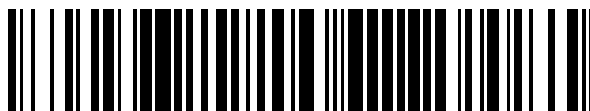


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 627**

51 Int. Cl.:

C08F 212/00	(2006.01) C08F 212/08	(2006.01)
C08J 9/28	(2006.01) C08F 212/36	(2006.01)
C08F 8/30	(2006.01) C08L 25/08	(2006.01)
C08F 8/12	(2006.01)	
C08F 8/10	(2006.01)	
C08F 8/44	(2006.01)	
B01J 45/00	(2006.01)	
C02F 1/28	(2006.01)	
C02F 1/58	(2006.01)	
C02F 101/14	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2016 PCT/EP2016/067167**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013110**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16741916 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3325524**

54 Título: **Resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio**

30 Prioridad:

20.07.2015 EP 15177431
21.07.2015 EP 15177646

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2019

73 Titular/es:

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln, DE

72 Inventor/es:

NEUMANN, STEFAN;
KOOP, BERND;
BARBIER, JENNY y
KLIPPER, REINHOLD

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

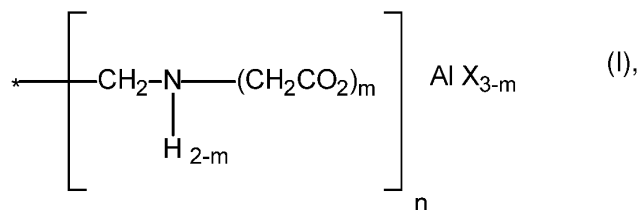
ES 2 718 627 T3

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

Resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio

- 5 La presente invención se refiere a resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio, un procedimiento de producción para resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio, un dispositivo que contiene al menos una capa de al menos una resina quelante que contiene grupos de ácido iminoacético dopada con aluminio, así como el uso de este dispositivo y de las resinas quelantes para la eliminación de fluoruro del agua.
- 10 El flúor es un elemento traza que se encuentra en todo nuestro entorno. Además, se produce como producto residual durante la producción industrial de cerámicas o porcelana o en la industrial de semiconductores y solar. A este respecto, a causa del proceso de producción existente, se elimina frecuentemente con las aguas residuales. Las presencias naturales pueden dar como resultado asimismo cargas del agua por fluoruro.
- 15 La eliminación de fluoruro del agua se vuelve necesaria cuando el agua presenta una concentración demasiado alta de fluoruro. Es cierto que el fluoruro es un elemento traza importante para los seres humanos y sirve para fortalecer huesos y dientes pero, en el caso de mayor absorción durante un período de tiempo más largo, tiene propiedades tóxicas y puede dar como resultado enfermedades óseas y dentales como osteosclerosis y fluorosis. De igual modo, existe la sospecha de carcinogenicidad. En Alemania, conforme al reglamento del agua potable, los iones de fluoruro pueden estar contenidos en el agua potable hasta una concentración de 1,5 ppm (mg/l). El valor orientativo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para fluoruro en el agua potable también se encuentra en 1,5 ppm (mg/l).
- 20 Procedimientos convencionales para la eliminación de fluoruro de aguas residuales, como la precipitación por adición de cloruro de calcio conocida por el documento DE-A 2801724 o la adsorción de fluoruro sobre alúmina activada conocida por el documento DE-A 3004058, no son apropiados o lo son solo hasta cierto punto para el acondicionamiento del agua potable. Por la precipitación, por propia experiencia solo pueden conseguirse concentraciones de 3 a 10 ppm de fluoruro, incluso con excesos considerables de precipitante, lo cual todavía se encuentra considerablemente por encima del valor límite exigido de 1,5 ppm. La adsorción de fluoruro sobre alúmina activada es asimismo inadecuada para el acondicionamiento del agua potable, puesto que las capacidades dependen de manera muy sensible de la composición del agua. Además, se influye en el valor de pH del agua suministrada y los granos de óxido de aluminio de la alúmina activada desprenden aluminio sobre el agua tratada, con lo cual puede sobrepasarse fácilmente el valor límite de 0,2 ppm exigido en el reglamento del agua potable alemán.
- 35 Otro procedimiento para la eliminación de fluoruro del agua, en el que los fluoruros se precipitan con ayuda de aluminato de sodio, se conoce por el documento DE-A 3129473. En este procedimiento, resulta desventajoso asimismo que el agua contenga además concentraciones demasiado altas de fluoruro.
- 40 Además, por el «Solvent Extraction and Ion Exchanger», vol. 22, n.º 2, pág. 305-322, 2004, se conocen resinas de amberlita dopadas con aluminio que se aprovechan para la eliminación de fluoruro, pero tienen la desventaja de liberar asimismo cantidades demasiado altas de iones de aluminio y que presentan una capacidad demasiado escasa de absorción de fluoruro.
- 45 Por "Effect of metal ions loaded onto iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for selective fluoride removal", Desalination and Water Treatment: Science and Engineering; DWT, Taylor y Francis, Reino Unido, vol. 52, n.º 13-15, 1 de marzo de 2014, páginas 2527-2536 se conoce que con resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopados con iones de aluminio trivalentes puede eliminarse fluoruro del agua.
- 50 Las resinas quelantes conocidas tienen en común que presentan capacidades de fluoruro demasiado escasas y, por eso, no pueden utilizarse de manera eficiente. Además, pueden contener sustituyentes con efectos tóxicos. Por eso, existía además una necesidad de una resina quelante para la eliminación de fluoruro con la que se superen las desventajas del estado de la técnica.
- 55 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que resinas quelantes dopadas con aluminio con grupos de ácido iminoacético presentan una capacidad de fluoruro especialmente alta cuando su segundo grado de sustitución se encuentra en un intervalo entre 0,70 y 1,20.
- 60 Por eso, el objetivo de la invención es una resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I)



que están unidos a la cadena principal del polímero de la resina quelante a través de los grupos metileno a través de un resto aromático, habiéndose preparado la cadena principal del polímero a partir de monómeros monovinilaromáticos y polivinilaromáticos, y representando X cualquier anión monovalente, con $n = 0,60$ a $1,50$ por resto aromático y $m = 0,70$ a $1,20$ por átomo de nitrógeno.

