadida hasta	
20.	pH 10-10,5	

El barrido con gas de oxígeno-nitrógeno se hace pasar a 140 cc/min durante la dispersión cuando se calienta de 25°C a 57°C en 45 minutos y luego se mantiene a 57 ± 2°C durante 7 horas. La carga se calienta entonces a 75°C durante un período de 30 minutos y se mantiene a 75°C durante una hora. Los gránulos de copolímero se lavan y se elimina el exceso de agua por filtración al vacío en un embudo Buchner. - - - - -

Sulfonación del copolímero

Una porción de los gránulos húmedos de polímero preparados como se ha indicado anteriormente (110 g) se añaden a 600 gramos de H_2SO_4 al 95% en un matraz de un litro provisto de agitador, condensador, embudo de goteo, termómetro, lavador con caústico y medios de calentamiento. Se añaden treinta gramos de dicloruro de etileno (agente de hinchado de los gránulos) y la suspensión se calienta de 30°C a 120°C en un período de 3 horas. Sigue un proceso de hidratación en el que se añade agua para remojar el producto. Los gránulos poliméricos se transfieren a una torre de contralavado y se contralavan para eliminar el ácido residual. El producto resinoso de intercambio iónico resultante se caracteriza por las siguientes propiedades: - - - - -

15.	Gránulos enteros	99%
	Gránulos agrietados	2%
	Gránulos fragmentados	1%
	Gránulos perfectos	97%
20.	Friabilidad: valor Chatillon, g/gránulo	2139
	Sólidos, forma H+	44.7%
	Sólidos, forma Na+	51.5%
25.	Capacidad catiónica de escisión de sales, meq./g en seco	5.21

Ejemplos 2 a 4 y Ensayos comparativos A y B

Se preparan otros copolímeros de estireno reticula

5. do como anteriormente con variaciones en la concentración de oxígeno en el espacio de la parte superior del reactor y luego se sulfonan como anteriormente para proporcionar resinas de intercambio iónico, cuyas propiedades se comparan con resinas sulfonadas comerciales preparadas de copolímeros preparados sin adición de oxígeno durante la polimerización. En la tabla 1, las resinas preparadas según esta invención se designan como A, B y C. - - - - -

TABLA 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Nivel de oxígeno %</u>	<u>Chatillon, g/gránulo</u>	<u>Estabilidad en microciclado^m</u> <u>Antes^{nm}</u>	<u>Después</u>
2	A	8	2150	97/3/0	96/4/0
3	B	8	2360	98,5/1,5/0	98,5/1,5/0
4	C	4	2300	100/0/0	98/2/0
<u>Ensayo comparativo A</u>	<u>Resina comercial A</u>	-	300	72/26/2	49/46/5
<u>Ensayo comparativo B</u>	<u>Resina comercial B</u>	-	510	98,5/1,5/0	55/42/3

Notas:

* 100 ciclos con disoluciones de HCl 1N y NaOH 0,5N.

** Perfectos/agrietados/fragmentados.

Ejemplos 5 a 7 y Ensayos comparativos C y D

10.

Se preparan otros copolímeros de estireno reticulado según el ejemplo 1 pero en vez de sulfonación se someten

a clorometilación y a aminación de manera convencional para formar resinas de intercambio aniónico de base fuerte, cuyas propiedades se comparan con las resinas comerciales que tienen los mismos grupos funcionales y preparados a partir de copolímeros preparados sin oxígeno durante la polimerización. En la Tabla 2, las resinas preparadas según esta invención se designan como D, E y F. - - - - -

