

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 936**

51 Int. Cl.:
C08L 83/12 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04711606 .6**
96 Fecha de presentación: **17.02.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1599546**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **MEZCLAS DE SUSTANCIAS.**

30 Prioridad:
24.02.2003 DE 10307713
13.06.2003 DE 10326666

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.01.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
KLIPPER, Reinhold;
PODSZUN, Wolfgang;
TREFFURTH, Hanfried;
HERRMANN, Udo;
SOEST, Hans-Karl y
LITZINGER, Ulrich

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 936 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de sustancias

- La presente invención se refiere a mezclas de sustancias a base de organopolisiloxano poliéteres y al menos una sustancia o componente adicional, preferentemente un polímero obtenido a partir de suspensión acuosa, de manera especialmente preferente un polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado, así como al uso de tales mezclas de sustancias a base de organopolisiloxano poliéteres con polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, como intercambiadores de iones fluidos o adsorbedores fluidos, de manera especialmente preferente intercambiadores de cationes o intercambiadores de aniones fluidos monodispersados o heterodispersados pero también mezclas fluidas de intercambiadores de cationes y de aniones.
- Las mezclas de sustancias de polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, y organopolisiloxano poliéteres y sus usos no pertenecen aún al estado de la técnica. No obstante, la fluidez de por ejemplo intercambiadores de iones es una propiedad importante para su manipulación técnica durante el tratamiento posterior, envasado y empleo. Esta fluidez es especialmente importante cuando los intercambiadores de iones deben cargarse a través de embudos u otros sistemas de llenado con pequeñas aberturas de salida en cartuchos o filtros pequeños. Los cartuchos y filtros pequeños se utilizan por ejemplo en los hogares para el tratamiento del agua potable o para el desendurecimiento del agua corriente, para evitar calcificaciones y eliminar iones molestos.
- Los intercambiadores de iones convencionales, tras su fabricación, no presentan en general una fluidez suficiente. Especialmente, los intercambiadores de iones monodispersados muestran una mala fluidez, lo que puede atribuirse a una fuerte adherencia de las perlas entre sí debido a la formación de empaquetamientos esféricos regulares y compactos así como al agua residual encerrada. Con monodispersados se designan en la presente invención aquellos intercambiadores de iones que presentan una distribución del tamaño de partícula estrecha o muy estrecha.
- La fabricación de polímeros en perlas reticulados heterodispersados se describe por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed. Vol. A21, 363-373, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992. Mediante sulfonación se obtienen intercambiadores de cationes heterodispersados, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 19 644 227. Se obtienen intercambiadores de aniones heterodispersados macroporosos o en forma de gel por ejemplo o bien según el procedimiento de ftalimida según el documento US-A 4 952 608 o según el procedimiento de cloro éter según el documento US-A 4 207 398 o US-A 5 726 210.
- Según el documento DE-A 19 644 227 se obtienen intercambiadores de cationes heterodispersados por ejemplo disolviendo en un reactor de polimerización un coloide protector a base de celulosa en agua desmineralizada así como hidrogenofosfato de disodio. La disolución acuosa se agita a temperatura ambiente. A continuación se añade una mezcla de monómeros compuesta por estireno, divinilbenceno técnico, peróxido de dibenzoilo (al 75 %), se agita durante 6 horas a 70 °C y 3 horas más a 90 °C. El polímero en perlas obtenido se lava con agua y a continuación se seca en un armario secador. En un recipiente de reacción, que tiene un acceso abierto a la atmósfera de aire, se coloca previamente ácido sulfúrico al 78 % a temperatura ambiente. Se le añade polímero en perlas. Con agitación se dosifica 1,2-dicloroetano y se agita 3 horas más a temperatura ambiente. Después se añade ácido sulfúrico monohidratado. Se calienta hasta 120 °C. Ya durante el calentamiento se destila dicloroetano. Se agita 4 horas más a 120 °C. Tras una agitación de 3,5 horas a 120 °C se introduce aire a través de la suspensión para la eliminación de restos de dicloroetano aún presentes durante 30 minutos a 120 °C.
- La suspensión se transfiere a una columna y se carga y se hidrata desde arriba con distintos ácidos sulfúricos de concentración decreciente y por último con agua. Alternativamente, todas las operaciones se realizan bajo nitrógeno. El contenido del documento DE-A 19 644 227 está comprendido conjuntamente por la presente solicitud.
- Los intercambiadores de aniones heterodispersados, macroporosos o en forma de gel se obtienen por ejemplo según el procedimiento de ftalimida según el documento US-A 4 952 608, cuyo contenido está comprendido conjuntamente por la presente solicitud. A este respecto se introducen por ejemplo en primer lugar ftalimida y formalina en 1,2-dicloroetano y se hace reaccionar para dar N-metiloftalimida. A partir de esto se produce bis-(ftalimidometil)-éter. En primer lugar se introduce oleum entonces con polímero en perlas de poliestireno reticulado al 5 % en peso. La suspensión se calienta hasta 70 °C y se agita 18 horas más. El dicloroetano se separa del sistema por destilación. El polímero en perlas obtenido se lleva a agua se mezcla con hidróxido de sodio y se trata a 180 °C durante 8 horas. Tras el enfriamiento se lava con agua el polímero en perlas aminometilado obtenido.
- Los intercambiadores de aniones heterodispersados, macroporosos o en forma de gel se obtienen también, sin embargo, por ejemplo, según el procedimiento de cloro éter según el documento US-A 4 207 398 o el documento US 5 726 210 dejando actuar un agente haloalquilante sobre un copolímero aromático reticulado, que no elimina reactivos de haloalquilación que han reaccionado del copolímero aromático, reticulado, que contiene haloalquilo, y por último se hace reaccionar después con una amina en presencia de agua y una sal inorgánica soluble en agua. Los contenidos de los documentos US-A 4 207 398 y US 5 726 210 están comprendidos conjuntamente por la presente solicitud.
- La fabricación de intercambiadores de iones monodispersados se describe por ejemplo en los documentos de patente US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, EP-A 0 098 130, EP-A 0 101 943, EP-A 0 418 603, EP-A 0 448 391, EP-A

0 062 088 y US-A 4 419 245, cuyos contenidos en lo que se refiere a la fabricación de intercambiadores de iones monodispersados está comprendido conjuntamente por la presente solicitud.