X puede representar, por ejemplo, nitrato, nitrito, sulfato de hidrógeno, carbonato de hidrógeno o un haluro como, por ejemplo y preferentemente, cloruro y bromuro. X representa preferentemente cloruro.

Preferentemente, como cadena principal del polímero se utiliza una cadena principal de copolímero de poliestireno. Más preferentemente, como cadena principal de copolímero de poliestireno se utiliza un copolímero reticulado de estireno/divinilbenceno.

Además, un objetivo de la invención es un procedimiento de preparación de las resinas quelantes de acuerdo con la invención que contienen grupos funcionales de la fórmula (I), en la que

a.) se hacen reaccionar gotitas monoméricas de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático así como al menos un porógeno y al menos un iniciador para formar un polímero en perlas reticulado,

b.) el polímero en perlas reticulado de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida y, en esta reacción, el derivado de ftalimida se utiliza en una relación de $0,70$ moles a $1,70$ moles por polímero en perlas,

c.) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se hace reaccionar para formar polímero en perlas aminometilado y

d.) el polímero en perlas aminometilado de la etapa c) se hace reaccionar con ácido cloroacético o sus sales para formar resinas quelantes con grupos de ácido iminoacético con $m = 0,70$ a $1,20$ y la relación molar de ácido cloroacético o sus sales asciende a de $0,70:1$ a $1,40:1$ con respecto a la cantidad de sustancia de los grupos aminometilo en el polímero en perlas y

e.) la resina quelante de la etapa d) se pone en contacto con una solución de AlX_3 , representando X cualquier anión monovalente.

Cuando más adelante se remita a resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio, estas corresponden a las resinas quelantes dopadas con aluminio de acuerdo con la invención que contienen grupos funcionales de la fórmula (I).

En el sentido de la presente invención, como compuestos monovinilaromáticos (monómeros) en la etapa de procedimiento a) se utilizan preferentemente estireno, viniltolueno, etilestireno, α -metilestireno, cloroestireno, clorometilestireno. Resulta especialmente preferente estireno.

De manera especialmente preferente, se utiliza estireno o mezclas de estireno con los monómeros anteriormente mencionados, preferentemente con etilestireno.

En el sentido de la presente invención, compuestos polivinilaromáticos (reticulantes) preferentes para la etapa de procedimiento a) son divinilbenceno, diviniltolueno, triviniltolueno, divinilnaftaleno, trivinilnaftaleno, más preferentemente divinilbenceno.

Los compuestos polivinilaromáticos se utilizan preferentemente en cantidades del $1-20\%$ en peso, más preferentemente del $2-12\%$ en peso, de manera especialmente preferente del $4-10\%$ en peso, con respecto a la suma de monómero(s) y reticulante(s). El tipo de compuestos polivinilaromáticos (reticulantes) se selecciona en cuanto al uso posterior del polímero esférico. En el caso de la utilización de divinilbenceno, son suficientes calidades comerciales de divinilbenceno que, además de los isómeros del divinilbenceno, también contienen etilvinilbenceno.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en la etapa de procedimiento a) se emplean gotitas monoméricas microencapsuladas.

Para la microencapsulación de las gotitas monoméricas, se consideran materiales conocidos para la utilización como

coacervados complejos, especialmente poliéster, poliamidas naturales y sintéticas, poliuretanos o poliureas.

Como poliamida natural se utiliza preferentemente gelatina. Esta se emplea especialmente como coacervado y coacervado complejo. En el sentido de la invención, por coacervados complejos que contienen gelatina se entienden sobre todo combinaciones de gelatina con polielectrolitos sintéticos. Polielectrolitos sintéticos adecuados son copolímeros con unidades incorporadas de, por ejemplo, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y metacrilamida. Más preferentemente, se utilizan ácido acrílico y acrilamida. Las cápsulas que contienen gelatina pueden curarse con agentes de curado habituales como, por ejemplo, formaldehído o glutardialdehído. La encapsulación de gotitas monoméricas con gelatina, coacervados que contienen gelatina y coacervados complejos que contienen gelatina se describe exhaustivamente en el documento EP-A 0 046 535. Se conocen los métodos de la encapsulación con polímeros sintéticos. Resulta preferente la condensación de interfases, en la que un componente reactivo disuelto en las gotitas monoméricas (especialmente un isocianato o un cloruro de ácido) se hace reaccionar con un segundo componente reactivo disuelto en la fase acuosa (especialmente una amina).

Las gotitas monoméricas dado el caso microencapsuladas contienen al menos un iniciador o mezclas de iniciadores para desencadenar la polimerización. Para el procedimiento de acuerdo con la invención, iniciadores preferentes son compuestos peroxi, de manera especialmente preferente peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(p-clorobenzoilo), peroxidicarbonato de dicitlohexilo, peroctoato de terc.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano o peroxi-2-etilhexano de terc.-amilo, así como compuestos azoicos como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) o 2,2'-azobis(2-metilisobutironitrilo).