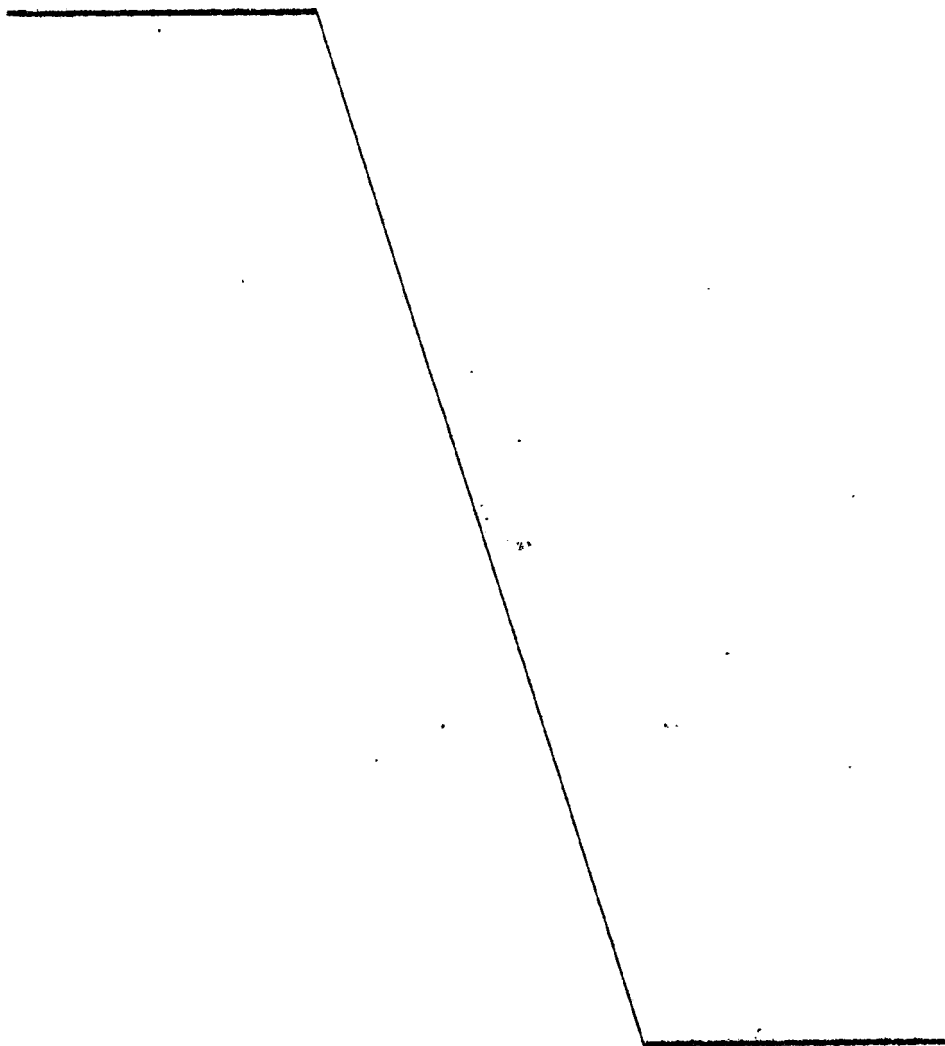


TABLA 2

<u>Ejemplo</u>	<u>Resina</u>	<u>Capacidad intercam- bio aniónico, meq/g</u>	<u>Aspecto inicial*</u>	<u>% Sólidos</u>	<u>Chatillo. g/gránulo</u>	<u>Aspecto* después de microciclado</u>
5	D	4,32	97/1/2	47,8	698	-
6	E	4,34	98/1/1	48,9	768	-
7	F	4,44	99/1/0	46,7	1022	-
Ensayo compara- tivo C	Resina co- mercial C	4,20	93/7/0	46,0	140	5/90/5
Ensayo compara- tivo D	Resina co- mercial D	4,40	94/5/1	42,5	400	79/21/0

* Aspecto - conteo de gránulos : Perfectos/agrietados/fragmentados

Ejemplos 8 a 21

- Utilizando un proceso de polimerización similar al del Ejemplo 1 se prepararon otros copolímeros y se funcionalizaron subsiguientemente para producir resinas catiónicas de ácido fuerte y resinas aniónicas de base fuerte. Utilizando la misma disposición de reactor que la descrita en el Ejemplo 1 se introdujo una fase monomérica (designada por "A" a continuación) que contenía un iniciador en el reactor y, o bien el monómero se había saturado previamente con oxígeno o el espacio de los gránulos del reactor se barrió con un gas que contenía oxígeno, por ejemplo 8% en volumen de O₂ en nitrógeno, hasta que se alcanzó el equilibrio a 25°C (típicamente 30 minutos). Se introdujo entonces la fase acuosa ("B" a continuación) (fase monomérica: relación en peso de la fase acuosa = 1,1:1,0) y el agitador se ajustó a unas 210 rpm para producir pequeñas gotas de monómero en dispersión acuosa. Cuando se utilizaba un barrido con gas de oxígeno-nitrógeno se hizo pasar sobre la dispersión a 140 cc/min durante el resto de la reacción. Alternativamente se utilizó una presión de unas 5 a 15 psig (aprox., de 0,35 a 1,05 kg/cm²).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

A continuación sigue una descripción de las cargas representativas del material de reacción en partes en peso por cien para cada disolución. - - - - -

Disolución A (fase monomérica)

25. (a) Estireno 83,6

	(b) Divinilbenceno (conc. 54,7%)	14,6 (8,0 activo)
	(c) Acrilato de metilo	1,5
5.	(d) Di(4-t-butilciclohexil)-peroxidicarbonato : Percadox-16 (iniciador)	0,35
	(e) Peróxido de t-butilo (cazador)	-

Disolución B (fase acuosa)

	(a) Agua	95,3
10.	(b) Poli(cloruro de tetraalquilamonio) (dispersante)	3,75
	(c) Gelatina (coloide protector)	0,30
	(d) Acido bórico	0,16
	(e) Nitrato sódico	0,11
15.	(f) Disolución de hidróxido sódico (conc. 50%) añadida hasta pH 10,5 - 11,0	0,2 - 0,4

20. La mezcla de reacción se calentó a de 25°C a 57°C en 45 minutos y se mantuvo a $57 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 7 horas. Entonces la carga se calentó a 75°C durante un período de 30 minutos y se mantuvo a 75°C durante una hora (etapa de "cazado"); si se utilizaba un co-iniciador como "cazador", por ejemplo peróxido de t-butilo (tBP), entonces la carga se calentaba a 95°C durante un período de 30 minutos y se mantenía a 95°C durante una hora (etapa final de cazado).

