

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 310**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/00** (2006.01)

**C08L 25/18** (2006.01)

**C08F 8/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2012 PCT/US2012/020543**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12094632**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2012 E 12727954 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2661467**

54 Título: **Método de reticulación y artículos producidos por este método**

30 Prioridad:

**07.01.2011 CN 201110002777**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.07.2017**

73 Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)  
1 River Road  
Schenectady, NY 12345, US**

72 Inventor/es:

**XIA, ZIJUN;  
FANG, JIANHUA;  
MACDONALD, RUSSELL, JAMES;  
LU, SU;  
YANG, HAI y  
BARBER, JOHN, H.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 624 310 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**

Método de reticulación y artículos producidos por este método

**Antecedentes de la invención****5 Campo de la invención**

Formas de realización de la presente invención se refieren a un método de reticulación y a artículos producidos por el mismo, particularmente a un método para reticular polímeros estirénicos y artículos producidos por el mismo.

**10 Descripción de la técnica anterior**

Los polímeros de intercambio de cationes tienen amplias aplicaciones en la industria. La capacidad de intercambio de iones (IEC) es uno de los parámetros más importantes, que tienen altos efectos sobre las propiedades de los polímeros. Las IECs altas imparten alta conductividad iónica a los polímeros de intercambio de iones. No obstante, los polímeros con IECs altas causan a menudo hinchamiento o incluso disolución en agua. Desde el punto de vista del uso práctico, es muy deseable desarrollar polímeros de intercambio de iones con IEC alta, grado de hinchamiento bajo y alta estabilidad térmica. La reticulación es un método común y efectivo para suprimir el grado de hinchamiento y mejorar la estabilidad.

20 JING XU ET AL: "A New Crosslinked Sulfonated Polystyrene for Proton Exchange Fuel Cell Membrane", HIGH PERFORMANCE POLYMERS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 22, N° 4, 1 Junio de 2010 (2010-06-01), por ejemplo, describe la preparación de una serie de membranas de poliestireno sulfonadas reticuladas, donde el poliestireno es sulfonado primero, luego transformado en una membrana y entonces reticulado en presencia de solución de pentóxido fosforoso / ácido metanosulfónico.

**25 Descripción breve**

En un aspecto, formas de realización descritas aquí se refieren a un método para reticular un polímero estirénico, que comprende: proporcionar un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado en presencia de un ácido polifosfórico.

En una forma de realización, el polímero estirénico es seleccionado de un grupo que consta de un homopolímero de un monómero estirénico, un copolímero de un monómero estirénico con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos.

35 En una forma de realización, la reticulación se realiza a una temperatura de 100°C o mayor, en particular a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C.

40 En una forma de realización, el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 10%-80%, con preferencia de 20%-70%.

45 En una forma de realización, la reticulación se realiza formando una composición que comprende el polímero estirénico parcialmente sulfonado para obtener una pieza moldeada, y sumergir la pieza moldeada en el ácido polifosfórico. En otra forma de realización, la pieza moldeada es seleccionada de un grupo que consta de una película, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca.

Aquí se describe un artículo que comprende al menos un componente que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de la invención.

50 Aquí se describe un aparato de tratamiento del agua, que comprende al menos un componente que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de la invención.

55 Aquí se describe una membrana de intercambio de iones, que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de la invención. La membrana de intercambio de iones puede tener una Capacidad de Intercambio de Iones (IEC) de 1,9 a 2,5 meq/g.

En otro aspecto, aquí se describen formas de realización que se refieren a un proceso para tratar agua, que comprende poner en contacto agua con la membrana de intercambio de iones de la invención.

60 Éstas y otras características, aspectos y ventajas de la invención se pueden comprender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada.

**Descripción detallada de la invención**

En la memoria descriptiva siguiente y en las reivindicaciones que siguen se hará referencia a un número de términos que se definirán para que tengan los siguientes significados.

5 Las formas singulares “uno”, “una” y “el” incluyen referencias plurales, a no ser que el contexto dicte claramente otra cosa.

10 “Opcional” u “opcionalmente” significan que el evento o circunstancia descritos posteriormente pueden ocurrir o no y que la descripción incluye casos en los que el evento ocurre y casos en los que no ocurre.

15 El lenguaje de aproximación, cuando se utiliza aquí a través de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se puede aplicar para modificar cualquier representación cuantitativa que podría variar admisiblemente sin resultar un cambio en la función básica a la que se refiere. De acuerdo con ello, un valor modificado por un término o términos tales como “aproximadamente” o “sustancialmente” no están limitados al valor preciso especificado. En al menos algunos casos, el lenguaje de aproximación puede corresponder a la presión de un instrumento para medir un valor. Aquí y a través de toda la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se pueden combinar y/o intercambiar limitaciones de rango, tales rangos son identificados e incluyen todos los sub-rangos contenidos aquí, a no ser que el contexto o el lenguaje indique otra cosa.

20 Cuando se utiliza aquí, “polímero” significa un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, o bien del mismo tipo o de diferente tipo. El término genérico “polímero” comprende los términos “homopolímero”, “copolímero” y similares.

25 Cuando se utiliza aquí, “copolímero” significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico “copolímero” incluye el término “bipolímero” (que se emplea normalmente para referirse a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término “terpolímero” (que se emplea normalmente para referirse a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También comprende polímeros fabricados polimerizando cuatro o más tipos de monómeros.

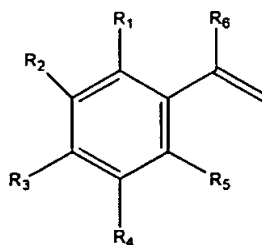
30 En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para reticular un polímero estirénico, que comprende:

proporcionar un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y

reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado en presencia de un ácido polifosfórico.

35 Cuando se utiliza aquí, el término “polímero estirénico” se refiere a un polímero que comprende una unidad monomérica estirénica, que puede incluir un homopolímero, un copolímero, y una combinación de ellos.