Los iniciadores se emplean preferentemente en cantidades del 0,05 al 2,5 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto a la mezcla monomérica.

Se utilizan porógenos para generar una estructura macroporosa en el polímero esférico. Para ello, son adecuados disolventes orgánicos que son solubles en la mezcla monomérica, pero que disuelven o hinchon poco el polímero resultante. A modo de ejemplo para ello, se mencionan hexano, octano, isooctano, isododecano u octanol y sus isómeros.

El experto conoce suficientemente la realización de la etapa de procedimiento a) por el documento EP-A 2305382.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros en perlas de la etapa de procedimiento a) pueden obtenerse tanto en distribución heterodispersa de tamaño de partícula como en distribución monodispersa de tamaño de partícula.

Se obtiene un polímero en perlas reticulado monodisperso en la etapa de procedimiento a) al llevar a cabo la reacción de la etapa de procedimiento a) según el «jetting» (procedimiento de atomización) o según el procedimiento «seed/feed» (procedimiento de alimentación de semillas). Ambas etapas de procedimiento se conocen por el estado de la técnica y están descritas, por ejemplo, en el documento EP-A 2259874. La revelación de estas dos etapas por el documento EP-A2259874 se remite a esta solicitud en la presente descripción.

En la presente solicitud, se denominan monodispersas aquellas sustancias en las que al menos el 90 % en volumen o en masa de las partículas poseen un diámetro que se encuentra alrededor del diámetro más frecuente en el intervalo con la anchura de +10 % del diámetro más frecuente.

Por ejemplo, en el caso de una sustancia con el diámetro más frecuente de 0,5 mm, al menos el 90 % en volumen o en masa se encuentra en un intervalo de tamaño entre 0,45 mm y 0,55 mm, en el caso de una sustancia con el diámetro más frecuente de 0,7 mm, al menos el 90 % en volumen o en masa se encuentra en un intervalo de tamaño entre 0,77 mm y 0,63 mm.

La etapa de procedimiento b) puede llevarse a cabo, por ejemplo, de manera que primero se prepare el reactivo de amidometilación y este se añada entonces al polímero en perlas de la etapa de procedimiento a). Sin embargo, la etapa de procedimiento b) puede llevarse a cabo asimismo en forma de una reacción en un solo recipiente, en el que el polímero en perlas de la etapa de procedimiento a) se hace reaccionar con un derivado de ftalimida y un formaldehído condensado como, por ejemplo y preferentemente, paraformaldehído.

Preferentemente, la etapa de procedimiento b) se lleva a cabo de manera que primero se prepara el reactivo de amidometilación y este se añade entonces al polímero en perlas de la etapa de procedimiento a).

En una forma de realización preferente de la presente invención, el reactivo de amidometilación se prepara de manera que un derivado de ftalimida se disuelve en un disolvente y se mezcla con formalina. A continuación, con disociación de agua, se forma entonces a partir de ello un bis(ftalimido)éter. El bis(ftalimido)éter puede hacerse reaccionar, dado el caso, para formar ftalimidoésteres. Preferentemente, se utiliza el bis(ftalimido)éter. En el sentido de la presente invención, derivados de ftalimida son ftalimida o ftalimidas sustituidas como, por ejemplo y preferentemente, metilftalimida. De manera especialmente preferente, como derivado de ftalimida se utiliza ftalimida.

La relación molar de los derivados de ftalimida respecto a los polímeros en perlas en la etapa de procedimiento b) se encuentra de 0,70:1 a 1,70:1. Preferentemente, el derivado de ftalimida en la etapa de procedimiento b) se utiliza en una relación de cantidad de sustancia de 0,70:1 a 1,35:1. De manera incluso más preferente, en la etapa de procedimiento b) se utilizan de 0,80 moles a 1,1 moles de derivado de ftalimida por mol de polímero en perlas.

5 Habitualmente, la formalina se utiliza en exceso con respecto al derivado de ftalimida, pero también pueden utilizarse otras cantidades. Preferentemente, por mol de derivado de ftalimida se utilizan de 1,01 a 1,20 moles de formalina. De manera muy preferente, se utilizan de 1,03 a 1,07 moles de formalina por mol de derivado de ftalimida.

10 Como disolvente en la etapa de procedimiento b) se emplean disolventes inertes que son adecuados para hinchar el polímero, preferentemente hidrocarburos clorados, más preferentemente dicloroetano o cloruro de metileno. Sin embargo, también es concebible que no se utilice ningún disolvente o agente de hinchamiento en la etapa de procedimiento b). En la etapa de procedimiento b), el polímero en perlas se condensa con derivados de ftalimida. En este caso, como catalizador se utiliza óleum, ácido sulfúrico o trióxido de azufre para preparar un aducto de SO₃ del derivado de ftalimida en el disolvente inerte. En la etapa de procedimiento b), el catalizador se añade habitualmente en exceso respecto al derivado de ftalimida, si bien pueden usarse igualmente mayores cantidades. Preferentemente, la relación molar del catalizador respecto a los derivados de ftalimida se encuentra entre 0,1 : 1 y 0,45 : 1. Más preferentemente, la relación molar del catalizador respecto a los derivados de ftalimida se encuentra entre 0,2 : 1 y 0,4 : 1.