25. Luego la carga se enfrió y los gránulos de copolímero se lavaron y se eliminó el agua en exceso por filtración al vacío en un embudo Buchner. Las condiciones de reacción específicas y las propiedades específicas del producto final de las

resinas resultantes de estireno/DVB se resumen en la tabla 3, en que se expresa el contenido de reticulante como porcentaje de ingrediente reticulante y, "activo" y los otros componentes monoméricos del reticulante de tipo comercial

5. (principalmente estilvinilbenceno) se calculan como parte del monómero monovinílico. El contenido de reticulante dado siempre aquí y en las reivindicaciones está también calculado sobre una base de "activo". Además, todos los valores de ensayo de resinas de intercambio iónico dados aquí y en las
10. reivindicaciones se refieren a copolímeros totalmente funcionalizados, esto es a resinas de alta capacidad y de una calidad comercial razonable. - - - - -

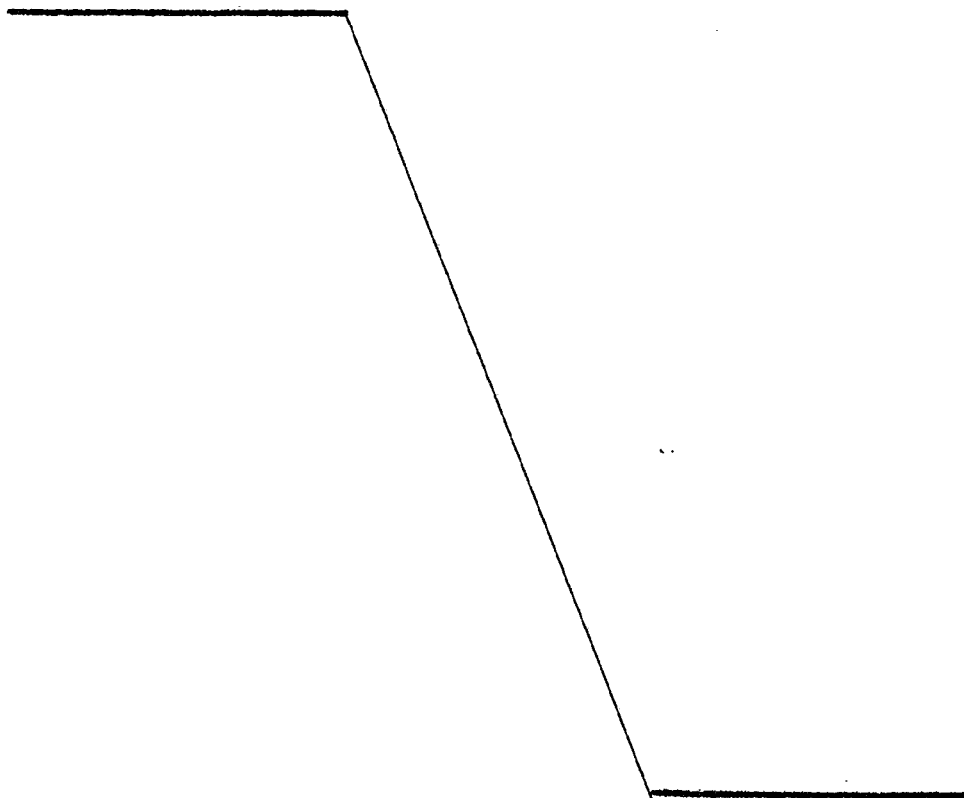


TABLA 3

Adición de oxígeno

PROPIEDADES DEL PRODUCTO FINAL (FORMA H ₄)											
Designación de Resinas	Iniciador "Percadox-16" (%)	Temperatura de mantenimiento reacción	Tiempo de reacción horas	Purga monómero	Barrido reacción	Retículo DVB (%)	Otros monómeros	Aspecto Perf./Agr./Fr.	Chatillon (g/gránulo)	Ensayo microciclado (después de 100 ciclos)	
Resinas catiónicas:							AN% %				
9	0,45	63	5	Aire	8% O ₂	8,0	0	100/0/0	2038	99,5/0,5/0	
9	0,35	63	6	8% O ₂	8% O ₂	8,0	0	100/0/0	1480	99/1/0	
10	0,45	63	5	8% O ₂	N ₂ O ₂	8,0	0	98/2/0	1368	98/2/0	
11	0,35	62	6,5	Aire	8% O ₂	8,5	0	98/2/0	1757	96,5/3,5/0	
12	0,40	62	6	Aire	8% O ₂	8,5	0	99/1/0	2019	98,5/1,5/0	
13	0,45	63	4	Aire	8% O ₂	10,0	0	100/0/0	2100	98,5/1,5/0	
14	0,35	63	5,5	8% O ₂	8% O ₂	10,0	0	99/1/0	2646	99/1/0	
15	0,35	63	6,0	8% O ₂	8% O ₂	8,0	-	100/0/0	3100	99/1/0	
					15 psig (**)						
Resinas aniónicas:									Forma Cl		
16	0,45	55	11	8% O ₂	4% O ₂	4,25	0,0	99/1/0	973	-	
					15 psig (**)						
17	0,45	58	8,5	9% O ₂	N ₂ O ₂	3,8	2,0	99/1/0	740	94/6/0	
18	0,45	58	8,5	8% O ₂	8% O ₂	3,8	2,0	100/0/0	771	94/6/0	
					15 psig (**)						
19	0,45	58	8,5	9% O ₂	8% O ₂	3,5	2,0	99/1/0	780	83/16/1	