Los intercambiadores de iones monodispersados se fabrican por ejemplo según el EP-A 0 046 535,

- 5 a) generando a partir del monómero que va a polimerizarse o la mezcla de polimerización mediante inyección en un líquido alimentado de forma continua, esencialmente no miscible con el monómero o la mezcla de polimerización, de gotitas de tamaño uniforme;
- 10 b) encapsulando estas gotitas de tamaño uniforme en el líquido mencionado de forma continua según procedimientos de microencapsulación en sí conocidos o bien directamente con una envoltura estable en las condiciones de polimerización que han de emplearse o bien en primer lugar con una envoltura estable frente a fuerzas de cizalladura y endureciendo esta envoltura estable frente a fuerzas de cizalladura en una segunda etapa parcial de forma continua o discontinua para dar una envoltura estable en las condiciones de polimerización que han de emplearse;
- 15 c) polimerizando a continuación las gotitas de monómero o de mezcla de polimerización encapsuladas con la envoltura estable en las condiciones de polimerización que han de emplearse, con la condición de que
- a) el monómero o la mezcla de polimerización se inyecte en corriente en el mismo sentido a la fase alimentada de forma continua;
- β) la generación de las gotitas y su encapsulación se realice en distintas zonas del recipiente de reacción;
- γ) las etapas de procedimiento a) y b) se realicen de manera que sobre las gotitas, desde su generación hasta su encapsulación, no actúe ninguna fuerza que modifique la integridad de las gotitas.

20 Pero también se obtienen intercambiadores de iones monodispersados por ejemplo según el documento US-A 4 444 961 mediante

- 25 (a) formación de un chorro de monómero que presente propiedades de corriente laminar, definidas por un número de Reynold desde 120 hasta 1.200, a partir de una fase de monómero mediante la circulación de la fase de monómero por una abertura en una fase continua que no sea miscible con la fase de monómero y que contiene una cantidad suficiente de un agente de suspensión para la estabilización de gotas de la fase de monómero;
- (b) ruptura del chorro de monómero en gotas de tamaño uniforme mediante activación por vibración del chorro, definido por un coeficiente de Strouh desde 0,15 hasta 1,5;
- 30 (c) a continuación posibilitar que las gotas de monómero que tengan una densidad menor que la densidad del medio de suspensión asciendan a través del medio, o que las gotas de monómero que tengan una densidad superior a la densidad del medio de suspensión caigan a través del medio en un recipiente de reactor para una polimerización de la mezcla de reacción tal que esencialmente no tenga lugar ninguna polimerización del monómero antes de la transferencia de las gotas de monómero al recipiente de reactor, y conseguir una modificación de la concentración de monómero de tal manera que la concentración de gotas de monómero en el recipiente de reactor sea mayor que la concentración de las gotas de monómero tal como se formaron, y ascienda desde el 0,01 hasta el 20 % en volumen con respecto al volumen total de las fases continua y de monómero en el momento de la formación y desde el 30 hasta el 60 % en volumen, con respecto al volumen total de las fases continua y de monómero, en el momento de la polimerización;
- 35 (d) polimerización de las gotas suspendidas hasta la finalización con agitación en el recipiente de reactor de mezcla de reacción en condiciones que no produzcan ninguna coalescencia significativa ni dispersión adicional.
- 40

Pero también se obtienen intercambiadores de iones monodispersados por ejemplo según el documento EP-A 0 098 130 según:

- 45 a) disponer una suspensión acuosa agitada de partículas de semilla reticuladas que presente al menos un polímero de (i) una cantidad mayor de unidades, formadas por monómeros que se hayan seleccionado de monómeros estirénicos, monómeros alifáticos etilénicamente insaturados y compuestos aromáticos heterocíclicos, y (ii) formar del 0,1 al 3 % en peso de unidades monoméricas de reticulación en el caso de partículas de semilla de tipo gel o del 0,1 al 6 % en peso de unidades monoméricas de reticulación en el caso de partículas de semilla de tipo macrorreticular, formándose la suspensión acuosa agitada en ausencia de una cantidad tal de coloide protector que evita una absorción del monómero en las partículas de semilla;
- 50 b) alimentar monómeros a las partículas de semilla suspendidas en condiciones de polimerización desde el 0 hasta el 98 % en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado que se selecciona de monómeros estirénicos, monómeros alifáticos etilénicos y compuestos aromáticos heterocíclicos, y (II) del 2 al 100 % en peso de un monómero de reticulación polietilénicamente insaturado que está compuesto por divinilpiridina o

seleccionado de monómeros estirénicos y/o monómeros alifáticos etilénicos, ajustándose entre sí las condiciones de suspensión, la velocidad de alimentación, la agitación y la velocidad de polimerización de tal manera que se impida, inhiba o mantenga en un mínimo una aglomeración de partículas, hasta que las partículas de semilla se han hinchado hasta el tamaño deseado mediante absorción del monómero o de la mezcla de monómeros,

- c) continuar la polimerización de las partículas de semilla hinchadas con la formación de partículas de copolímero y
- d) separar las partículas de copolímero del medio de suspensión acuosa.

Pero como alternativa también se obtienen intercambiadores de iones monodispersados según el documento EP-A 0 101 943 mediante:

- a) formación de una suspensión de partículas de un polímero reticulado en una fase acuosa continua, después
- b) hinchar las partículas de polímero con una primera mezcla de monómeros que contenga de 75 a 99,5 partes en peso de un monómero monoetilénicamente insaturado, de 0,5 a 25 partes en peso de un monómero polietilénicamente insaturado y una cantidad suficiente de un iniciador que forme radicales libres, esencialmente insoluble en agua, para catalizar la polimerización de la primera mezcla de monómeros, y de una segunda mezcla de monómeros, después
- c) polimerizar la primera mezcla de monómeros en las partículas de polímero, hasta del 40 al 95 por ciento en peso de los monómeros se han transformado en polímeros, después
- d) continuar la adición de una segunda mezcla de monómeros a esta suspensión, conteniendo la segunda mezcla de monómeros un monómero monoetilénicamente insaturado, sin embargo esencialmente ningún iniciador que forme radicales libres, teniendo lugar la adición de la segunda mezcla de monómeros en condiciones que incluyan una temperatura suficiente para desencadenar la polimerización por radicales libres del monómero en la segunda mezcla de monómeros, de modo que la mezcla de monómeros se absorbe por las partículas de polímero y se cataliza la polimerización de la segunda mezcla de monómeros en las partículas de polímero por el iniciador que forma radicales libres, que está contenido en la primera mezcla de monómeros, y representando los monómeros de la segunda mezcla de monómeros tras la polimerización del 40 al 90 por ciento en peso de las perlas de copolímero.