40 Cuando se utiliza aquí, el término “monómero estirénico” incluye estireno representado por la fórmula  $C_6H_5CH=CH_2$ , y sus compuestos derivados, por ejemplo derivados estirénicos. En una forma de realización, el monómero estirénico puede ser de la fórmula siguiente:



45 en la que cada uno de  $R_1$  a  $R_6$  está seleccionado independientemente del grupo que consta de  $C_1$ - $C_{20}$  alquilo o alcoxi, y un halógeno, con la salvedad de que al menos uno de  $R_1$  a  $R_5$  es un hidrógeno. En una forma de realización, el  $C_1$ - $C_{20}$  alquilo o alcoxi incluye, pero no está limitado a metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-hexilo, metoxi, etoxi, i-propoxi, t-butiloxi y hexiloxi. En una forma de realización, ejemplos del halógeno incluyen, por ejemplo, flúor, cloro y bromo. En una forma de realización, cada uno de  $R_1$  a  $R_6$  es hidrógeno, es decir, es monómero estirénico de estireno.

50 En una forma de realización, el polímero estirénico está seleccionado de un grupo que consta de un homopolímero de un monómero estirénico, un copolímero de un monómero estirénico con uno o más comonómeros y una

combinación de ellos.

5 Comonómeros adecuados que se pueden utilizar en formas de realización descritas aquí incluyen varios compuestos, como se conoce en la técnica, polimerizables con el monómero estirénico. Los comonómeros incluyen, pero no están limitados a  $\alpha$ -olefinas, tales como etileno, propileno y butileno; dienos que incluyen dienos conjugados, tales como 1,3-butadieno e isopreno, y dienos no-conjugados, tales como 1,2-butadieno y 1,4-pentadieno; otros comonómeros, tales como acrilonitrilo, y similares.

10 En una forma de realización, el polímero estirénico está seleccionado de un grupo que consta de un homopolímero de estireno, un copolímero de estireno con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos. En una forma de realización preferida, el polímero estirénico es un homopolímero de estireno, es decir, poliestireno. Cuando el polímero estirénico es poliestireno, se obtiene poliestireno reticulado por el método de la invención.

15 En una forma de realización, el polímero estirénico útil para la invención puede tener un peso molecular medio numérico de al menos 5.000 unidades de masa atómica, específicamente al menos 8.000 unidades de masa atómica. En otra forma de realización, el polímero estirénico útil para la invención puede tener un peso molecular medio numérico de hasta 5.000.000 de unidades de masa atómica, específicamente hasta 2.000.000 de unidades de masa atómica. En una forma de realización, el polímero estirénico útil para la invención puede tener un peso molecular medio numérico de al menos 10.000 a 1.000.000 de unidades de masa atómica, específicamente de 20.000 a 800.000 unidades de masa atómica.

20 En una forma de realización, el polímero estirénico útil para la invención se selecciona de poliestireno, que tiene un peso molecular medio numérico de 10.000 a 2.000.000 de unidades de masa atómica, específicamente de 20.000 a 800.000 unidades de masa atómica.

25 El polímero estirénico se puede preparar de una manera continua o por cargas o cualquier método conocido por los técnicos en la materia, incluyendo polimerización en solución, polimerización en emulsión, y polimerización en suspensión.

30 Por ejemplo, se puede preparar un polímero estirénico por un método de polimerización en solución como sigue: se introducen el monómero estirénico, un disolvente, un iniciador, y opcionalmente uno o más comonómero(s) en un reactor y se calientan para permitir la reacción de polimerización. En la polimerización en solución, se pueden utilizar un reactor individual, o múltiples reactores con al menos 2, al menos 3 reactores, etc. Se puede utilizar disolvente para controlar la viscosidad y para controlar el peso molecular como un agente de transferencia de cadena, cuya cantidad depende de la estructura del / los reactor(es) y del peso molecular deseado del producto. La temperatura del / los reactor(es) se puede seleccionar como se desee, por ejemplo aproximadamente 90-200°C.

El polímero estirénico útil para la invención puede estar disponible en el comercio.

40 En la preparación del polímero estirénico sulfonado, un anillo fenilo en las unidades repetidas de monómero estirénico es sustituido típicamente por un grupo de ácido sulfónico y raramente sustituido por grupos múltiples de ácido sulfónico. Cuando se utiliza aquí, el término "polímero estirénico parcialmente sulfonado" se refiere a un polímero estirénico sulfonado con un grado de sulfonación inferior a 100 %, en otras palabras, en el polímero estirénico parcialmente sulfonado, algunos anillos fenilo en las unidades repetidas de monómero estirénico están sustituidos por grupos de ácido sulfónico, mientras que otros no están sustituidos por ningún grupo de ácido sulfónico. El grado de sulfonación se define como el porcentaje de anillos fenilo sulfonados (es decir, anillo fenilo fijado a un grupo de ácido sulfónico) en la estructura de un polímero estirénico sulfonado sobre la base del número total de anillos fenilo.

50 El grado de sulfonación se puede calcular como sigue:

$$\text{Grado de sulfonación} = n_{\text{-SO}_3\text{H}}/n_{\text{anillo fenilo}} * 100 \%$$

55 en el que  $n_{\text{-SO}_3\text{H}}$  y  $n_{\text{anillo fenilo}}$  representan los moles de grupos de ácido sulfónico y los moles de anillos benceno, respectivamente.

Si cada anillo benceno está sustituido por un grupo de ácido sulfónico, el grado de sulfonación será igual a 100 %. El grado de sulfonación se puede determinar de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, tal como titulación y  $^1\text{H-RMN}$ .

60 El polímero estirénico parcialmente sulfonado utilizado en la invención se puede obtener por sulfonación de un polímero estirénico con un reactivo de sulfonación.

En el proceso de sulfonación, se puede utilizar normalmente un disolvente. El disolvente puede incluir varios

disolventes conocidos por los técnicos en la materia, por ejemplo hidrocarburos halogenados, tales como alcanos clorados, y cicloalcanos, tales como ciclohexano. Además, el ácido sulfúrico concentrado se puede utilizar como un disolvente y en este caso sirve también como el propio reactivo de sulfonación.

5 En una forma de realización, los agentes de sulfonación útiles para la invención pueden incluir, pero no están limitados a ácido sulfúrico concentrado, óleo, SO<sub>3</sub>, sulfato de acilo. En otra forma de realización, los reactivos de sulfonación pueden seleccionarse de sulfatos de acilo. Ejemplos de sulfatos de acilo incluyen, pero no están limitados a sulfato de acetilo, sulfato de propionilo y sulfato de butirilo.