20	0,45	58	8,5	8% O ₂	8% O ₂	3,5	2,0	95/4/1	611	-	
21	0,45	58	9,0	8% O ₂	8% O ₂	3,8	2,0	98/2/0	1168	-	
					15 psig (**)						

* acrilonitrilo
** aprox. 1,05 kg/cm².

Proceso adicional (resinas macroporosas).

De manera similar a la del proceso descrito anteriormente en el "Proceso de polimerización", se prepararon y funcionalizaron copolímeros macrorreticulares para producir resinas de intercambio catiónico de ácido fuerte. El proceso de polimerización se realizó según técnicas conocidas, excepto por lo que se refiere a la oxigenación, según esta invención. - - - - -

Ejemplo 22

10. La fase monomérica estaba compuesta por: - - - - -

Estireno	387 g
Divinilbenceno	97,4 g
Metilisobutilcarbinol	215,6 g
"Parcadox - 16"	2,18g
15. Peroctoato de t-butilo	0,49g

La fase acuosa estaba compuesta por: - - - - -

20. Agua	770 g
Gelatina	3,0 g
Acido bórico	3,17 g
"Padmac A"	27,9 g
Cloruro sódico	23,1 g

Ejemplo 23

La fase monomérica estaba compuesta por:

	Estireno	369 g
	Divinilbenceno	92,9 g
	Metilisobutilcarbinol	238 g
	"Perodox-16"	2,08g
5.	Peroctato de t-butilo	0,51g

La fase acuosa estaba compuesta por: - - - - -

	Agua	734 g
	Gelatina	2,24 g
	Acido bórico	3,17 g
10.	"Padmac A"	40,0 g

Acabada la copolimerización con el uso de las mencionadas condiciones, las mezclas de copolimerización se calentaron lentamente a 100°C para eliminar el metilisobutilcarbinol. Los gránulos copoliméricos se lavaron y secaron entonces antes de la sulfonación. - - - - -

Proceso de sulfonación

De manera similar a la descrita en "Sulfonación del copolímero" se sulfonaron también los dos copolímeros macroreticulares preparados anteriormente. Se añadió copolímero seco (100 g) a H₂SO₄ al 98% (615 g), a lo que siguió dicloruro de etileno (35 g). La mezcla citada se calentó a 122°C en 65 minutos y se mantuvo a 122°C durante 1 hora. A esto siguió el proceso de hidratación en el que se añade agua para remojear el producto. El producto remojado se trató con

80 g de NaOH al 50% para la conversión a la sal sódica. - -

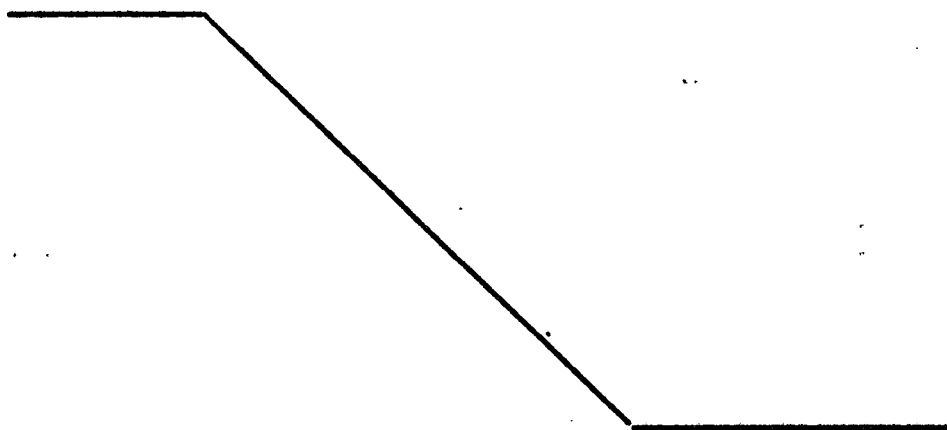
Resinas de intercambio catiónico macrorre-
ticulares de ácido fuerte