Según el documento EP-A 0 448 391, se obtienen también en cambio intercambiadores de iones monodispersados por ejemplo porque

- a) se combina un monómero insoluble en agua polimerizable por radicales libres o una mezcla de tales monómeros con una dispersión acuosa de partículas de polímero germen de igual tamaño hasta que se haya combinado suficientemente el monómero o la mezcla de monómeros, para dejar crecer las partículas hasta un tamaño seleccionado y en el que el monómero o la mezcla de monómeros se combina con la dispersión acuosa de partículas de polímero germen (i) en presencia de un estabilizador de la dispersión y de un iniciador de polimerización por radicales libres soluble en aceite (ii) a una temperatura que es al menos tan elevada como la temperatura a la que se activa el iniciador y (iii) con tal velocidad que se combinó una cantidad del monómero o de la mezcla de monómeros igual al peso total inicial de las partículas de polímero germen con la dispersión a lo largo de un periodo de tiempo desde 45 hasta 120 minutos; y
- b) se mantiene la temperatura del monómero o de los monómeros reunidos y de las partículas al menos tan elevada como la temperatura a la que se activa el iniciador hasta que se haya polimerizado todo el monómero, repitiéndose opcionalmente estas etapas hasta que el tamaño seleccionado sea igual al tamaño de partícula definitivo seleccionado.

Según el documento EP-A 0 062 088 se obtienen sin embargo también intercambiadores de iones monodispersados mediante

- a) absorción de una mezcla de monómeros de monómero nanoetilénicamente insaturado y un reticulador en polímeros de semilla que se fabricaron previamente a partir de un monómero monoetilénicamente insaturado y al menos el 0,15 % en peso de reticulador, de modo que los polímeros de semilla no se disuelven en la alimentación de monómero, seleccionándose las cantidades de monómero etilénicamente insaturado y reticulador para el polímero de semilla de modo que las resinas de intercambio iónico resultantes presentan una elevada resistencia frente al choque osmótico y mayor estabilidad,
- b) polimerización del monómero absorbido para dar perlas recubiertas y
- c) reacción con reactivos correspondientes para dar intercambiadores de iones activos, que se construyen a partir de estos polímeros de semilla.

Las referencias bibliográficas mencionadas y los derechos de protección servirán únicamente como ejemplos de

procedimientos de fabricación de polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, que pueden utilizarse como componente adicional con los organopolisiloxano poliéteres como intercambiadores de iones fluidos. Estos están comprendidos conjuntamente por la presente solicitud. Los organopolisiloxano poliéteres son adecuados también completamente como componentes de mezcla en el caso de polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, que pueden obtenerse mediante procedimientos alternativos, por ejemplo mediante chorro tal como se conoce por el documento US-A 5.233.096, o también en el caso de otras resinas que se obtienen mediante suspensión acuosa.

Ya en el documento EP-A 0 868 212 se describen procedimientos para la fabricación de intercambiadores de cationes fluidos o temporalmente fluidos fuertemente ácidos fabricados según el documento WO 97/23517. A partir de los ejemplo se deduce que se trata preferentemente de intercambiadores de iones con una distribución del tamaño de partícula heterodispersada.

Según una variante del documento EP-A 0 868 212 se consigue la libre fluidez porque el intercambiador de cationes fuertemente ácido se trata tras la filtración con disoluciones acuosas de sustancias tensioactivas. Como sustancias tensioactivas se mencionan en este caso tensioactivos tales como productos de adición de óxido de etileno y de propileno a alcoholes grasos naturales de longitudes de cadena C₁₂-C₁₄ o alquilfenolpolietilenglicol éter, tensioactivos catiónicos y anfóteros o emulsionantes, tales como polialquilenglicol éter de alcohol graso o tensioactivos aniónicos, tales como sulfonatos de parafina. No obstante, en el caso de este procedimiento es desventajoso que la acción de los tensioactivos no siempre es duradera y que el procedimiento es menos eficaz en el caso de intercambiadores de iones monodispersados. Además, el procedimiento del documento EP-A 0 868 212, en el caso de intercambiadores de aniones y mezclas de intercambiadores, no conduce a productos fluidos.

El objetivo de la presente invención era hallar una posibilidad de uso alternativa para organopolisiloxano poliéteres, especialmente una posibilidad de aplicación en relación con polímeros que se obtienen a partir de suspensión acuosa.

Por consiguiente, son objeto de la presente invención mezclas de sustancias a base de organopolisiloxano poliéteres y al menos una sustancia o componente adicional, preferentemente un polímero obtenido a partir de suspensión acuosa, de manera especialmente preferente un polímero de poliestireno en perlas reticuladas, funcionalizado, así como el uso de tales mezclas de sustancias a base de organopolisiloxano de poliéteres con polímeros de poliestireno en perlas reticuladas, funcionalizados, como intercambiadores de iones fluidos o adsorbedores fluidos, de manera especialmente preferente intercambiadores de cationes o intercambiadores de aniones fluidos monodispersados o heterodispersados pero también mezclas fluidas de intercambiadores de cationes y de aniones.

En una forma de realización especial de la presente invención se tratan o se mezclan los polímeros obtenidos a partir de suspensión acuosa, preferentemente los polímeros de poliestireno en perlas reticuladas, funcionalizados, con el organopolisiloxano de poliéteres en suspensión acuosa con introducción de aire, nitrógeno u otros gases y/o en presencia de un aceite.

Las mezclas de sustancias según la invención especialmente con polímeros de poliestireno en perlas reticuladas, funcionalizados, son adecuadas especialmente para garantizar la libre fluidez de los intercambiadores de iones, especialmente para intercambiadores de cationes o de aniones macroporosos o en forma de gel, de manera muy especialmente preferente para intercambiadores de aniones en forma de gel o intercambiadores de cationes en forma de gel.

Con libre fluidez en el sentido de la invención quiere expresarse que la carga del intercambiador de iones puede transportarse bajo la influencia de la fuerza de cizalladura sin aplicación de fuerzas adicionales. En la práctica la valoración de la libre fluidez tiene lugar por ejemplo con una prueba de embudo, que se describe en el documento EP-A 0 868 212.

Las mezclas de sustancias según la invención especialmente con polímeros de poliestireno en perlas reticuladas, funcionalizados, permiten configurar intercambiadores de iones fluidos de forma duradera. Esto es especialmente valioso para intercambiadores de iones en forma de gel, que en general son muy poco fluidos sin un tratamiento posterior especial. Es muy adecuada el empleo de los organopolisiloxano poliéteres en polímeros de poliestireno en perlas funcionalizados de forma fuertemente ácida o fuertemente básica o moderadamente básica así como sus mezclas. Es especialmente bien adecuado el procedimiento para la fabricación de polímeros de poliestireno en perlas fluidos, reticulados, funcionalizados según el documento EP-A 1 000 659 (intercambiadores de cationes) y según el documento EP-A 1000 660 (intercambiadores de aniones). Tamto el contenido del documento EP-A 1 000 659 como el contenido del documento EP-A 1 000 660 están comprendidos conjuntamente por la presente solicitud.