10 En una forma de realización, la sulfonación de polímero de estirénico se puede realizar como sigue: se disuelve polímero estirénico en un disolvente apropiado, tal como 1,2-dicloroetano, seguido por la adición de sulfato de acilo, tal como sulfato de acetilo, sulfato de propionilo y sulfato de butirilo, en particular, sulfato de acetilo, para permitir la reacción; la reacción se puede enfriar por alcohol (por ejemplo, etanol). Después de la retirada del disolvente, el lavado y el secado, se obtiene polímero estirénico parcialmente sulfonado. El grado de sulfonación del polímero  
15 estirénico parcialmente sulfonado obtenido de esta manera está en una relación lineal con la cantidad de reactivo de sulfonación dentro de un cierto rango, dando como resultado un control fácil del grado de sulfonación.

En una forma de realización, el sulfato de acilo se puede preparar como sigue: se disuelve ácido grado con un peso molecular alto en ciclohexano, luego se trata con SO<sub>3</sub> en una cierta relación (por ejemplo, la relación molar de ácido con respecto a SO<sub>3</sub> = 1,6:1). Aunque SO<sub>3</sub> no es soluble en ciclohexano, se puede disolver rápidamente y formar una solución homogénea en presencia de ácido carboxílico a temperatura ambiente. Por ejemplo, se mezclan ácidos grasos C<sub>12</sub> y C<sub>18</sub> con SO<sub>3</sub>, resultando sulfato de lauroilo y sulfato de estearoilo, respectivamente. La reacción de ácido graso y SO<sub>3</sub> se puede expresar como:



En otra forma de realización, se puede preparar sulfato de acilo por la reacción de cloruro de acilo y ácido sulfúrico. La reacción de cloruro de acilo y ácido sulfúrico se puede expresar como:



En otra forma de realización, el sulfato de acilo se puede preparar por la reacción de anhídrido y ácido sulfúrico concentrado. La reacción de anhídrido y ácido sulfúrico se puede expresar como:

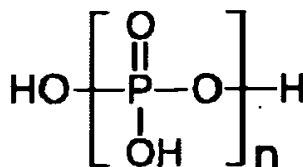


En las ecuaciones anteriores, R se puede seleccionar de alquilos C<sub>1</sub> – C<sub>20</sub>, incluyendo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-undecilo y n-heptadecilo.

40 Seleccionando las condiciones apropiadas y reactivos de sulfonación apropiados, se pueden obtener polímeros estirénicos parcialmente sulfonados con varios grados de sulfonación. En una forma de realización, el polímero estirénico parcialmente sulfonado útil para la invención tiene un grado de sulfonación de 10% a 80%. En otra forma de realización el polímero estirénico parcialmente sulfonado útil para la invención tiene un grado de sulfonación de 20% -70%. Si el grado de sulfonación es demasiado bajo, la IEC del producto final resultante será relativamente  
45 baja, lo que puede limitar la aplicabilidad del producto final. Si el grado de sulfonación es demasiado alto, el polímero estirénico parcialmente sulfonado puede tener una solubilidad grande en agua, afectando negativamente a la estabilidad del producto final.

50 En un método de la invención, se utiliza ácido polifosfórico como un catalizador para la reticulación de polímero parcialmente sulfonado.

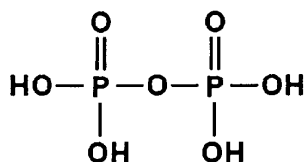
Cuando se utiliza aquí, el término “ácido polifosfórico” se refiere a compuestos con la fórmula siguiente:



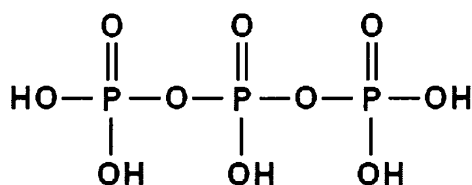
55 en la que n representa el número de unidades de ácido fosfórico en la molécula, que es un entero mayor o igual a 2. El ácido polifosfórico se puede obtener por condensación de dos o más moléculas de ácido orto-fosfórico a través de deshidratación. Por ejemplo, la deshidratación de dos moléculas de ácido orto-fosfórico resulta en ácido polifosfórico con n igual a 2 (es decir, ácido pirofosfórico). Por ejemplo, la deshidratación de tres moléculas de ácido orto-fosfórico

resulta en ácido polifosfórico con n igual a 3 (es decir, ácido trifosfórico). De manera similar, la deshidratación de cuatro moléculas de ácido orto-fosfórico resulta en ácido polifosfórico con n igual a 4 es decir, ácido tetrafosfórico).

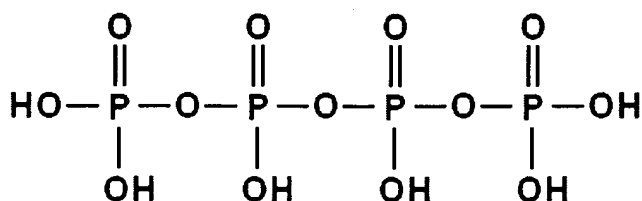
El ácido pirofosfórico, el ácido tripolifosfórico y el ácido tetrapolifosfórico tienen la siguiente fórmula, respectivamente:



ácido pirofosfórico



ácido tripolifosfórico



ácido tetrapolifosfórico

El ácido polifosfórico se forma típicamente por deshidratación de ácido fosfórico, por ejemplo a través de calentamiento y evaporación para eliminar el agua. Por lo tanto, el ácido polifosfórico obtenido es usualmente una mezcla de ácidos polifosfóricos con diferentes valores de n. El ácido polifosfórico está disponible también en el comercio.

El ácido polifosfórico se puede caracterizar por la cantidad de fósforo en forma de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). En una forma de realización, el ácido polifosfórico utilizado en la invención tiene una cantidad de fósforo por pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) de al menos aproximadamente 30 % en peso, basado en el peso total del ácido polifosfórico. En una forma de realización preferida, el ácido polifosfórico utilizado en la invención tiene una cantidad de fósforo por pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) de 60 % en peso a 90 %, particularmente de 75 % en peso a 85 %, basado en el peso total del ácido polifosfórico.

En las condiciones utilizadas en un método de la invención, el ácido polifosfórico está presente en una forma líquida. Por lo tanto, en una forma de realización, se puede realizar un método de la invención sumergiendo el polímero estirénico parcialmente sulfonado en el ácido polifosfórico.

En una forma de realización, el método de la invención se puede realizar formando el polímero estirénico parcialmente sulfonado (o una composición que comprende el polímero estirénico parcialmente sulfonado) para obtener una pieza moldeada, y sumergiendo la pieza moldeada en el ácido polifosfórico. La formación se puede realizar por cualquier proceso conocido por los técnicos en la materia, incluyendo pero no limitada a pieza moldeada por inyección, pieza moldeada por compresión, pieza moldeada por soplado, fundición o extrusión. Los técnicos en la materia pueden seleccionar la forma de la pieza moldeada, si se desea, incluyendo, pero no limitado a película, resina de intercambio de iones y fibra hueca, o similar.