20 La temperatura durante la adición del catalizador al polímero en perlas y al aducto de SO₃ del derivado de ftalimida debería encontrarse preferentemente por debajo de 45°C, más preferentemente entre 5 y 30 °C.

La etapa de procedimiento b) puede llevarse a cabo a distintas temperaturas dependiendo del disolvente. Generalmente, la reacción se lleva a cabo de 40 °C a 80 °C, pero pueden seleccionarse asimismo otras temperaturas. Preferentemente, la etapa de procedimiento b) se lleva a cabo de 60°C a 80 °C. Habitualmente, la fórmula se agita de 1 a 15 horas. Sin embargo, la fórmula también puede agitarse durante más o menos tiempo. Preferentemente, la reacción en la etapa de procedimiento b) se agita de 6 a 10 horas.

30 Por el procedimiento de acuerdo con la invención puede obtenerse un primer grado de sustitución arbitrario $n = 0,60$ a 1,50 de grupos ftalimidometilo. En la presente solicitud, con el primer grado de sustitución se entiende el número medio de grupos ftalimidometilo por resto aromático, con respecto a la suma de los restos aromáticos sustituidos y no sustituidos. Un primer grado de sustitución de $n = 1,10$ significa, por ejemplo, que se ha sustituido 1 átomo de H en el resto aromático por un grupo ftalimidometilo y que adicionalmente cada décimo resto aromático se ha sustituido dos veces. Preferentemente, el primer grado de sustitución por grupos ftalimidometilo se encuentra entre $n = 0,60$ a 1,20 y más preferentemente entre $n = 0,70$ a 1,00.

40 La disociación del resto de ácido ftálico y, con ello, la exposición del grupo aminometilo se realiza en la etapa de procedimiento c) general y preferentemente por el tratamiento del polímero en perlas reticulado ftalimidometilado con soluciones acuosas o alcohólicas de un hidróxido de metal alcalino, como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio a temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 120 a 190 °C. La concentración de la sosa cáustica se encuentra en el intervalo del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso.

45 El polímero en perlas aminometilado que se produce a este respecto se lava sin álcalis generalmente con agua completamente desalinizada.

50 En la etapa de procedimiento d), la preparación de las resinas quelantes de acuerdo con la invención se realiza por la reacción del polímero en perlas vinilaromático reticulado que contiene grupos aminometilo en suspensión acuosa con ácido cloroacético o sus sales como, por ejemplo y preferentemente, las sales de litio, sodio, potasio, calcio y magnesio. Una sal de ácido cloroacético especialmente preferente es la sal de sodio del ácido cloroacético.

La sal de sodio del ácido cloroacético se utiliza preferentemente como solución acuosa. Más preferentemente, se utiliza un ácido cloroacético acuoso con del 60 % en peso al 85 % en peso.

55 La solución acuosa de la sal de sodio del ácido cloroacético o el ácido cloroacético acuoso se dosifica generalmente a la temperatura de reacción en el plazo de 0,5 a 15 horas en la suspensión acuosa dispuesta del polímero en perlas que contiene grupos aminometilo. Preferentemente, la dosificación se realiza en el plazo de 5 a 11 horas.

60 El ácido clorhídrico liberado durante la reacción de los polímeros en perlas que contienen grupos aminometilo con ácido cloroacético se neutraliza parcial o completamente en general por la adición de sosa cáustica, de manera que el valor de pH de la suspensión acuosa durante esta reacción se ajusta en el intervalo entre pH 7 a 11,5. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo a un pH de 8 a 10.

65 La etapa de procedimiento d) se lleva a cabo habitualmente a temperaturas en el intervalo entre 50 °C y 100 °C. Sin embargo, también pueden seleccionarse temperaturas fuera de este intervalo. Preferentemente, la reacción se realiza a temperaturas en el intervalo entre 80 °C y 95 °C.

Preferentemente, la proporción molar del derivado de ácido cloroacético respecto al polímero en perlas que contiene grupos aminometilo asciende a de 0,80:1,0 a 1,1:1,0, con respecto a la cantidad de sustancia de los grupos aminometilo en el polímero en perlas, cuando se obtiene un segundo grado de sustitución entre $m = 0,75$ y $0,95$.

- 5 Como medio de suspensión, se utiliza agua o solución salina acuosa. Como sales se consideran sales de metales alcalinos, especialmente NaCl y sulfato de sodio.

- 10 Por la reacción, puede obtenerse un segundo grado de sustitución arbitrario entre $m = 0,50$ y $2,00$ con respecto a los átomos de hidrógeno, sustituidos por grupos de ácido acético, de los grupos amino. Un segundo grado de sustitución de $m = 1,50$ significa, por ejemplo, que estadísticamente solo en cada segundo grupo amino se han sustituido ambos átomos de hidrógeno por grupos de ácido acético. En la presente solicitud, con el segundo grado de sustitución se entiende el número medio de grupos de ácido acético que se han incorporado por grupo amino, con respecto a la suma de los grupos amino sustituidos y no sustituidos. En la presente invención, el segundo grado de sustitución del grupo amino por grupos de ácido acético se encuentra entre $m = 0,70$ a $1,20$, el segundo grado de sustitución se encuentra preferentemente entre $m = 0,75$ a $0,95$.