Según el documento EP-A 1 000 659 se obtienen polímeros de poliestireno en perlas en forma de gel monodispersados mediante

- a) formación de una suspensión de polímero de semilla en una fase acuosa continua,
- b) hinchar el polímero de semilla en una mezcla de monómeros de monómero de vinilo, reticulador e iniciador de

radicales,

- c) polimerización de la mezcla de monómeros en el polímero de semilla,
- d) funcionalización del copolímero formado mediante sulfonación, caracterizado porque el polímero de semilla es un polímero reticulado con índice de hinchamiento de 2,5 a 7,5 (medido en tolueno) y tiene un contenido en porcentajes solubles, no evaporables (medido mediante extracción con tetrahidrofurano) inferior al 1 % en peso.

En una forma de realización especial del documento EP-A 1 000 659 se usa como polímero de semilla un polímero reticulado, fabricado a partir de

- i) del 96,5 al 99,0 % en peso de monómero,
- ii) del 0,8 al 2,5 % en peso de reticulador y
- iii) del 0,2 al 1,0 % en peso de peroxiéster alifático como iniciador de polímero.

Según el documento EP-A 1 000 660 se obtienen polímeros de poliestireno en perlas en forma de gel monodispersados mediante

- a) formación de una suspensión de polímero de semilla en una fase acuosa continua,
- b) hinchar el polímero de semilla en una mezcla de monómeros de monómero de vinilo, reticulador e iniciador de radicales,
- c) polimerización de la mezcla de monómeros en el polímero de semilla,
- d) funcionalización del copolímero formado mediante clorometilación y posterior aminación, caracterizado porque el polímero de semilla es un polímero reticulado con un índice de hinchamiento de desde 2,5 hasta 7,5 (medido en tolueno) y con un contenido en porcentajes solubles, no evaporables (medido mediante extracción con tetrahidrofurano) inferior al 1 % en peso.

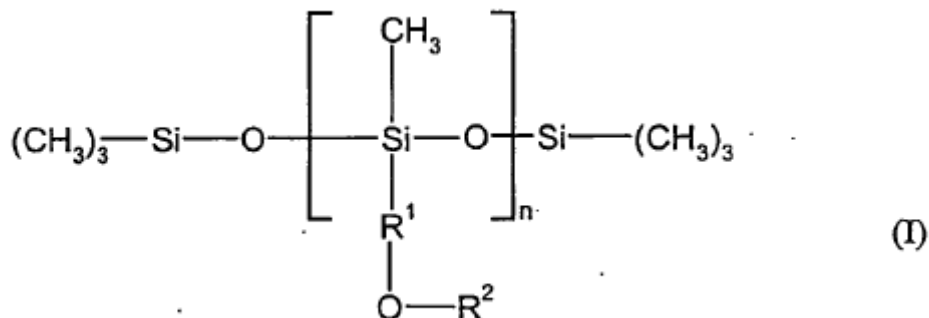
En una forma de realización especial del documento EP-A 1 000 660 se usa como polímero de semilla un polímero reticulado, fabricado a partir de

- i) del 96,5 al 99,0 % en peso de monómero,
- ii) del 0,8 al 2,5 % en peso de reticulador y
- iii) del 0,2 al 1,0 % en peso de peroxiéster alifático como iniciador de polímero.

En el caso de los organopolisiloxano poliéteres se trata de compuestos oligoméricos o poliméricos con secuencias de organopolisiloxano y secuencias de poliéter.

Las secuencias de organopolisiloxano se componen preferentemente de secuencias de polialquilsiloxano, de manera muy preferente de secuencias de polimetilsiloxano. Las secuencias de poliéter están constituidas preferentemente por óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno. Los organopolisiloxano poliéteres pueden presentar una estructura de bloque o de peine. Asimismo son muy adecuados organopolisiloxano poliéteres, que contienen adicionalmente grupos alquilo, grupo amino, grupos hidroxilo, grupos acriloxilo y/o grupos carboxilo. Asimismo son muy adecuados trisiloxanos modificados con poliéter, es decir, organopolisiloxano poliéteres con secuencias de polisiloxano de tres unidades de siloxano.

Los organopolisiloxano poliéteres especialmente bien adecuados en el sentido de la presente invención corresponden a la fórmula I



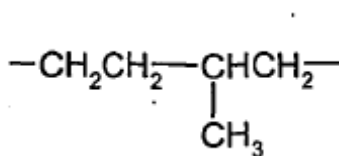
en la que R¹ es un resto alquileo divalente, eventualmente ramificado, con 3 a 6 átomos de carbono en la cadena de alquileo,

R² es un resto de fórmula (C_mH_{2m}O)_sR³, en la que m es un número de >2,0 y ≤2,5, s es un número de 4 a 21 y R³ es un resto hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto acetilo, debiendo mantenerse sin embargo, cuando el resto R¹ presenta sólo 3 ó 4 átomos de carbono, una disposición en bloque de las unidades de oxialquileo correspondientes a la fórmula (C₃H₆O)_p(C₂H₄O)_q(C₃H₆O)_rR³, en la que p es un número de 1 a 3, q es un número de 4 a 15 y r es un número de 0 a 3,

n es un número de 1 a 3, con la condición de que al menos el 50 % en moles de los grupos de oxialquileo sean grupos de oxietileno.

R¹ es un resto alquileo divalente, eventualmente ramificado, con 3 a 6 átomos de carbono en la cadena de alquileo.

Ejemplos de tales restos son los restos -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₆-,



Se prefiere especialmente el resto -(CH₂)₃- y el resto -(CH₂)₆-.

R² puede tener dos significados distintos, que dependen de número de átomos de carbono en el resto R¹:

R² tiene generalmente el significado del resto (C_mH_{2m}O)_sR³, en el que m es un número de >2,0 y ≤2,5 y s es un número de 4 a 21. El índice m se deduce de la relación de unidades de oxietileno con respecto a unidades de oxipropileno en el poliéter y puede adoptar cualquier valor entre >2,0 y ≤2,5. Si m tiene un valor de 2,5, esto significa para el caso de que a parte de unidades de oxietileno sólo existan unidades de oxipropileno, que el 50 % en moles de las unidades de oxialquileo son unidades de oxietileno y el 50 % en moles de las unidades de oxialquileo son unidades de oxipropileno. El número total de unidades de oxialquileo está indicado por el valor del índice s.