En una forma de realización, el polímero estirénico parcialmente sulfonado se puede realizar a una temperatura de 100°C o mayor, con preferencia a 120°C, más preferentemente al menos a 140°C. Generalmente, la temperatura de reticulación no debería ser demasiado alta. En otra forma de realización, la reticulación se puede realizar a una temperatura a lo sumo de 250°C, con preferencia a lo sumo de 220°C, más preferentemente a lo sumo de 200°C. En una forma de realización preferible, la reticulación de puede realizar a una temperatura de 120°C a 200°C (con

preferencia de 140°C a 190°C).

5 Los técnicos en la materia pueden seleccionar el tiempo de reticulación dependiendo de factores, tales como las condiciones de reticulación (tales como la temperatura), la dimensión de la pieza moldeada, y las propiedades de los productos finales. Por ejemplo, cuando la temperatura de reticulación es baja, se puede seleccionar un tiempo más largo. En una forma de realización, el tiempo de reticulación puede estar en un rango de 5 minutos a 5 horas. En otra forma de realización, el tiempo de reticulación puede ser inferior o igual a 2 horas, inferior o igual a 1,5 horas, o inferior o igual a 1,2 horas.

10 Los inventores de la invención han encontrado que polímero estirénico parcialmente sulfonado puede disolverse bien en muchos disolventes, tales como etanol o dimetil sulfóxido (DMSO), antes de ser tratado con el método de la invención. Después del tratamiento, el polímero se vuelve completamente insoluble en estos disolventes, lo que implica que el polímero estirénico parcialmente sulfonado es reticulado. Los inventores presumen que el grupo sulfónico en el polímero estirénico parcialmente sulfonado reacciona con el átomo de hidrógeno activo sobre los  
15 anillos de benceno no-sulfonados en el polímero para formar una unión sulfonilo altamente estable debido al efecto del ácido polifosfórico, de manera que la reticulación se forma conectando las diferentes cadenas de polímero estirénico con la unión sulfonilo estable.

20 El segundo aspecto de la invención se refiere a un método de tratamiento de un artículo, que comprende proporcionar un artículo que comprende una composición que contiene un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y tratar el artículo en presencia de un ácido polifosfórico.

En una forma de realización, el artículo está seleccionado del grupo que consta de una membrana de intercambio de iones, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca utilizado en el tratamiento de agua.

25 En una forma de realización, el tratamiento se realiza por inmersión del artículo en el ácido polifosfórico. En una forma de realización, el tratamiento se realiza a una temperatura de aproximadamente 100°C o más. En una forma de realización preferida, el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C, con preferencia de 140°C a 190°C. El tiempo de tratamiento se puede seleccionar de acuerdo con las condiciones de tratamiento  
30 (tales como temperatura), los tipos, dimensiones y/o las propiedades deseada del artículo.

Las formas de realización descritas anteriormente en el primer aspecto de la invención pueden ser adecuadas también para el segundo aspecto.

35 El tercer aspecto de la invención se refiere a un método para producir un artículo, que comprende proporcionar una composición que comprende un polímero estirénico parcialmente sulfonado, formar la composición para obtener una pieza moldeada, y tratar la pieza moldeada en presencia de un ácido polifosfórico para obtener el artículo.

40 En una forma de realización, el artículo se selecciona de un grupo que consta de una membrana de intercambio de iones, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca utilizado en el tratamiento de agua.

45 La formación se puede realizar por cualquier proceso conocido por los técnicos en la materia, incluyendo, pero no limitados a moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, fundición o extrusión. Los técnicos en la materia pueden seleccionar la forma de moldeo, si se desea, incluyendo, pero no limitada a una película, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca.

50 En una forma de realización, el tratamiento se realiza por inmersión de la pieza moldeada en el ácido polifosfórico. En una forma de realización, el tratamiento se realiza a una temperatura en de 100°C o más. En una forma de realización preferida, el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C, con preferencia de 140°C a 190°C. El tiempo de tratamiento se puede seleccionar de acuerdo con las condiciones de tratamiento (tales como temperatura), los tipos, dimensiones y/o las propiedades deseada del artículo.

Las formas de realización descritas anteriormente en el primer aspecto de la invención pueden ser adecuadas también para el tercer aspecto.

55 El cuarto aspecto de la invención se refiere particularmente a un método para fabricar una membrana de intercambio de cationes utilizada en el tratamiento de agua, que comprende proporcionar una composición que comprende un poliestireno parcialmente sulfonado, formar la composición en una película, y tratar la película por inmersión de la película en un ácido polifosfórico para obtener la membrana de intercambio de cationes.

60 En una forma de realización, el poliestireno parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 10%-80%, con preferencia de 20-70%.

En una forma de realización, el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C, con

preferencia de 140°C a 190°C.

En una forma de realización, la formación se realiza fundiendo la composición. El espesor de la película preparada por fundición se puede seleccionar de acuerdo con los requerimientos.

La membrana de intercambio de cationes resultante, que tiene buenas propiedades por sí misma, tales como una alta capacidad de intercambio de iones, una baja absorción de agua y una baja relación de hinchamiento, se puede utilizar directamente sin un sustrato. En una forma de realización, la membrana de intercambio de cationes resultante tiene una IEC de 1,9 a 2,5 meq/g.

En una forma de realización, la membrana se puede proporcionar sobre una sustancia tal como una tela no tejida, para mejorar las propiedades de la membrana. La membrana puede prensarse sobre el sustrato.

El quinto aspecto de la invención se refiere a un artículo, que comprende al menos un componente que comprende el poliestireno reticulado preparado de acuerdo con el método descrito en el primer aspecto de la invención.

El artículo puede ser de cualquier forma conocida en la técnica, tal como una membrana o una resina de intercambio de iones. En una forma de realización, como se ha indicado anteriormente, el poliestireno sulfonado se puede formar para obtener una película, que es sumergida posteriormente en el ácido polifosfórico para ser tratado de acuerdo con el método descrito en el primer aspecto de la invención. De esta manera, se puede obtener una membrana de intercambio de iones.