- 20 En la etapa de procedimiento e), el dopaje de las resinas quelantes de acuerdo con la invención se realiza por la reacción con soluciones de sal de aluminio para la preparación de la resina quelante que contiene grupos de ácido iminoacético dopada con aluminio de acuerdo con la invención. Como soluciones de sal de aluminio pueden utilizarse todas las soluciones de sales de aluminio trivalentes. Generalmente, se usan sales del aluminio trivalente con ácidos fuertes como, por ejemplo, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, bromuro de aluminio o yoduro de aluminio o sus hidratos y solvatos. Los aniones anteriormente mencionados de las sales de aluminio cloruro, nitrato, bromuro, yoduro y sus hidratos y solvatos también representan aniones X preferentes en los grupos funcionales de la fórmula (I). Preferentemente, se usa cloruro de aluminio para el dopaje de las resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético. Preferentemente, como disolvente de las sales de aluminio se usa agua. Preferentemente, se utilizan soluciones acuosas.

- 30 La cantidad de aluminio utilizada para el dopaje se encuentra generalmente entre 2 y 7 moles de aluminio con respecto a un litro de resina quelante utilizada que contiene grupos de ácido iminoacético. No obstante, la cantidad de iones de aluminio utilizada también puede encontrarse fuera de este intervalo. Preferentemente, la cantidad de aluminio utilizada para el dopaje se encuentra entre 5 y 7 moles por litro de resina quelante utilizada que contiene grupos de ácido iminoacético.

- 35 La resina quelante de acuerdo con la invención que contiene grupos funcionales de la fórmula (I) es especialmente adecuada para la eliminación de fluoruro del agua.

- 40 Las resinas quelantes de acuerdo con la invención que contienen grupos funcionales de la fórmula (I) pueden contener distintas cantidades de aluminio. Generalmente, las resinas quelantes que contienen grupos funcionales de la fórmula (I) contienen de 10 a 50 gramos de aluminio por litro de resina. Preferentemente, las resinas quelantes que contienen grupos funcionales de la fórmula (I) contienen de 25 a 35 gramos de aluminio por litro de resina.

La capacidad de fluoruro de la resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I) sobre fluoruro asciende general y preferentemente a de entre 1 y 30 g por litro de resina quelante utilizada.

- 45 En la invención está comprendida asimismo una resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I) con $n = 0,60$ a $1,20$ y $m = 0,70$ a $1,20$, que se ha preparado por que

- 50 a) se hacen reaccionar gotitas monoméricas de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático así como al menos un porógeno y al menos un iniciador para formar un polímero en perlas reticulado,

- b) el polímero en perlas reticulado de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida y, en esta reacción, el derivado de ftalimida se utiliza en una relación de $0,70$ moles a $1,35$ moles por polímero en perlas,

- 55 c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se hace reaccionar para formar polímero en perlas aminometilado,

- 60 d) el polímero en perlas aminometilado de la etapa c) se hace reaccionar con ácido cloroacético o sus sales para formar resinas quelantes con grupos de ácido iminoacético con un segundo grado de sustitución $m = 0,70$ a $1,20$ y la relación molar de ácido cloroacético o sus sales asciende a de $0,70:1$ a $1,40:1$ con respecto a la cantidad de sustancia de los grupos aminometilo en el polímero en perlas y

- 65 e) la resina quelante de la etapa d) que contiene grupos de ácido iminoacético se pone en contacto con una solución de AlX_3 , representando X cualquier anión monovalente.

Resultan preferentes resinas quelantes que contienen grupos funcionales de la fórmula (I) con $n = 0,70$ a $1,0$ y $m =$

0,70 a 1,20, que se producen por que

a) se hacen reaccionar gotitas monoméricas de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático así como al menos un porógeno y al menos un iniciador para formar un polímero en perlas reticulado,

b) el polímero en perlas reticulado de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida y, en esta reacción, el derivado de ftalimida se utiliza en una relación de 0,80 moles a 1,1 moles por polímero en perlas,

c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se hace reaccionar para formar polímero en perlas aminometilado,

d) el polímero en perlas aminometilado de la etapa c) se hace reaccionar con ácido cloroacético o sus sales para formar resinas quelantes con grupos de ácido iminoacético con un segundo grado de sustitución $m = 0,70$ a $1,20$ y la relación molar de ácido cloroacético o sus sales asciende a de $0,70:1$ a $1,40:1$ con respecto a la cantidad de sustancia del polímero en perlas aminometilado utilizado y

e) la resina quelante de la etapa d) que contiene grupos de ácido iminoacético se pone en contacto con una solución de AlX_3 , representando X cualquier anión monovalente.

Preferentemente, se preparan resinas quelantes monodispersas con grupos funcionales de la fórmula (I).

La invención es adecuada para la eliminación de fluoruro del agua. Por eso, además, la invención comprende un dispositivo para la eliminación de fluoruro del agua que contiene al menos una resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I).

Además, el dispositivo podría incluir otra resina quelante que contiene grupos de ácido iminoacético que se dopó con iones de calcio. Tales resinas y su preparación se conocen por el estado de la técnica. En el caso de la combinación de dos resinas quelantes que contienen grupos de ácido iminoacético dopadas con aluminio o con calcio, puede eliminarse, por una parte, fluoruro del agua y, por otra parte, puede reducirse la cantidad de iones de aluminio tóxicos que se liberan al agua a partir de la resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I).

En el sentido de la invención, las aguas son preferentemente soluciones acuosas, emulsiones o mezclas de agua y disolventes orgánicos. En el porcentaje acuoso de esta agua, los fluoruros están presentes en forma disuelta. Generalmente, el agua contiene un porcentaje acuoso de al menos el 10 % en peso de agua con respecto a la cantidad total de agua. De acuerdo con la presente invención, el agua contiene más preferentemente al menos el 90 % en peso de agua, de manera incluso más preferente al menos el 99 % en peso de agua, con respecto a la cantidad total de agua.