La disposición de las unidades de oxialquileo puede tener lugar de forma estadística o en bloque. Sin embargo si el número de carbonos del resto R¹ es igual a 3 ó 4, sólo está permitida la disposición en bloque de los grupos oxialquileo, de modo que el resto R² debe corresponder entonces a la fórmula (C₃H₆O)_p(C₂H₄O)_q(C₃H₆O)_rR³, en la que p es un número de 1 a 3, q es un número de 4 a 15 y r es un número de 0 a 3. Los índices p, q y r son en este caso valores promedio. Si el resto R¹ presenta 3 ó 4 átomos de carbono, la cadena de polioxialquileo del resto R² inicia con al menos una unidad de oxipropileno. De este modo se garantiza que también en el caso de un número bajo de carbonos del resto R¹ los compuestos según la invención presenten la estabilidad frente a la hidrólisis deseada.

n indica el número de unidades de siloxilo difuncionales y tiene un valor de 1 a 3.

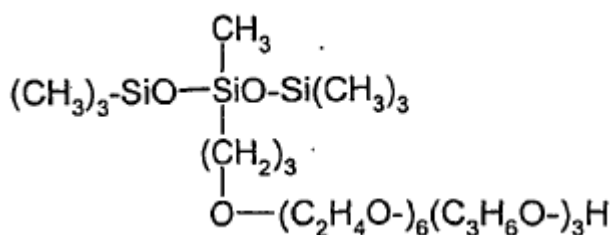
Para garantizar la solubilidad en agua y las propiedades de red del poliéter de organopolisiloxano, debe cumplirse la condición de que al menos el 50 % en moles de los grupos oxialquileo sean grupos oxietileno.

Preferentemente el resto -R¹-O-R² tiene un peso molecular de 400 a 700.

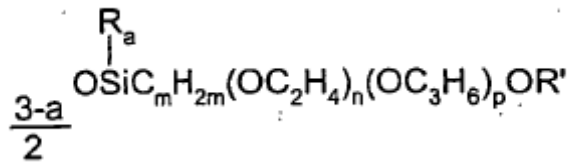
R³ es un resto hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto acetilo. Preferentemente R³ es un resto hidrógeno.

El contenido del documento EP-A 0 612 754 B 1 está comprendido conjuntamente por la presente solicitud.

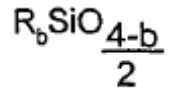
Organopolisiloxano poliéteres adecuados en el sentido de la presente invención son también el



(TEGO®wet 255, empresa Tego Chemie Service GmbH) así como los compuestos según el documento US-A 3,299,112 cuyo contenido está comprendido conjuntamente por la presente solicitud y en el que se describen los compuestos de siloxanos con un grupo de fórmula (A)



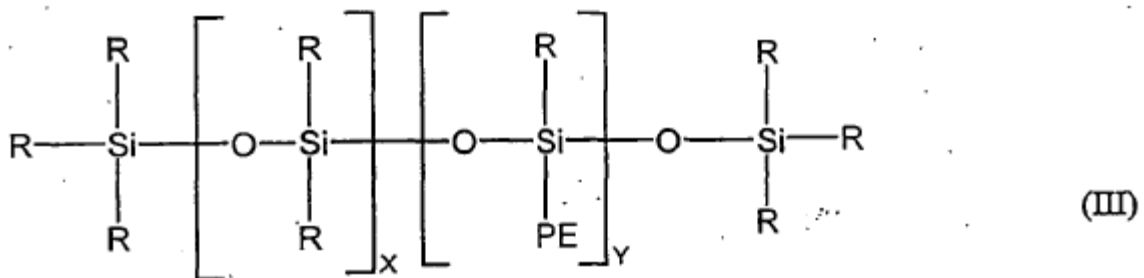
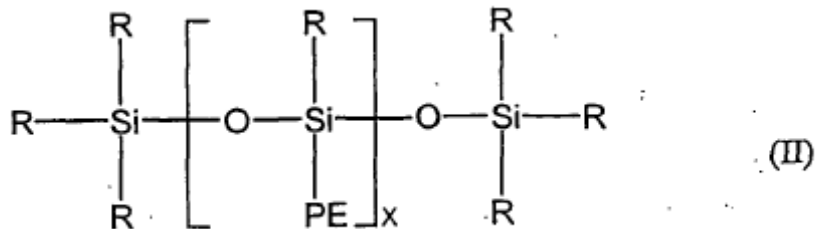
y 1 a 4 grupos de fórmula (B)

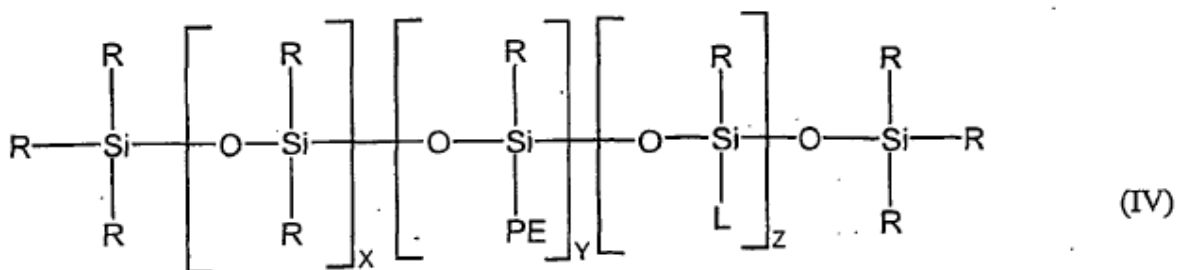


en la que

- 5 a representa de 0 a 2
 b representa de 2 a 3
 R representa metilo o etilo
 R' representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono
 m representa de 2 a 4
 10 n representa de 4 a 1
 p representa de 0 a 5,
 la relación n con respecto a p es al menos 2 a 1
 n + p representa de 4 a 17
 15 y el grupo alcóxipoli(etileno) de átomo de silicio de (A) está unido a través de al menos 2 átomos de carbono de un grupo C_mH_{2m}.