En otra forma de realización el poliestireno sulfonado puede ser granulado para obtener un material en partículas, que es sumergido posteriormente en el ácido polifosfórico para ser tratado de acuerdo con el método descrito en el primer aspecto de la invención. De esta manera, se puede obtener la resina de intercambio de iones.

El sexto aspecto de la invención se refiere a un aparato de tratamiento de agua, que comprende al menos un componente que comprende un poliestireno reticulado producido por el método descrito en el primer aspecto de la invención.

El séptimo aspecto de la invención se refiere a una membrana de intercambio de iones, que comprende un poliestireno reticulado producido por el método descrito en el primer aspecto de la invención. La membrana se puede preparar también de acuerdo con el método del cuarto aspecto. La membrana tiene una Capacidad de Intercambio de Iones (IEC) de 1,9 a 2,5 meq/g.

El octavo aspecto de la invención se refiere a un método para tratar agua, comprendiendo dicho método poner en contacto el agua con la membrana de intercambio de iones de iones del séptimo aspecto. El método para tratar agua se puede realizar de acuerdo con el procedimiento convencional en la técnica. Por ejemplo, se puede tratar agua pasándola a través de la membrana de intercambio de iones a presión. Los técnicos en la materia pueden seleccionar los parámetros para el tratamiento de agua de acuerdo con las propiedades de la membrana tales como la presión, la temperatura y el caudal.

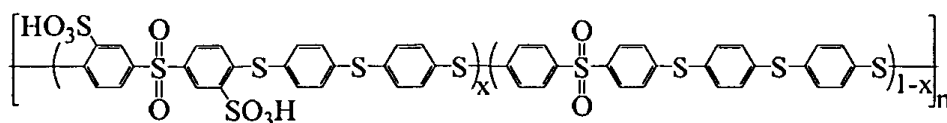
En la técnica anterior, el poliestireno reticulado se prepara generalmente añadiendo un reticulante, divinil benceno, durante la síntesis del poliestireno. El poliestireno reticulado resultante es difícil de procesar, puesto que ha sido reticulado. Además, los procesos de la técnica anterior implican procedimientos complejos de síntesis, y se introduce un grupo de reticulación adicional en la estructura del polímero. También es difícil controlar el procedimiento de reticulación.

En el método de la invención, el polímero estirénico es reticulado después de ser sintetizado. Además, el polímero estirénico parcialmente sulfonado puede formarse para obtener una pieza moldeada, que es reticulada entonces directamente. Por lo tanto, comparado con procesos de la técnica anterior, el método tiene ventajas tales como operación simple, y es fácil controlar el procedimiento de reticulación de acuerdo con los requerimientos. El polímero estirénico parcialmente sulfonado antes de ser reticulado, que tiene buena capacidad de procesamiento, se puede formar fácilmente para obtener una variedad de piezas moldeadas, si se desea. Se puede obtener una variedad de artículos reticulados utilizando el método.

Se ha probado que el ácido polifosfórico y una solución de pentóxido de fósforo, dos tipos de catalizadores diferentes en términos de catalizar la reticulación de un polímero sulfonado, no se pueden intercambiar fácilmente. Además, la estructura del polímero sulfonado puede afectar también mucho al tipo de catalizador adecuado.

Por ejemplo, la poli(sulfuro sulfona) sulfonada, que tiene la fórmula siguiente, sólo se puede reticular con el ácido polifosfórico como un catalizador





(x = 0.4, SPSSF-40)

(x = 0.5, SPSSF-50)

(x = 0.6, SPSSF-60)

(I).

5 La poli(sulfuro sulfona) sulfonada fue reticulada bien utilizando el ácido polifosfórico como el catalizador a 180°C durante un periodo de tiempo muy corto (por ejemplo, 0,5 - 5 h). Después del ensayo de solubilidad, el producto resultante era completamente insoluble en DMSO. Sin embargo, si se utiliza una solución de pentóxido de fósforo / ácido metanosulfónico (de pentóxido de fósforo / ácido metanosulfónico = 1/10, (peso/peso)) como catalizador, no se reticula bien la poli(sulfuro sulfona) sulfonada, incluso a la temperatura óptima de uso de la solución de de pentóxido de fósforo / ácido metanosulfónico, 80°C, durante un periodo de tiempo muy largo (> 48 h). Después del ensayo de la solubilidad, el producto resultante era todavía parcialmente (mayormente) soluble en DMSO.

10 El método de reticulación del polímero estirénico sulfonado (especialmente el poliestireno sulfonado) con el ácido polifosfórico como el catalizador no es obvio, y sus efectos son inesperados.

15 El método en el que se utiliza el ácido polifosfórico como el catalizador para reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado se puede realizar fácilmente y es difícil que contamine el medio ambiente, puesto que el ácido polifosfórico es un ácido no-volátil. El hidrolizado del ácido polifosfórico durante la reticulación del polímero estirénico parcialmente sulfonado es ácido fosfórico, que no es ácido fuerte, tiene causticidad relativamente baja, y no afectará adversamente a las propiedades de los productos reticulados finales.

20 Por el contrario, cuando se utiliza la solución de pentóxido de fósforo como el catalizador para la reticulación del polímero sulfonado, debe utilizarse un disolvente tal como ácido metanosulfónico. El disolvente tal como ácido metanosulfónico es muy volátil, provocando fácilmente contaminación del medio ambiente. Además, el ácido metanosulfónico es un disolvente fuertemente cáustico, que erosionará grandemente el dispositivo utilizado en el método. Además, el ácido metanosulfónico es fuertemente ácido, que degradará el polímero sulfonado durante la reticulación del polímero, resultando el deterioro de las propiedades de los productos reticulados.

25 Además, el ácido polifosfórico se puede reutilizar muchas veces. En condiciones de reticulación similares, el ácido polifosfórico se puede reutilizar aproximadamente 5 veces más que la solución de pentóxido de fósforo.

30 La invención comprende las siguientes formas de realización:

Forma de realización 1. Un método para reticular un polímero estirénico, que comprende:

proporcionar un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y

reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado en presencia de un ácido polifosfórico.

35 Forma de realización 2. El método de la forma de realización 1, en el que el polímero estirénico se selecciona de un grupo que consta de un homopolímero de un monómero estirénico, un copolímero de un monómero estirénico con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos.

40 Forma de realización 3. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 2, en el que la reticulación se realiza a una temperatura de 100°C o más.

45 Forma de realización 4. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 3, en el que la reticulación se realiza en el rango de 120°C a 200°C.