El agua que, en el contexto de la invención, debería depurarse, también puede producirse, por ejemplo, durante la extracción del suelo o representar aguas residuales. Para utilizar esta agua para la limpieza adicional en el procedimiento de acuerdo con la invención, se lleva a cabo preferentemente una filtración antes de que esta agua se purifique con las resinas quelantes de acuerdo con la invención.

Por regla general, las resinas quelantes de acuerdo con la invención son componentes de una columna de intercambio iónico. La carga de estas columnas con soluciones acuosas que contienen fluoruro se realiza según procedimientos conocidos por el experto.

Las resinas quelantes de acuerdo con la invención son apropiadas para la adsorción de iones de fluoruro del agua. Especialmente, las resinas quelantes de acuerdo con la invención son apropiadas para la eliminación de fluoruro del agua para la producción de agua potable.

Por la eliminación de fluoruro del agua con ayuda de la resina quelante de acuerdo con la invención, el contenido de fluoruro puede reducirse a por debajo de 1,5 ppm. Por eso, en el sentido de la invención, la purificación del agua para la producción de agua potable significa que el contenido de fluoruro en el eluato de la resina quelante se reduce a valores menores de 1,5 ppm.

Por eso, asimismo, la invención comprende el uso de la resina quelante para la eliminación de fluoruro del agua, especialmente para la producción de agua potable.

Las resina quelantes de acuerdo con la invención presentan una afinidad especialmente alta respecto a iones de fluoruro y, por eso, son especialmente adecuadas para la eliminación de fluoruro, especialmente con altos contenidos de sal (>10 meq/l), del agua.

Ejemplos

Ejemplo 1

a) Preparación de un polímero en perlas macroporoso heterodisperso a base de estireno y divinilbenceno

Se disponen 1112 ml de agua completamente desalinizada a temperatura ambiente en el reactor. Para ello, se dosifican 72 ml de una solución acuosa de Walocel al 2 % en peso. Walocel (empresa DOW Chemical) es una hidroxietilmetilcelulosa. Esta solución se prepara de manera que la sustancia sólida hidroxietilmetilcelulosa se introduce con agitación en el agua dispuesta y luego se agita durante otras 4 horas. Tras la dosificación de la solución acuosa de Walocel, se agita durante otros 30 minutos. A continuación, se dosifican 7,5 gramos de hidrogenofosfato disódico $\cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Se agita durante otros 30 minutos.

Con el agitador estacionario, se dosifica la fase orgánica que consta de 865,1 g de estireno, 94,9 g de divinilbenceno al 80,95 % en peso, 576 g de isododecano y 7,68 g de peróxido de dibenzoilo al 75 % en peso. La solución se había preparado previamente por separado.

La mezcla anteriormente mencionada se polimeriza por aumento de temperatura según un programa de temperatura que comienza a 25 °C y finaliza a 95 °C.

La mezcla se refrigera, la suspensión se coloca en un tamiz, se lava con agua completamente desalinizada y se seca durante 48 horas en un horno de vacío de laboratorio a 80 °C.

Rendimiento en peso con respecto a la cantidad total de los monómeros utilizados: 957,2 gramos

b) Preparación del polímero en perlas amidometilado heterodisperso

Se disponen a temperatura ambiente 666 ml de dicloroetano, 353,7 g de ftalimida y 204,5 g de formalina al 36 % en peso. El valor de pH de la suspensión se ajusta con sosa cáustica de 5,5 a 6. A continuación, el agua se elimina por destilación. Después, se dosifican 25,9 g de ácido sulfúrico. El agua resultante se elimina por destilación. La fórmula se refrigera. A 30 °C, se introducen por dosificación 94,7 g de óleum al 65 % y a continuación 252,5 g de polímero en perlas, preparado según la etapa de procedimiento a) del ejemplo 1. La suspensión se calienta a 70 °C y se agita durante otras 6,5 horas a esta temperatura. Se extrae el caldo de reacción, se añade por dosificación agua completamente desalinizada y las cantidades residuales de dicloroetano se eliminan por destilación.

Rendimiento del polímero en perlas amidometilado: 1100 ml

c) Preparación del polímero en perlas aminometilado heterodisperso

A 1080 ml de polímero en perlas amidometilado se dosifican 547 ml de agua completamente desalinizada y 484,8 g de sosa cáustica al 50 % en peso a temperatura ambiente. La suspensión se calienta a 180 °C y se agita durante 8 horas a esta temperatura.

El polímero aminometilado obtenido se lava con agua completamente desalinizada.

Rendimiento del polímero en perlas aminometilado: 835 ml

Cantidad de grupos aminometilo en mol por litro de polímero en perlas aminometilado: 2,31 mol/l.

De esto se puede calcular que, en promedio estadístico, por núcleo aromático, $n = 0,95$ átomos de hidrógeno se han sustituido por grupos aminometilo.

d) Preparación de la resina quelante con grupos quelantes del tipo de ácido iminoacético

A 563 ml de agua completamente desalinizada se dosifican a temperatura ambiente 805 ml de polímero en perlas aminometilado del ejemplo 1c). La suspensión se calienta a 90 °C. A esta suspensión se dosifican, en el plazo de 6 horas, 241,6 g de una solución acuosa que es ácido monocloroacético al 80 % en peso. Simultáneamente, el valor de pH de la suspensión se mantiene a pH 9,2 por la dosificación de sosa cáustica al 50 % en peso. A continuación, la fórmula se calienta a 95 °C y el valor de pH de la suspensión se ajusta a pH 10,5 con sosa cáustica al 50 % en peso. Se agita durante otras 6 horas a pH 10,5 y 95 °C.