Los organopolisiloxano poliéteres muy especialmente bien adecuados en el sentido de la presente invención corresponden a la fórmula II, m y IV.





en las que PE representa $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m\text{-CH}_3$ con n, m independientemente uno de otro representan un número entero de 1 a 100,

X representa de 1 a 200, preferentemente representa de 1 a 25,

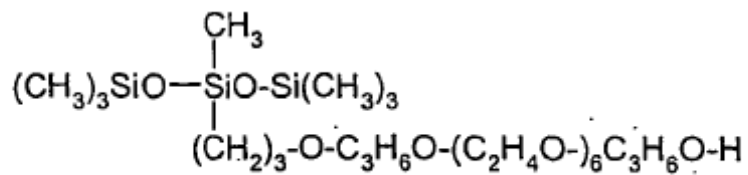
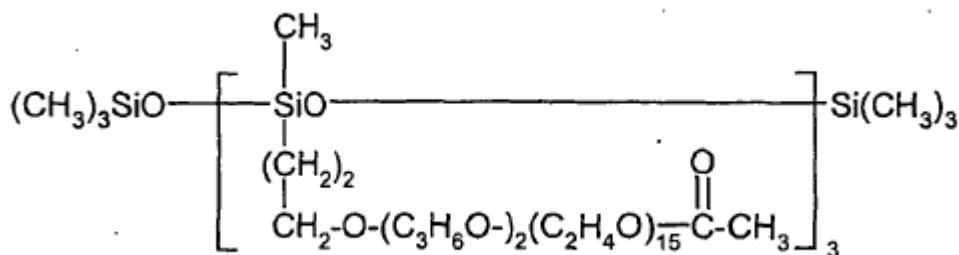
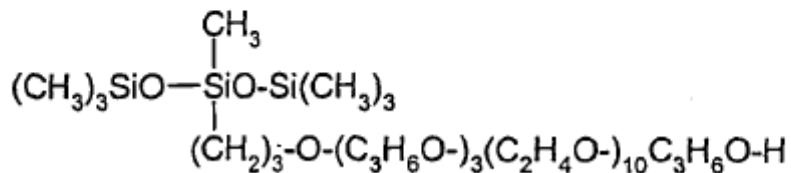
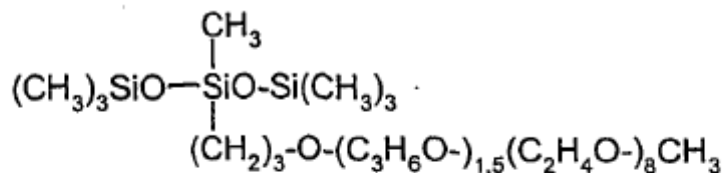
5 Y representa de 1 a 50, preferentemente representa de 2 a 10,

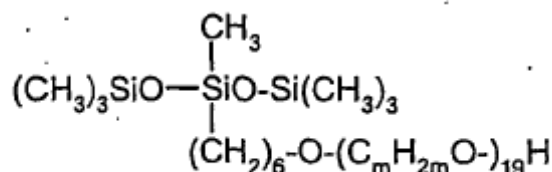
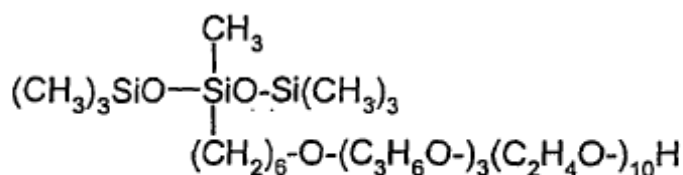
Z representa de 1 a 50, preferentemente representa de 2 a 10

L representa alquilo C_2 a C_{18} , preferentemente representa alquilo C_2 a C_8 y

10 R representa alquilo C_1 a C_4 , preferentemente representa alquilo C_1 a C_5 , de manera especialmente preferente representa etilo o metilo, de manera muy especialmente preferente representa metilo, tal como se describen en el catálogo de productos Degussa Performance Chemicals, Goldschmidt Industrial Specialities, Product Catalogue Functional Materials Inv.-Nº. 31-01 de 02/2002.

Los organopolisiloxano poliéteres especialmente preferentes según la invención tienen las fórmulas





en las que m representa 2 ó 4.

5 Los organopolisiloxano éteres de la empresa Degussa se venden con la marca Tegopren®. De manera especialmente preferente según la invención son adecuados para polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, Tegopren® 5840 y Tegopren® 5847.

Los pesos moleculares (promedio en peso) de los organopolisiloxano poliéteres adecuados según la invención ascienden a de 200 a 20.000, preferentemente de 300 a 3000, de manera especialmente preferente de 400 a 1000.

10 Los organopolisiloxano poliéteres se utilizan en una cantidad desde 0,4 g hasta 15 g, preferentemente en una cantidad desde 1 g hasta 8 g por litro de polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.

El tratamiento del polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado, con un organopolisiloxano de poliéster puede realizarse como producto húmedo en un filtro de vacío, en suspensión acuosa en un reactor o como lecho sólido o lecho fluidizado en una columna. Preferentemente el tratamiento tiene lugar en una columna, añadiéndose el organopolisiloxano poliéter disuelto en de 0,2 a 10 l de agua, preferentemente de 0,3 a 3 l de agua.

15 Ha resultado ser muy conveniente conducir aire, nitrógeno u otro gas inerte a través de la suspensión acuosa durante el tratamiento. De esta manera se obtienen intercambiadores de iones con propiedades de fluidez especialmente favorables.

20 En una forma de realización especial de la presente invención el tratamiento del polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado, se realiza con organopolisiloxano poliéter en presencia de un aceite. El aceite reduce la formación de espuma por el aire o nitrógeno y no perjudica la acción del organopolisiloxano poliéter.

Como aceite se utilizan sustancias a base de aceites orgánicos, siloxanos modificados orgánicamente, siliconas, aceites minerales, poliéteres y otras sustancias hidrófobas. Preferentemente se utilizan aceites minerales o aceites de silicona a base de polidimetilsiloxano. También son muy adecuadas mezclas de distintos aceites.

25 Los aceites se utilizan en una cantidad desde 0,2 g hasta 8 g, preferentemente en una cantidad desde 0,5 g hasta 4 g por litro de polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.

30 Las mezclas de sustancias fluidas que pueden obtenerse según la invención, especialmente los intercambiadores de iones fluidos monodispersados o heterodispersados presentan una fluidez extraordinariamente buena, que se mantiene completamente tras periodos de almacenamiento prolongado varios meses también a temperatura elevada (por ejemplo 50 °C) o baja temperatura (por ejemplo -10 °C). Los productos son especialmente bien adecuados para el llenado de filtros y cartuchos.

Debido a la extraordinaria libre fluidez, los intercambiadores de cationes e intercambiadores de aniones tratados con organopolisiloxano poliéteres son adecuados para numerosas aplicaciones.