Forma de realización 5. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 4, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 10%-80%.

50 Forma de realización 6. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 5, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 20%-70%.

Forma de realización 7. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 6, en el que la reticulación se realiza formando una composición que comprende el polímero estirénico parcialmente sulfonado para obtener una pieza moldeada, y sumergiendo la pieza moldeada en el ácido polifosfórico.

- Forma de realización 8. El método de la forma de realización 7, en el que la pieza moldeada está seleccionada de una película, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca.
- 5 Forma de realización 9. El método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 8, en el que proporcionar el polímero estirénico parcialmente sulfonado comprende las etapas de:
- proporcionar un polímero estirénico;
  - poner en contacto anhídrido acético con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de acetilo; y hacer reaccionar el sulfato de acetilo con el polímero estirénico para obtener el polímero estirénico parcialmente sulfonado.
- 10 Forma de realización 10. Un artículo que comprende al menos un componente que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de una cualquiera de las formas de realización 1 a 9.
- 15 Forma de realización 11. Un aparato de tratamiento del agua, que comprende al menos un componente que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- Forma de realización 12. Una membrana de intercambio de iones que comprende un poliestireno reticulado producido por el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 20 Forma de realización 13. La membrana de intercambio de iones 12, en la que la membrana tiene una Capacidad de Intercambio de Iones (IEC) de 1,9 a 2,5 meq/g.
- Forma de realización 14. Un método de tratamiento de agua, comprendiendo dicho método poner en contacto el agua con la membrana de intercambio de iones de la forma de realización 12 ó 13.
- 25 Forma de realización 15. Un método para tratar un artículo, que comprende:
- proporcionar un artículo que comprende una composición que comprende un polímero estirénico parcialmente sulfonado;
  - tratar el artículo en presencia de un ácido polifosfórico.
- 30 Forma de realización 16. El método de la forma de realización 15, en el que el artículo es seleccionado del grupo que consta de una membrana de intercambio de iones, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca para el tratamiento de agua.
- 35 Forma de realización 17. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-16, en el que el tratamiento se realiza sumergiendo el artículo en el ácido polifosfórico.
- Forma de realización 18. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-17, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura de 100°C o más.
- 40 Forma de realización 19. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-18, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C.
- 45 Forma de realización 20. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-19, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 20%-80%.
- Forma de realización 21. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-20, en el que el polímero estirénico está seleccionado de un grupo que consta de un homopolímero de un monómero estirénico, un copolímero de un monómero estirénico con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos.
- 50 Forma de realización 22. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-21, en el que el polímero estirénico está seleccionado de un grupo que consta de un homopolímero de un estirénico, un copolímero de un estirénico con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos.
- 55 Forma de realización 23. El método de una cualquiera de las formas de realización 15-22, en el que proporcionar el polímero estirénico parcialmente sulfonado comprende las etapas de:
- proporcionar un polímero estirénico;

poner en contacto anhídrido acético con ácido sulfúrico concentrado para formar acetil sulfato; y

hacer reaccionar el acetil sulfato con el polímero estirénico para obtener el polímero estirénico parcialmente sulfonado

5 Forma de realización 24. Un método para fabricar un artículo, que comprende:

proporcionar una composición que comprende un polímero estirénico parcialmente sulfonado;

formar la composición para obtener una pieza moldeada; y

tratar la pieza moldeada en presencia de un ácido polifosfórico para obtener el artículo.

10 Forma de realización 25. Un método de la forma de realización 24, en el que el artículo es seleccionado de un grupo que consta de una membrana de intercambio de iones, una resina de intercambio de iones y una fibra hueca para tratamiento de agua.

15 Forma de realización 26. Un método de una cualquiera de las formas de realización 24-25, en el que el tratamiento se realiza sumergiendo la pieza moldeada en un ácido polifosfórico.

Forma de realización 27. Un método de una cualquiera de las formas de realización 24-26, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura de 100°C o más.

20 Forma de realización 28. Un método de una cualquiera de las formas de realización 24-27, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C.

Forma de realización 29. Un método de una cualquiera de las formas de realización 24-28, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 20%-80%.

25 Forma de realización 30. Un método de una cualquiera de las formas de realización 24-29, en el que la formación de la composición se realiza por inyección, compresión, soplado, fundición o moldeo por extrusión.

Forma de realización 31. Un método de fabricación de una membrana de intercambio de cationes, que comprende:

30 proporcionar una composición que comprende un poliestireno parcialmente sulfonado;

formar la composición en una membrana; y

tratar la membrana sumergiéndola en un ácido polifosfórico para producir la membrana de intercambio de cationes.

35 Forma de realización 32. El método de la forma de realización 31, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 20%-80%.

Forma de realización 33. El método de la forma de realización 31 ó 32, en el que el tratamiento se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200 °C.

40 Forma de realización 34. El método de una cualquiera de las formas de realización 31-33, en el que la formación de la composición se realiza mediante moldeo por fundición.

45 Forma de realización 35. El método de una cualquiera de las formas de realización 31-34, en el que proporcionar el poliestireno parcialmente sulfonado comprende las etapas de:

proporcionar un poliestireno;

poner en contacto anhídrido acético con ácido sulfúrico concentrado para formar acetil sulfato; y

hacer reaccionar acetil sulfato con el poliestireno para obtener el estireno parcialmente sulfonado.

## 50 Ejemplos

La invención se ilustra con más detalles en virtud de los ejemplos siguientes. No obstante, estos ejemplos son

meramente ejemplares, y no deberían interpretarse como limitación. Si no se indica otra cosa, todos los materiales están disponibles en el comercio.

Proceso de medición

5

#### 1. Medición del grado de sulfonación

El grado de sulfonación se midió como sigue: pesar una muestra de película de poliestireno sulfonado seco con una masa de WSPS (por ejemplo, 1 g); sumergirla en 200 ml de solución de cloruro de sodio saturada; agitar a temperatura ambiente durante 3 días, sacar la membrana lavarla a fondo con agua desionizada; combinar la solución acuosa; titular con una solución de NaOH, cuya concentración molar se conoce (C<sub>NaOH</sub>, en mol/L) hasta el punto equivalente (fenolftaleína de vuelve roja y el color no se desvanece dentro de un minuto); registrar el volumen de NaOH consumido (V<sub>NaOH</sub>, en L). El grado de sulfonación se calculó a partir de la ecuación siguiente:

15 Grado de sulfonación 
$$104 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / (W_{\text{SPS}} - 80 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}).$$

#### 2. Medición de la Capacidad de Intercambio de Iones (IEC).

La IEC se midió por el método de titulación.