Después, la suspensión se refrigera. La resina se lava sin cloruro con agua completamente desalinizada.

Rendimiento: 1240 ml de resina quelante

Segundo grado de sustitución: $m = 1,04$

Según esto, en promedio estadístico, 1,04 de los dos átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios están sustituidos por grupos de ácido acético.

e) Dopaje de las resinas con aluminio

Se incorporan 110 ml de resina quelante del ejemplo d) en una columna de cromatografía con fondo de frit. En un vaso de precipitados de 1 litro, se disponen 550 ml de una 1 solución normal de AlCl_3 en agua desmineralizada. Mediante una bomba peristáltica, la solución de cloruro de aluminio se bombea ahora durante una hora en el efluente a través del lecho de resina y de nuevo al vaso de precipitados. A este respecto, la velocidad de trasvase por bomba se encuentra en 10 BV/h, así, 1,1 litros/h. A este respecto, la resina se carga con aluminio y se contrae alrededor del 10 % en volumen a 100 ml.

Después, se desecha la solución de cloruro de aluminio y se llena 1 litro de agua desionizada en el vaso de precipitados. El agua desionizada se impele al orificio de descarga a una velocidad de bombeo de 1 litro por hora (10 BV/h) a través de la resina. El agua desionizada enjuaga el exceso de aluminio de la resina quelante. El material está entonces listo para el funcionamiento.

Volumen de resina: 100 ml

100 ml de resina contienen 3,2 gramos de aluminio.

f) Ensayo para la adsorción de fluoruro en una resina dopada con aluminio

100 ml de la resina dopada con aluminio del ejemplo 1 e) se conectan en la columna de cromatografía anteriormente mencionada, para el funcionamiento de efluente, en la alimentación a través de una bomba a un depósito de reserva de 200 litros y en la descarga a un recipiente colector de 200 litros.

En el recipiente de alimentación de 200 litros se disponen 200 litros de agua desmineralizada y ahí se disuelven 28 g

de CaCl_2 , 53 g de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 g de NaCl y 4,4 g de NaF . La composición resultante de la solución está indicada en la tabla 1.

Tabla 1: Composición de la solución de alimentación

Ion	Concentración [ppm]	Concentración [meq/l]
Calcio	51	2,54
Sodio	257	11,17
Cloruro	393	11,09
Sulfato	102	2,13
Fluoruro	10	0,53
Total	813	27,46

Las concentraciones de fluoruro se miden a intervalos regulares en la descarga. Del volumen de filtrado, en el que se mide una concentración de descarga de $< 1,5 \text{ mg/l}$, se deduce a través del balance de masa la capacidad utilizable (NK, por sus siglas en alemán) indicada como la masa del fluoruro separado (en g) por litro de intercambiador de quelatos (en la forma de aluminio dispuesta).

La capacidad aprovechable es de 2,1 g de fluoruro por litro de resina

Ejemplo comparativo

Ensayo para la adsorción de fluoruro en una resina heterodispersa dopada con aluminio con un segundo grado de sustitución = 1,5

El ejemplo comparativo se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 1 etapa f.).

Muestra de resina A (resina quelante que contiene grupos de ácido iminoacético dopada con aluminio):

primer grado de sustitución: $n = 0,78$, segundo grado de sustitución $m = 1,5$,

Los resultados están representados en la tabla 2:

Tabla 2: Capacidad utilizable (NK) de la resina A:

Muestra de resina	NK (g f. por l de resina)
Muestra de resina A (resina quelante que contiene grupos de ácido iminoacético dopada con aluminio):	1,9

Resultados

El ejemplo 2 añadido en la tabla 3 se preparó análogamente y determinó la capacidad utilizable.

Tabla 3: Capacidades utilizables de las resinas quelantes de los ejemplos

	Primera sustitución	Segunda sustitución	NK [g f./l de resina]
Ejemplo 1	0,95	1,04	2,1
Ejemplo 2	0,97	0,85	3,5
Ejemplo comparativo	0,78	1,5	1,9

Métodos de análisis

Determinación de la cantidad de grupos aminometilo básicos en el polímero en perlas de poliestireno reticulado aminometilado

Se compactan por vibración 100 ml del polímero en perlas aminometilado en el volúmetro de apisonamiento y a continuación se enjuagan con agua completamente desalinizada en una columna de vidrio. En 1 hora y 40 minutos, se filtran 1000 ml de sosa cáustica al 2 % en peso. A continuación, se filtra agua completamente desalinizada hasta que 100 ml de eluato mezclado con fenolftaleína tienen un consumo de 0,1 N (0,1 normal) de ácido clorhídrico de como máximo 0,05 ml.

Se mezclan 50 ml de esta resina en un vaso de precipitados con 50 ml de agua completamente desalinizada y 100 ml de 1 N de ácido clorhídrico. La suspensión se agita durante 30 minutos y a continuación se llena en una columna de vidrio. El líquido se evacua. Se filtran otros 100 ml de 1 N de ácido clorhídrico a través de la resina en 20 minutos. A continuación, se filtran 200 ml de metanol. Todos los eluatos se acumulan y se combinan y se titulan con 1 N de sosa cáustica contra naranja de metilo.

La cantidad de grupos aminometilo en 1 litro de resina aminometilada se calcula según la siguiente fórmula: $(200 - V) \cdot 20 = \text{moles de grupos aminometilo por litro de resina}$.