<u>Ejemplos</u> <u>(DVB al 11%)</u>	<u>Chatillon</u> <u>(g/gránulo)</u>	<u>Porcentaje de</u> <u>sólidos</u>	<u>Capacidad inter-</u> <u>cambio catiónico</u> <u>(meq/g)</u>
Control (va lores típi- cos)	365-412	50-55	4,4-4,5
22	508	55,4	4,7
23	651	48,9	4,50

En la anterior descripción se ha hecho referencia a las cuatro Figuras anexas que incluyen un total de dieciseis espectros. Estas Figuras forman parte integrante de la Memoria descriptiva, de conformidad con el artículo 101 del Estatuto sobre Propiedad Industrial. - - - - -

5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparar gránulos copoliméricos, duros, reticulados y discretos, por polimerización con radicales libres en una dispersión acuosa de una mezcla monomérica que comprende por lo menos 50% en peso de monómero monoetilénicamente insaturado y menos de 50% en peso de monómero reticulante polietilénicamente insaturado que tiene por lo menos dos grupos activos etilénicamente insaturados, caracterizado porque la polimerización se realiza a 10. una temperatura de 30 a 95°C con oxígeno en contacto con y/o disuelto en la mezcla monomérica por lo menos hasta que se alcanza el punto de gelificación. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 50 a 70°C.

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el monómero monoetilénicamente insaturado es monómero aromático monoetilénicamente insaturado. -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el monómero aromático es estireno y el monómero reticulante es divinilbenceno. - - - - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se introducen en el copolímero producido grupos funcionales de intercambio aniónico o catiónico, para producir gránulos de resina de inter-

cambio iónico. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla monomérica se satura con aire antes de que empiece la polimerización. -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se hace pasar un gas que contiene oxígeno en contacto con la mezcla monomérica durante la polimerización y porque el gas contiene menos de un 9% de oxígeno en volumen. - - - - -

10. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica a la preparación de gránulos de resina de intercambio iónico que comprenden gránulos copoliméricos en gel reticulados y funcionalizados que contienen menos del 50% en peso de unidades de monómero reticulante polietilénicamente insaturado,

15. de 0 a 5% en peso de unidades de monómero no aromático y por lo menos 50% en peso de unidades de monómero aromático monoetilénicamente insaturado (teniendo dichos gránulos un espectro de birrefringencia substancialmente como se representa en cualquiera de las Figuras 1A, B, C o D, cuando los gránulos son catiónicos y están hinchados en agua, y substancialmente como se representa en cualquiera de las Figuras IIIA, B o C, cuando los gránulos son aniónicos y están hinchados hasta el equilibrio en etanol). - - - - -

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caract

5. terizado porque los gránulos de resina de intercambio iónico comprenden gránulos de resina de intercambio catiónico en los cuales el copolímero contiene unidades de estireno y divinilbenceno, conteniendo de 4 a 12% en peso de unidades de divinilbenceno y los cuales gránulos presentan espectros de birrefringencia substancialmente como se describe por medio de uno o más de los siguientes espectros: - - - - -

10. (a) una cruz de Malta de brazos anchos encerrada por un anillo de extinción alrededor de la periferia del gránulo, - - - - -

(b) una cruz de Malta de brazos anchos encerrada por un anillo de extinción que está claramente dentro y separado de la periferia del gránulo y - - - - -

15. (c) un espectro irregular, que define una cadena orientada aleatoriamente o que puede reconocerse como una versión distorsionada de (b). - - - - -

20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico presentan un espectro de birrefringencia que parece substancialmente una cruz de Malta de brazos anchos encerrada por un anillo de extinción alrededor de la periferia del gránulo. - - - - -

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio ca

tiónico presentan un espectro de birrefringencia que parece substancialmente una cruz de Malta de brazos anchos encerrada por un anillo de extinción que está claramente dentro y separado de la periferia del gránulo. - - - - -

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico presentan un espectro de birrefringencia que parece substancialmente un espectro irregular que define una cadena orientada aleatoriamente o reconocible como una cruz de Malta de brazos anchos y distorsionada encerrada por un anillo de extinción que está claramente dentro de la periferia del gránulo y separada de la misma. - - - - -
- 10.

- 13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico contienen unidades de divinilbenceno en una cantidad de 7 a 10% en peso del copolímero. - - - - -
- 15.

- 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico son gránulos (1) que por lo menos en su 90% son perfectos, por contaje, (2) que tienen un valor Chatillon de por lo menos 900 g/gránulo y (3) que presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 10% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -
- 20.