20

Para membranas del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1, se cortaron membranas secas (0,2-0,8 g) en piezas pequeñas y se sumergieron en solución de cloruro de sodio saturado con agitación durante 1 días. La solución resultante fue titulada con 0,01 N solución de hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como el indicador. La IEC se registró en meq/g. Puesto que las membranas del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 no tenían sustrato, su IEC se podría calcular directamente.

25

Para la membrana de GE CR61CMP del Ejemplo Comparativo 2, se sumergió primero en solución de 1M HCl durante 24 horas para formar una membrana del tipo -SO<sub>3</sub>H. La membrana del tipo H<sup>+</sup> se sumergió en solución de cloruro de sodio saturada con agitación durante 1 día. La solución resultante fue titulada con 0,01 N solución de hidróxido de sodio utilizando fenolftaleína como el indicador. La IEC se registró en meq/g. Puesto que la membrana de GE CR61CMP tenía tela no tejida como sustrato, su peso fue incluido en el cálculo.

30

#### 3. Absorción de agua (WU)

La absorción de agua se midió como sigue: se sumergieron tres láminas de películas (20-80 mg por lámina) de cada película en agua a una temperatura dada durante 5 horas; luego se extrajeron las películas, se limpiaron con papel de seda y se pesaron rápidamente en una microbalanza. La WU de las películas se calculó a partir de la siguiente ecuación:

35

$$WU(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100$$

40

en la que W<sub>d</sub> y W<sub>s</sub> son el peso de las láminas de películas secada e hinchadas con agua correspondientes, respectivamente. La absorción de agua de cada película se estimó a partir del valor medio de la WU de cada lámina.

45

#### 4. Relación de hinchamiento

Se midieron cambios dimensionales sumergiendo las membranas en agua desionizada a una temperatura dada durante 7 horas. El cambio de área se calculó a partir de las siguientes ecuaciones:

50

$$\Delta A = \frac{A - A_0}{A_0}$$

en la que A<sub>0</sub> y A son el área de la membrana antes y después del tratamiento de humidificación, respectivamente.

Ejemplo preparativo 1: Síntesis de poliestireno sulfonado (SPS)

Se añadieron 1,7mL de ácido sulfúrico concentrado, 3,1mL de anhídrido acético y 6,0mL de 1,2-dicloroetano (DCE) en un matraz seco de 5mL enfriado en baño de hielo bajo flujo de nitrógeno. La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 horas. Se formó acetil sulfato en DCE. La mezcla de solución fue transferida a un embudo de goteo para ser utilizado como un agente de sulfonación en la etapa siguiente.

55

Se añadieron 5,2 g de poliestireno ( $M_n = 140,000$ , disponible de Aldrich) y 150 mL DCE a un matraz seco de 250 mL bajo flujo de nitrógeno. La mezcla se agitó magnéticamente a través de toda la reacción. Después de que el poliestireno se había disuelto totalmente, se calentó la mezcla a  $50^\circ\text{C}$ , y se añadió por goteo la solución de acetil sulfato/DCE preparada anteriormente. La reacción continuó a esa temperatura durante 24 horas. Aparecieron precipitados y fueron aislados, lavados con DCE, luego lavados con n-hexano, y secados en vacío para obtener el poliestireno sulfonado (SPS). Su grado de sulfonación se determinó en 51 %.

#### Ejemplo preparativo 2. Formación de la membrana

Se disolvió el SPS del Ejemplo preparativo 1 en etanol para dar una concentración de de aproximadamente 8 % (g/100 ml). La solución de SPS se fundió en una placa de Teflon, y se secó a  $50^\circ\text{C}$  durante 8 horas. Posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente. La membrana se desprendió de la placa de Teflon y se secó en vacío a  $100^\circ\text{C}$  durante 10 horas para obtener la membrana de SPS.

Se determinó que la IEC de la membrana de SPS del Ejemplo preparativo 2 como se ha descrito anteriormente era 3,55 meq/g; se determinó que la relación de hinchamiento era 195 % a  $50^\circ\text{C}$ ; la absorción de agua no se midió debido a la falta de resistencia mecánica.

#### Ejemplo Comparativo 1: Reticulación de la membrana de SPS utilizando solución de $\text{P}_2\text{O}_5$ como catalizador

Se sumergió la membrana seca producida en el Ejemplo Comparativo 2 completamente en reactivo de Eaton (solución de  $\text{P}_2\text{O}_5$  / ácido metano sulfónico, en la que  $\text{P}_2\text{O}_5$  / ácido metano sulfónico = 1/10 (peso/peso)) a  $80^\circ\text{C}$  (debido a la volatilidad del ácido metano sulfónico,  $80^\circ\text{C}$  es la temperatura óptima para el reactivo de Eaton) durante 30 minutos. Posteriormente se extrajo la membrana, se lavó a fondo con agua desionizada para eliminar el ácido residual, y se secó en vacío a  $100$ - $120^\circ\text{C}$  durante 24 horas para dar la membrana de SPS reticulada del Ejemplo Comparativo 1. La IEC de la membrana de SPS reticulada del Ejemplo Comparativo 1 se determinó en 2,14 meq/g.

#### Ejemplo Comparativo 2: Membrana de CR61CMP

La membrana de CR61CMP era una membrana de intercambio de iones disponible de GE Inc., que se formó por un poliestireno reticulado con divinil benceno, con una tela no tejida como sustrato.

Se determinó que la IEC de la membrana de CR61CMP del Ejemplo Comparativo 2 era 1,9 meq/g, su relación de hinchamiento era  $6,9 \pm 1.0\%$  a  $50^\circ\text{C}$ ; y la absorción de agua era  $50,2 \pm 0.3\%$  a  $50^\circ\text{C}$ .

#### Ejemplo 1: Reticulación de la membrana de SPS utilizando ácido polifosfórico como catalizador

La membrana producida en el Ejemplo Comparativo 2 fue sumergida completamente en ácido polifosfórico (la cantidad de fósforo en la forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es 80 % sobre la base del peso del ácido polifosfórico, disponible de SinoPharm, China) durante 30 minutos. Posteriormente, se extrajo la membrana, se lavó a fondo con agua desionizada para eliminar el ácido residual y se secó en vacío a  $100$ - $120^\circ\text{C}$  durante 24 horas para dar la membrana de SPS reticulada (CSPS) del ejemplo 1.