Determinación de la cantidad de grupos de ácido iminoacético ligeramente ácidos en la resina quelante y determinación del grado de sustitución de los átomos de hidrógeno de los grupos amino primarios por grupos de ácido acético - segunda sustitución

Se llenan 100 ml de intercambiador en una columna de filtración y se eluyen en 1,5 horas con 500 ml de ácido clorhídrico al 3 % en peso. Después, se lava con agua completamente desalinizada hasta que la descarga es neutra.

De la cantidad de resina restante, se extraen 50 ml de resina y se llena una columna. Se filtran 0,1 N de sosa cáustica a través de la cantidad de resina. La descarga se recoge respectivamente en un matraz aforado de 250 ml. Esta cantidad de líquido se titula con 1 N de ácido clorhídrico contra naranja de metilo. Se filtran 0,1 N de sosa cáustica a través de la resina hasta que 250 ml de descarga tienen un consumo de 24,5 a 25 ml de 1 N de ácido clorhídrico. Tras la finalización de la prueba, se determina el volumen del intercambiador en la forma de Na.

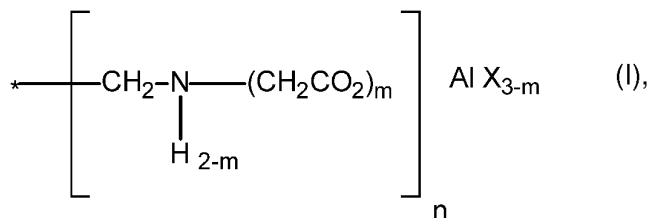
Capacidad total (TK, por sus siglas en alemán) = $(X \cdot 25 \text{ de suma } V) - 3$ en mol/l de intercambiador

X = número de las fracciones de descarga

Suma V = consumo total en ml de 1 N de ácido clorhídrico durante la titulación

REIVINDICACIONES

1. Resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I),



que están unidos a la cadena principal del polímero de la resina quelante a través de los grupos metileno mediante un resto aromático, habiéndose preparado la cadena principal del polímero a partir de monómeros monovinilaromáticos y polivinilaromáticos, y representando X cualquier anión monovalente, con $n = 0,60$ a $1,50$ por resto aromático y $m = 0,70$ a $1,20$ por átomo de nitrógeno.

2. Resina quelante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** $n = 0,60$ a $1,20$ y $m = 0,70$ a $1,20$.

3. Resina quelante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** la cadena principal del polímero representa un copolímero de poliestireno.

4. Resina quelante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** X está seleccionado del grupo de nitrato, cloruro o bromuro.

5. Resina quelante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** la resina quelante contiene de 25 a 35 g de aluminio por litro de resina.

6. Procedimiento para la preparación de la resina quelante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**

a.) se hacen reaccionar gotitas monoméricas de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático así como al menos un porógeno y al menos un iniciador para formar un polímero en perlas reticulado,

b.) el polímero en perlas reticulado de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida y, en esta reacción, el derivado de ftalimida se utiliza en una relación de 0,70 moles a 1,70 moles por polímero en perlas,

c.) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se hace reaccionar para formar polímero en perlas aminometilado y

d.) el polímero en perlas aminometilado de la etapa c) se hace reaccionar con ácido cloroacético o sus sales para formar resinas quelantes con grupos de ácido iminoacético con $m = 0,70$ a $1,20$ y la relación molar de ácido cloroacético o sus sales asciende a de 0,70:1 a 1,40:1 con respecto a la cantidad de sustancia de los grupos aminometilo en el polímero en perlas y

e.) la resina quelante de la etapa d) se pone en contacto con una solución de AlX_3 , representando X cualquier anión monovalente.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de 60°C a 80°C .

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado por que**, en la etapa b), para la condensación del derivado de ftalimida con el polímero en perlas, se utiliza el catalizador en una relación molar de 0,1 : 1 a 0,45 : 1 con respecto a los derivados de ftalimida.

9. Procedimiento para la preparación de la resina quelante de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que**

a) se hacen reaccionar gotitas monoméricas de al menos un compuesto monovinilaromático y al menos un compuesto polivinilaromático así como al menos un porógeno y al menos un iniciador para formar un polímero en perlas reticulado,

b) el polímero en perlas reticulado de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida y, en esta reacción, el derivado de ftalimida se utiliza en una relación de 0,70 moles a 1,35 moles por polímero en perlas,

c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se hace reaccionar para formar polímero en perlas

aminometilado y

d) el polímero en perlas aminometilado de la etapa c) se hace reaccionar con ácido cloroacético o sus sales para formar resinas quelantes con grupos de ácido iminoacético con $m = 0,70$ a $1,20$ y la relación molar de ácido cloroacético o sus sales asciende a de $0,70:1$ a $1,40:1$ con respecto a la cantidad de sustancia de los grupos aminometilo en el polímero en perlas y

5 e) la resina quelante de la etapa d) se pone en contacto con una solución de AlX_3 , representando X cualquier anión monovalente.

10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** la cantidad de aluminio utilizada en la etapa de procedimiento e) asciende a de 2 a 7 moles de aluminio con respecto a un litro de resina quelante de la etapa d) que contiene grupos de ácido iminoacético utilizados.

11. Dispositivo para la eliminación de fluoruro del agua, que contiene al menos una resina quelante que contiene grupos funcionales de la fórmula (I) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5.

15 12. Uso del dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11 para la eliminación de fluoruro del agua, preferentemente para la producción de agua potable.