- 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el gránulo de resina de intercambio ca-
- 25.

tiónico presenta una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior a unos 5% después de 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

5. 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico tienen un valor Chatillon de al menos 1200 g/gránulo. - - - - -

10. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se aplica a la preparación de gránulos de resina de intercambio catiónico con funcionalidad ácido sulfónico que comprenden gránulos de resina reticulados (1) que por lo menos en su 95% son gránulos perfectos, por contaje, (2) que tienen un valor Chatillon de por lo menos 900 g/gránulo y (3) que presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior a 5% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

15.

20. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico tienen un valor Chatillon de por lo menos 1200 g/gránulo. - - - - -

25. 19.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio catiónico tienen un contaje de gránulos perfectos de por lo menos 90% y presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 2% con 100 ciclos por medio del en

sayo de microciclado. - - - - -

5. 20.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
 racterizado porque los gránulos de resina de intercambio
 iónico comprenden gránulos de resina de intercambio anióni-
 co en que el copolímero contiene unidades de estireno y di-
 divinilbenceno, conteniendo de 1 a 10% en peso de unidades de
 divinilbenceno, y los gránulos de resina presentan un espec-
 tro de birrefringencia que parece substancialmente una cruz
 de Malta ancha de intensidad relativamente alta cuando los
 10. gránulos se hinchan hasta el equilibrio en etanol. - - - -

21.- Procedimiento según la reivindicación 20, ca-
 racterizado porque los gránulos de resina de intercambio
 aniónico contienen de 2 a 5% en peso de unidades de divinil-
 benceno. - - - - -

15. 22.- Procedimiento según la reivindicación 20 ó 21,
 caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio
 aniónico son gránulos (1) de los que por lo menos el 90%
 son gránulos perfectos, por contaje, (2) que tienen un va-
 lor Chatillon de por lo menos 600 g/gránulo y (3) que pre-
 20. sentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no su-
 perior a 30% con 100 ciclos por medio del ensayo de micro-
 ciclado. - - - - -

23.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-
 racterizado porque los gránulos de resina de intercambio

aniónico son gránulos de los que por lo menos el 93% son gránulos perfectos por contaje. - - - - -

5. 24.- Procedimiento según la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico tienen un valor Chatillon superior a 1100 g/gránulo. - - - - -

10. 25.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 10% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

15. 26.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 5% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

20. 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se aplica la preparación de gránulos de resina de intercambio aniónico con funcionalidad amonio cuaternaria (1) de los que por lo menos el 90% son gránulos perfectos, por contaje, (2) que tienen un valor Chatillon de por lo menos 600 g/gránulo y (3) que presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 30% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

25.

28.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico son gránulos de los que por lo menos el 98% son gránulos perfectos por contaje. - - - - -

5. 29.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico tienen un valor Chatillon superior a 100 g/gránulo. - - - - -

10. 30.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque los gránulos de resina de intercambio aniónico presentan una pérdida de contaje de gránulos perfectos no superior al 3% con 100 ciclos por medio del ensayo de microciclado. - - - - -

15. 31.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR GRANULOS COPOLIMERICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe, ilustra y reivindica en la presente memoria descriptiva.

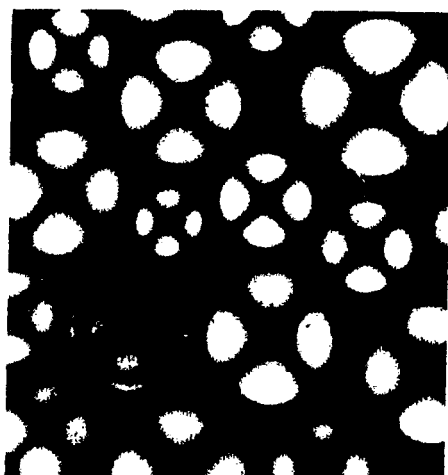
BARCELONA, 7 FEB. 1978
P.A. M.CURELL SUÑOL



ngi.