Como se ha mencionado anteriormente, los poliestirenos sulfonados (SPS) tienen buena solubilidad en etanol. No obstante, la membrana de SPS reticulada producida en el ejemplo 1 era completamente insoluble en etanol, lo que probó que el tratamiento en ácido polifosfórico reticuló el poliestireno sulfonado.

Se determinó que la IEC de la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 era 2,45 meq/g, su relación de hinchamiento era 21% a  $50^\circ\text{C}$ ; y la absorción de agua era 48% a  $50^\circ\text{C}$ .

Se ha encontrado por comparación entre la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 y la membrana de SPS del ejemplo preparativo 2 que la primera poseía una relación de hinchamiento y una absorción de agua significativamente reducidas así como estabilidad significativamente incrementada, que probó, además, que el tratamiento de la invención reticuló el poliestireno sulfonado. Además, se tardó sólo 30 minutos a  $170^\circ\text{C}$  para producir la membrana de SPS reticulada con una estabilidad satisfactoria utilizando ácido polisulfónico como catalizador, y la membrana de SPS reticulada resultante tenía muy buena propiedad de intercambio de iones con una IEC hasta 2,45 meq/g.

Para una membrana de intercambio de iones, la capacidad de intercambio de iones es una de las propiedades más importantes. En general, es deseable que la capacidad de intercambio de iones sea lo más alta posible, en tanto que no afecta a la estabilidad, mientras que la relación de hinchamiento y la absorción de agua son relativamente bajas.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que la capacidad de intercambio de iones de la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 (era significativamente mayor que la membrana de SPS reticulada del Ejemplo

Comparativo 1 (aproximadamente 15 % mayor). Esto indica que comparado con la membrana reticulada que resulta de la reticulación con  $P_2O_5$  como catalizador, el método que utiliza un ácido fosfórico como catalizador es capaz de proporcionar una membrana de SPS reticulada con rendimiento significativamente mejor.

5 Incluso la comparación entre la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 y la membrana CR61CMP del Ejemplo Comparativo 2 podría demostrar que la capacidad de intercambio de iones de la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 era significativamente mayor que la membrana de CR61CMP, mientras que su absorción de agua era también ligeramente menor que el de la membrana CR61CMP. La membrana de CR61CMP tenía una relación de hinchamiento menor. Tenía telas no tejidas como sustrato, que no se hincharon esencialmente en el agua para  
10 limitar el hinchamiento de la membrana para dar una relación de hinchamiento menor. Si se proporcionase también un sustrato para la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1, se obtendría una relación de hinchamiento similarmente buena. Los resultados indican que la estabilidad de la membrana de SPS reticulada del ejemplo 1 es ya comparable con una membrana de intercambio de cationes comercial. Además, la membrana de SPS reticulada tiene también una capacidad de intercambio de iones significativamente más alta, por lo tanto mejor rendimiento.

15 Los ejemplos anteriores son meramente ilustrativos, sirviendo para ilustrar sólo algunas de las características de la invención. Las reivindicaciones anexas están destinadas a reivindicar tan ampliamente como se ha concebido y los ejemplos presentados aquí son ilustrativos de formas de realización seleccionadas de un conjunto de todas las formas de realización posibles. De acuerdo con ello, es intención del solicitante que las reivindicaciones anexas no estén limitadas por la elección de ejemplos utilizados para ilustrar características de la invención. Cuando se utiliza en las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variantes gramaticales contienen lógicamente también e  
20 incluyen frases de extensión variable y diferente, tales como por ejemplo, pero no limitadas a "que consta esencialmente de" y "que consta de". Donde es necesario, se han indicado rangos, siendo estos rangos inclusivos de todos los sub-rangos intermedios. Es previsible que se sugieran variaciones en estos rangos a un técnico medio en la materia y donde no esté dedicado ya al público, estas variaciones deberían interpretarse que están cubiertas por las reivindicaciones anexas. Se prevé que los avances de la ciencia y tecnología harán posibles también equivalentes y sustituciones que no se contemplan ahora por razón de imprecisión del lenguaje y debería interpretarse que estas variaciones están cubiertas, donde sea posible, por las reivindicaciones anexas.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un método para reticular un polímero estirénico, que comprende:  
proporcionar un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y  
5 reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado en presencia de un ácido polifosfórico.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que el polímero estirénico se selecciona de un grupo que consta de un homopolímero de un monómero estirénico, un copolímero de un monómero estirénico con uno o más comonómeros, y una combinación de ellos.  
10
- 3.- El método de la reivindicación 1, en el que la reticulación se realiza a una temperatura de 100°C o más.
- 4.- El método de la reivindicación 1, en el que la reticulación se realiza a una temperatura en el rango de 120°C a 200°C.  
15
- 5.- El método de la reivindicación 1, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 10%-80%, medido como se indica en la sección del proceso de medición.
- 6.- El método de la reivindicación 1, en el que el polímero estirénico parcialmente sulfonado tiene un grado de sulfonación de 20%-70% medido como se indica en la sección del proceso de medición.  
20
- 7.- El método de la reivindicación 1, en el que la reticulación se realiza formando una composición que comprende el polímero estirénico parcialmente sulfonado para obtener una pieza moldeada, y sumergiendo la pieza moldeada en el ácido polifosfórico.  
25
- 8.- El método de la reivindicación 1, en el que la pieza moldeada se selecciona de un grupo que consta de una película, una resina de intercambio de iones o una fibra hueca.
- 9.- El método de la reivindicación 1, en el que proporcionar el polímero estirénico parcialmente sulfonado comprende las etapas de:  
30 proporcionar un polímero estirénico;  
poner en contacto anhídrido acético con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de acetilo; y hacer reaccionar el sulfato de acetilo con el polímero estirénico para obtener el polímero estirénico parcialmente sulfonado.
- 10.- Un método de tratamiento del agua, comprendiendo el método poner en contacto el agua con una membrana de intercambio de iones que comprende un poliestireno reticulado producido por un método para reticular un polímero estirénico, que comprende:  
35 proporcionar un polímero estirénico parcialmente sulfonado, y  
reticular el polímero estirénico parcialmente sulfonado en presencia de un ácido polifosfórico.
- 11.- El método de la reivindicación 10, en el que la membrana de intercambio de iones tiene una Capacidad de Intercambio de Iones (IEC) de 1,9 a 2,5 meq/g, cuando se mide por el método de titulación.  
40