Por tanto, la presente invención se refiere también al uso de mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéteres y polímeros de poliestireno reticulados, funcionalizados para dar intercambiadores de aniones en perlas

- 35
- para la eliminación de aniones de disoluciones acuosas u orgánicas o sus vapores
 - para la eliminación de aniones de condensados,
 - para la eliminación de partículas de color de disoluciones acuosas u orgánicas,

- para la decoloración y desalación de disoluciones de glucosa, sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta o azúcares, preferentemente de mono- o disacáridos, especialmente disoluciones de fructosa, azúcar de caña, disolución de azúcar de remolacha, por ejemplo en la industria azucarera, industrias lácteas, industria del almidón y en la industria farmacéutica,
- 5 - para la eliminación de componentes orgánicos de disoluciones acuosas, por ejemplo de ácidos húmicos de aguas superficiales,
- para la purificación y el tratamiento de aguas en la industria química y industria electrónica, especialmente para la producción de agua ultrapura,
- 10 - en combinación con intercambiadores de cationes macroporosos y/o en forma de gel para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, especialmente en la industria azucarera.

La presente invención se también refiere a

- procedimientos para la eliminación de aniones, preferentemente aniones de ácidos fuertes, tales como cloruro, sulfato, nitrato de disoluciones acuosas u orgánicas y sus vapores,
- 15 - procedimientos para la eliminación de aniones, preferentemente de aniones de ácidos fuertes tales como cloruro, sulfato, nitrato de condensados,
- procedimiento para la eliminación de partículas de color de disoluciones acuosas u orgánicas,
- procedimiento para la decoloración y desalación de disoluciones de glucosa, sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta o azúcares, preferentemente de mono- o disacáridos, especialmente disoluciones de azúcar de caña, fructosa azúcar de remolacha, por ejemplo en la industria azucarera, del almidón o farmacéutica o en industrias lácteas,
- 20

procedimientos para la eliminación de componentes orgánicos de disoluciones acuosas, por ejemplo de ácidos húmicos de aguas superficiales con la utilización de mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéter y polímeros de poliestireno reticulados, funcionalizados, para dar intercambiadores de aniones en perlas.

25 Pero también es objeto de la presente invención el uso de mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéteres con polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados, para dar intercambiadores de cationes

- para la eliminación de cationes, partículas de color o componentes orgánicos de disoluciones acuosas u orgánicas y condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso o de turbina,
- para el desendurecimiento en el intercambio neutro de disoluciones acuosas u orgánicas y condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso o de turbina,
- 30 - para la purificación y el tratamiento de aguas de la industria química, de la industria electrónica y de centrales eléctricas,
- para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, caracterizado porque éstas se utilizan en combinación con intercambiadores de aniones macroporosos y/o en forma de gel,
- 35 - para la decoloración y desalación de sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta y disoluciones acuosas de azúcares,
- para el tratamiento de agua potable o para la producción de agua ultrapura (necesaria en la fabricación de microchips para la industria informática), para la separación cromatográfica de glucosa y fructosa y como catalizadores para distintas reacciones químicas (tales como por ejemplo en la fabricación de bisfenol A a partir de fenol y acetona).

40 Por tanto la presente invención se refiere también a

- procedimientos para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso o de turbina, caracterizados porque según la invención se utilizan intercambiadores de cationes tratados con organopolisiloxano poliéteres en combinación con intercambiadores de aniones macroporosos y/o en forma de gel heterodispersados o monodispersados,
- 45 - combinaciones de intercambiadores de cationes tratados según la invención con organopolisiloxano poliéteres con intercambiadores de aniones macroporosos y/o en forma de gel heterodispersados o monodispersados, para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso o de turbina,
- procedimientos para la purificación y el tratamiento de aguas de la industria química, de la industria electrónica y de centrales eléctricas, caracterizados porque se utilizan intercambiadores de cationes
- 50

tratados según la invención con organopolisiloxano poliéteres

- procedimientos para el desendurecimiento en el intercambio neutro de disoluciones acuosas u orgánicas y condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso o de turbina, caracterizados porque se utilizan intercambiadores de cationes tratados según la invención con organopolisiloxano poliéteres,
- 5 - procedimientos para la decoloración y desalación de sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta y disoluciones acuosas de azúcares en la industria azucarera, del almidón o farmacéutica o industrias lácteas, caracterizados porque se utilizan mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéteres y polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados para dar intercambiadores de cationes.

10 **Ejemplos**

Examen de la fluidez

Descripción del embudo para el examen de la fluidez

- 15 La muestra de resina que va a examinarse se carga desde arriba en el embudo cerrado por abajo (figura 1), llenándose completamente el embudo con resina. Para el examen de la fluidez se abre la abertura inferior del embudo y se mide el tiempo hasta el vaciado completo del embudo. Una resina se considera fluida, cuando la resina ha fluido libremente por el embudo en un tiempo adecuado. Adecuado el sentido de la presente invención es el tiempo disponible en la práctica para el llenado de un cartucho con material de resina. Las resinas no fluidas permanecen en el embudo y no fluyen.

Ejemplo 1 Comparación sin sustancia tensioactiva

- 20 En una columna de vidrio con un diámetro de 15 cm y una longitud de 70 cm se cargan 500 ml de polímero de poliestireno en perlas funcionalizado para dar el intercambiador de cationes, fabricado según el documento EP-A 1 000 659. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 ml de agua. A continuación se deja fluir de nuevo el agua y se bombea de nuevo a través de la resina. Después se introduce aire a través de la suspensión durante 30 minutos. Toda la suspensión se añade a un filtro de vacío y se aspira durante 5 minutos. De la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina no fluye por el embudo.

Ejemplo 2 Comparación con sustancia tensioactiva según el documento EP-A 0 868 212

- 30 En una columna de vidrio con un diámetro de 15 cm y una longitud de 70 cm se cargan 500 ml de polímero de poliestireno en perlas funcionalizado para dar el intercambiador de cationes, fabricado según el documento EP-A 1 000 659. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 ml de una disolución acuosa al 0,5 % en peso del emulsionante Mersolat K 30®, un tensioactivo aniónico de tipo de los sulfonatos de parafina según el documento EP-A 0 868 212. A continuación se deja fluir de nuevo la disolución y se bombea una vez más a través de la resina. Después se introduce aire a través de la suspensión durante 30 minutos. Toda la suspensión se añade a un filtro de vacío y se aspira durante 5 minutos. A partir de la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina no fluye por el embudo.

Ejemplos 3 (según la invención)

- 40 En una columna de vidrio, diámetro 15 cm, longitud 70 cm, se cargan 500 ml de polímero de poliestireno en perlas funcionalizado para dar el intercambiador de cationes no fluido, fabricado según el documento EP-A 1 000 659. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 g de una disolución acuosa, que contiene un 0,5 % en peso del organopolisiloxano poliéter alcoxilado Tegopren® 5840 así como un 0,25 % en peso de agente antiespumante. A continuación se deja fluir de nuevo la disolución y se bombea de nuevo a través de la resina. Toda la suspensión se añade a un filtro de vacío y se aspira durante 5 minutos. De la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina fluye en 3 segundos completamente por el embudo.