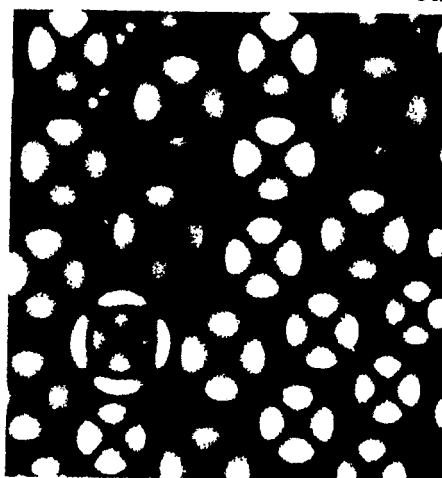
FIGUR. I

34X



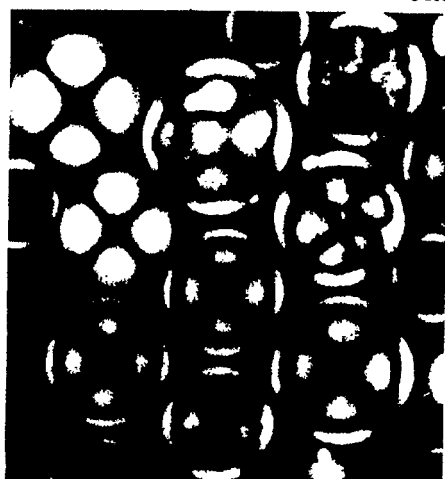
A

34X



B

34X



C

34X



D

BARCELONA, - 7 FEB. 1978

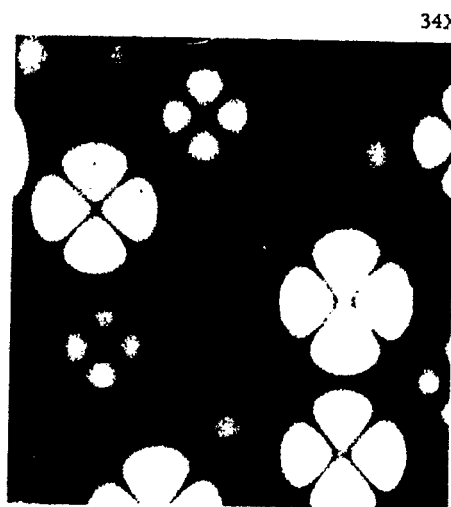
P. A. M. CURELL SUÑOL

Handwritten signature of M. Curell Suñol.

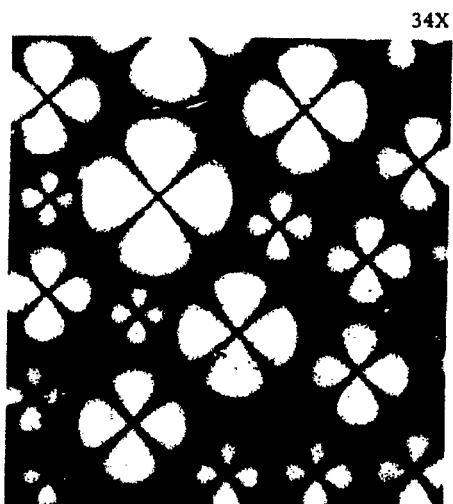
FIGUR. II



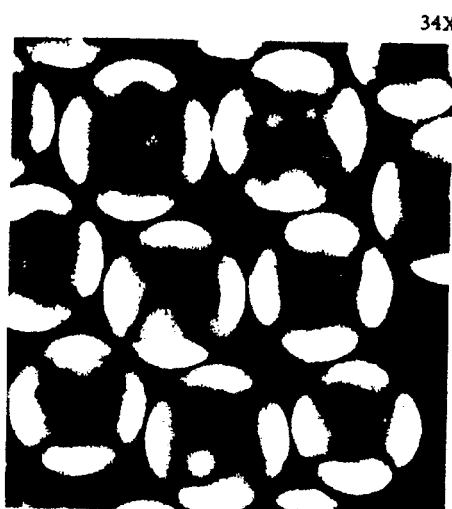
A



B

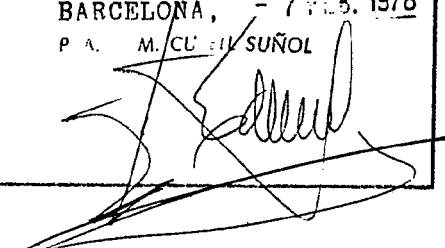


C

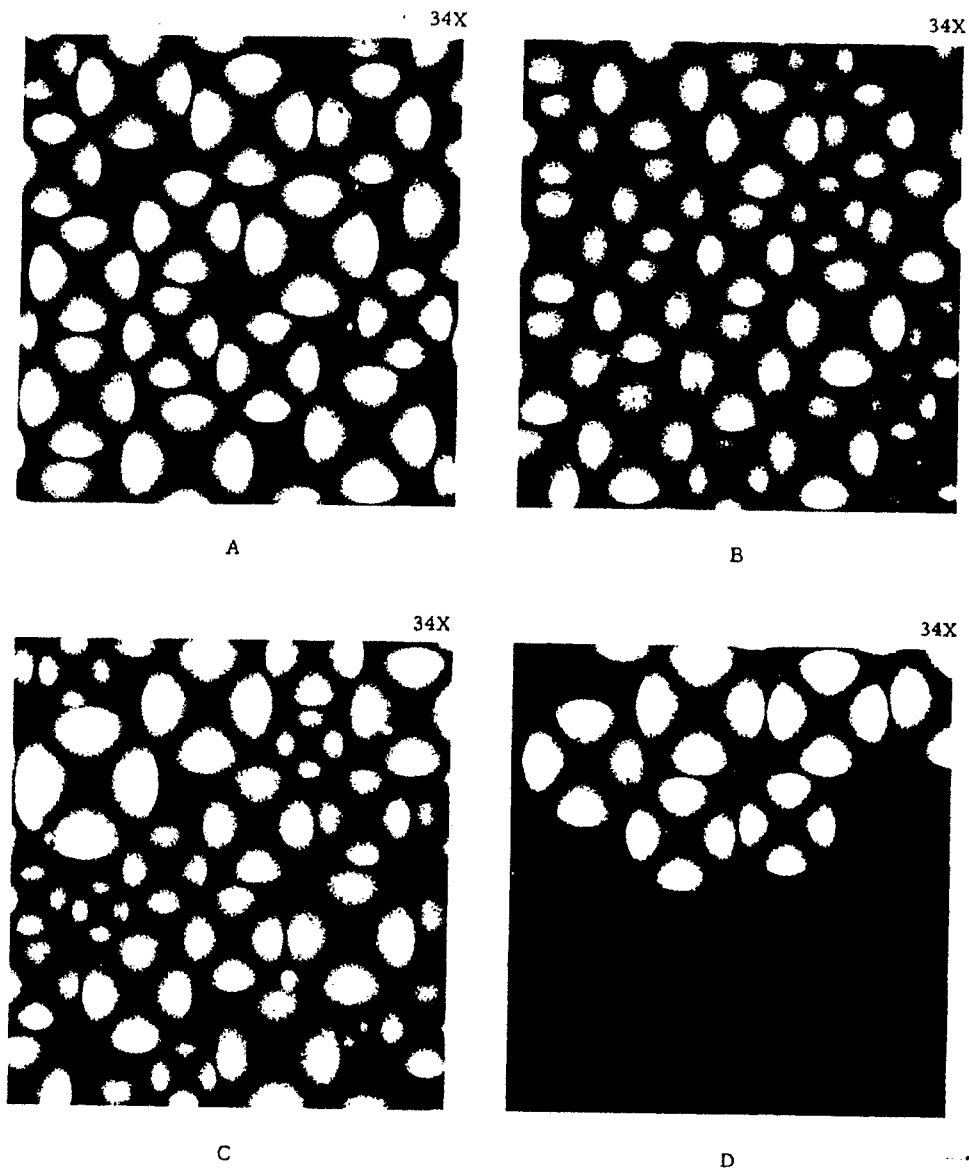


D

BARCELONA, - 7 FEB. 1978
P. A. M. CU ELL SUÑOL



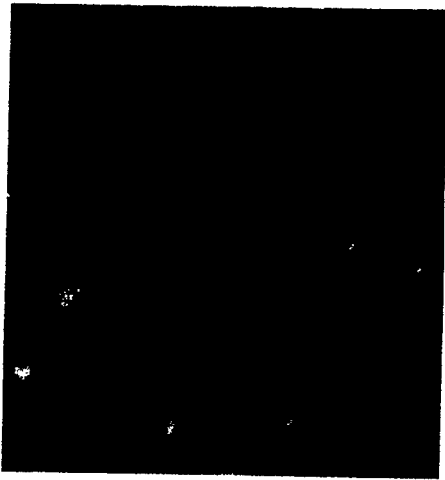
FIGUR. III



BARCELONA, - 7 FEB. 1978
P. M. SUÑOL

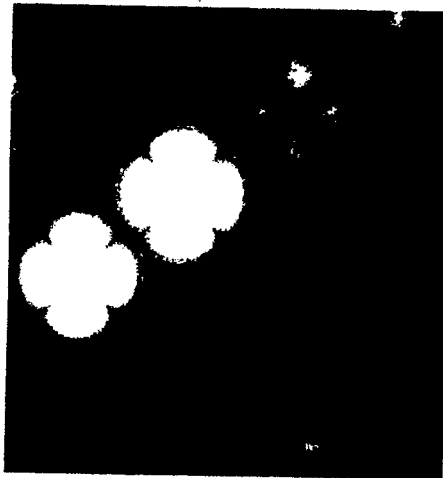
FIGUR. IV

34X



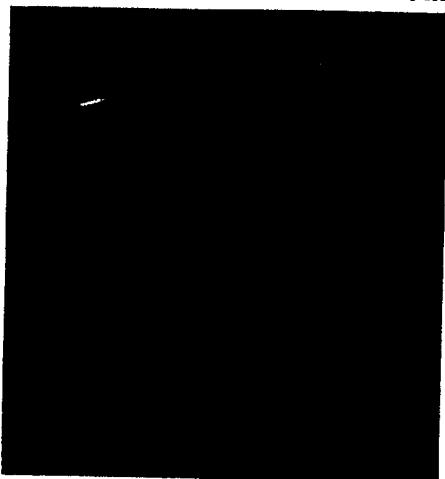
A

34X



B

34X



C

34X



D

BARCELONA, - 7 5 1978
P. A. M. CURELL SUÑOL

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Curell Suñol', is written over the typed name.