Ejemplo 4 (según la invención)

- 50 En una columna de vidrio, diámetro 15 cm, longitud 70 cm, se cargan 500 ml de polímero de poliestireno en perlas funcionalizado para dar el intercambiador de cationes no fluido, fabricado según el documento EP-A 1 000 659. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 ml de una disolución acuosa, que contiene un 0,5 % en peso del organopolisiloxano poliéter alcoxilado Tegopren® 5847 así como un 0,25 % en peso de agente antiespumante. A continuación se deja fluir de nuevo la disolución y se bombea de nuevo a través de la resina. Después se introduce aire a través de la suspensión durante 30 minutos. Toda la suspensión se añade a un filtro de vacío y se aspira durante 5 minutos. De la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina fluye en 2 segundos completamente por el embudo.

Ejemplo 5

- 5 En una columna de vidrio, diámetro 15 cm, longitud 70 cm, se cargan 500 ml de una mezcla compuesta por 250 ml de polímero de poliestireno en perlas reticulado y funcionalizado para dar el intercambiador de cationes, no fluido, fabricado según el documento EP-A 1000 659, así como 250 ml de polímero de poliestireno en perlas reticulado y funcionalizado para dar el intercambiador de aniones, no fluido, fabricado según el documento EP-A 1 000 660,. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 ml de agua. A continuación se deja fluir de nuevo el agua y se bombea de nuevo a través de la resina. A partir de la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina no fluye por el embudo.

Ejemplo 6 (según la invención)

- 10 En una columna de vidrio, diámetro 15 cm, longitud 70 cm, se cargan 500 ml de una mezcla compuesta por 250 ml de polímero de poliestireno en perlas reticulado y funcionalizado para dar el intercambiador de cationes, no fluido, fabricado según el documento EP-A 1 000 659, así como 250 ml de polímero de poliestireno en perlas reticulado y funcionalizado para dar el intercambiador de aniones, no fluido, fabricado según el documento EP-A 1 000 660. Desde abajo se bombean en 40 minutos 360 ml de una disolución acuosa, que contiene un 0,5 % en peso del organopolisiloxano poliéteralcoxilado Tegopren® 5840 así como un 0,25 % en peso de agente antiespumante. A continuación se deja fluir de nuevo la disolución y se bombea a continuación de nuevo a través de la resina. De la masa de resina aspirada se carga una cantidad parcial en el embudo para la determinación de la fluidez. La masa de resina fluye en 2 segundos por el embudo.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de sustancias a base de organopolisiloxano poliéter, **caracterizadas porque** como sustancia o componente adicional se utiliza un polímero obtenido a partir de una suspensión acuosa, preferentemente un polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.
- 5 2. Uso de las mezclas de sustancias según la reivindicación 1, como intercambiadores de iones fluidos o adsorbedores fluidos, preferentemente intercambiadores de iones fluidos monodispersados o heterodispersados.
3. Mezclas de sustancias según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** además de organopolisiloxano poliéter contienen polímeros de poliestireno en perlas reticulados funcionalizados para dar intercambiadores de cationes y/o polímeros de poliestireno en perlas funcionalizados para dar intercambiadores de aniones.
- 10 4. Procedimiento para la fabricación de intercambiadores de iones fluidos, **caracterizado porque** se mezcla un organopolisiloxano poliéter y polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.
5. Mezclas de sustancias según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el organopolisiloxano poliéter un peso molecular 200 hasta 20.000.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se emplea una combinación de organopolisiloxano poliéter y aceite.
7. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el organopolisiloxano poliéter se utiliza en una cantidad desde 0,4 g hasta 15 g por litro de polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el organopolisiloxano poliéter se emplea en 0,5 gramos a 20 gramos por litro de disolución acuosa.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el aceite se utiliza en una cantidad desde 0,2 g hasta 8 g por litro de polímero de poliestireno en perlas reticulado, funcionalizado.
10. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el tratamiento de los polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados en suspensión acuosa se realiza adicionalmente con introducción de aire, nitrógeno u otros gases.
- 25 11. Uso de las mezclas de sustancias según la reivindicación 1, para el llenado de cartuchos y filtros.
12. Cartuchos que contienen una mezcla de sustancias según la reivindicación 1.
13. Uso de mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéteres y polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados para dar intercambiadores de aniones
 - para la eliminación de aniones de disoluciones acuosas u orgánicas o de sus vapores
 - 30 - para la eliminación de aniones de condensados,
 - para la eliminación de partículas de color de disoluciones acuosas u orgánicas,
 - para la decoloración y desalación de disoluciones de glucosa, sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta o azúcares, preferentemente de mono- o disacáridos, especialmente disoluciones de fructosa, azúcar de caña, disolución de azúcar de remolacha, por ejemplo en la industria
 - 35 azucarera, industrias lácteas, industria del almidón y en la industria farmacéutica,
 - para la eliminación de componentes orgánicos de disoluciones acuosas, por ejemplo de ácidos húmicos de aguas superficiales,
 - para la purificación y el tratamiento de aguas en la industria química e industria electrónica, especialmente para la producción de agua ultrapura,
 - 40 - en combinación con intercambiadores de cationes macroporosos y/o en forma de gel para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, especialmente en la industria azucarera.
14. Uso de mezclas de sustancias de organopolisiloxano poliéteres con polímeros de poliestireno en perlas reticulados, funcionalizados para dar intercambiadores de cationes
 - para la eliminación de cationes, partículas de color o componentes orgánicos de disoluciones acuosas u orgánicas y condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso de turbina,
 - 45 - para el desendurecimiento en el intercambio neutro de disoluciones acuosas u orgánicas y condensados, tales como por ejemplo condensados de proceso de turbina,
 - para la purificación y el tratamiento de aguas de la industria química, de la industria electrónica y de centrales eléctricas,
 - 50 - para la desmineralización de disoluciones acuosas y/o condensados, **caracterizado porque** estas se utilizan en combinación con intercambiadores de aniones macroporosos y/o en forma de gel,
 - para la decoloración y desalación de sueros de la leche, caldos diluidos de gelatina, zumos de fruta, mostos de fruta y disoluciones acuosas de azúcares,

- para el tratamiento de agua potable o para la fabricación de agua ultrapura (necesaria en la producción de microchips para la industria informática), para la separación cromatográfica de glucosa y fructosa y como catalizadores para distintas reacciones químicas (tales como por ejemplo en la fabricación de bisfenol A a partir de fenol y acetona).

5

Fig. 1

