(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 752 459**

(51) Int. Cl.:

B01J 41/07	(2007.01)
B01J 41/14	(2006.01)
B01J 47/016	(2007.01)
G21F 9/12	(2006.01)
C02F 1/42	(2006.01)
C02F 101/10	(2006.01)
C02F 103/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2016 PCT/EP2016/065841**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005741**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2016 E 16736090 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3319726**

(54) Título: **Resinas selectivas de cesio**

(30) Prioridad:

06.07.2015 EP 15175385

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.04.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KOOP, BERND;
KLIPPER, REINHOLD;
NEUMANN, STEFAN;
VANHOORNE, PIERRE;
BARBIER, JENNY y
YANG, TIAN,LEI

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 752 459 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 selectivas de cesio

La invención se refiere a intercambiadores iónicos que están cargados con complejos de hexacianoferrato de cobalto, a procedimientos para su preparación y al uso de estos intercambiadores iónicos para la separación y purificación de iones cesio.

La separación selectiva o purificación de cesio es un tema industrial para el fin de la preparación del mismo, sin embargo igualmente para la purificación de soluciones acuosas. En particular en el agua de refrigeración de centrales nucleares, sin embargo también en caso de accidentes nucleares, se producen con frecuencia grandes cantidades de agua contaminada con isotopos radiactivos del cesio, que deben separarse antes de que esta agua deba alimentarse de nuevo al medioambiente.

Para la separación o enriquecimiento de cesio existen distintos procedimientos. Así describe el documento EP-A 0909447 la preparación de un complejo de hexacianoferrato de cobalto granular con el que puede separarse cesio radiactivo en el procedimiento de columna de las soluciones acuosas. Es desventajoso en este procedimiento que el complejo de hexacianoferrato de formado no sea resistente a la abrasión y obstruya las salidas de la columna.

Por Nuclear Engineering and Technology, 2008, vol. 40, n.º 6, pág. 489 - 496, Journal of Nuclear Materials, 2009, vol. 384, pág. 146-152 y Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 166, pág. 1148-1153 se sabe que los intercambiadores de aniones fuertemente básicos con grupos de amonio cuaternario, que se llevan a contacto en primer lugar con hexacianoferrato de potasio y entonces con soluciones de nitrato de cobalto o de níquel, son adecuados para la adsorción de cesio. Es desventajoso en estos intercambiadores de aniones fuertemente básicos, cargados que estos intercambiadores iónicos no son eficaces y no puede conseguirse una capacidad satisfactoria para iones cesio.

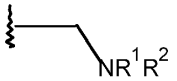
Se conocen intercambiadores de composiciones a base de poliacrilonitrilo usando molibdofosfato de amonio por Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990, vol. 140, pág. 15-21 o Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, vol. 296, pág. 369-374. Estos intercambiadores de composiciones son más hidrófobos que los intercambiadores iónicos a base de copolímeros de poliestireno funcionalizados y tienen debido a ello una cinética más lenta.

El documento de Koichi Tanihara: “Preparation of Insoluble Hexacyanoferrate(II)-Macroporous Ion Exchange Resin Composites and Comparison of Their Performance as a Regenerable Ion Exchanger for Cesium”, Nippon Kagaku Kaishi, 6 de marzo de 1996 (06-03-1996), n.º 9, páginas 835-841 da a conocer intercambiadores iónicos a base de distintos intercambiadores de aniones fuertemente básicos o débilmente básicos, que se llevan a contacto con distintos complejos de hexacianoferrato de metal de transición. Los intercambiadores iónicos preparados son adecuados para la separación de iones cesio de líquidos.

Por tanto, el objetivo consistía en facilitar intercambiadores iónicos para la adsorción de cesio, con los que pudieran superarse los inconvenientes del estado de la técnica.

Sorprendentemente se encontró que intercambiadores iónicos especiales, en particular intercambiadores de aniones débilmente básicos a base de copolímeros de poliestireno, que se cargaron con un complejo de hexacianoferrato de cobalto, adsorben iones cesio en altas cantidades.

Por tanto, objeto de la invención son intercambiadores iónicos que contienen polímero con grupos funcionales de fórmula (I)



(I)

en la que ▼ representa una estructura de copolímero de poliestireno y
R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_6 o H
y al menos un complejo de hexacianoferrato de cobalto.

R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y representan independientemente entre sí preferentemente metilo, etilo e hidrógeno. De manera especialmente preferente, R^1 y R^2 independientemente entre sí representan metilo y etilo. De manera muy especialmente preferente, R^1 y R^2 representan metilo.

Como copolímeros de poliestireno se usan por ejemplo y preferentemente copolímeros de estireno, viniltolueno, etilestireno, α-metilestireno, cloroestireno, o clorometilestireno y mezclas de estos monómeros con compuestos aromáticos de polivinilo (agentes reticuladores), tal como por ejemplo y preferentemente divinilbenceno,

diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno o trivinilnaftaleno.

De manera especialmente preferente se usa como estructura de copolímero de poliestireno un copolímero reticulado de estireno/divinilbenceno.

En la estructura de copolímero de poliestireno está unido el grupo $-CH_2-NR_1R_2$ a un resto fenilo.

Preferentemente presentan los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención una estructura macroporosa.

Los términos microporosa o en forma de gel o bien macroporosa se han descrito ya con detenimiento en la bibliografía técnica, por ejemplo en Seidl, Malinsky, Dusek, Heitz, Adv. Polymer Sci., 1967, vol. 5, pág. 113 a 213. Allí se describen igualmente los posibles procedimientos de medición para la macroporosidad, por ejemplo porosimetría de mercurio y determinación BET. En general y preferentemente, los poros de los polímeros en perlas macroporosos del intercambiador iónico de acuerdo con la invención presentan un diámetro de 20 nm a 100 nm.

Preferentemente, los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención presentan una distribución monodispersa.

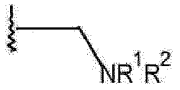
Como monodispersa se designan en la presente solicitud aquellas sustancias en las que al menos el 90 % en volumen o en masa de las partículas tienen un diámetro que se encuentra en el intervalo con la amplitud de +/- 10 % del diámetro más frecuente en torno al diámetro más frecuente.

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

De acuerdo con la invención se usa cobalto como metal de transición, en particular como catión de cobalto divalente. Como hexacianoferratos de metal alcalino y de amonio pueden usarse por ejemplo hexacianoferratos (II) y (III) de metal alcalino y de amonio y también mezclas de distintos hexacianoferratos (II) y (III) de metal alcalino y/o hexacianoferratos (II) y (III) de amonio. Por ejemplo y preferentemente se mencionan como hexacianoferratos de metal alcalino y de amonio $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$, $Na_2K_2[Fe(CN)_6]$, $Li_3[Fe(CN)_6]$, $Li_4[Fe(CN)_6]$, $Li_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ $Na_3K[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$, $NaK_2[Fe(CN)_6]$, $LiK_2[Fe(CN)_6]$ o $(NH_4)K_2[Fe(CN)_6]$ y sus hidrato y mezclas. De manera especialmente preferente se usan hexacianoferratos (II) de metal alcalino. De manera muy especialmente preferente se usa hexacianoferrato (II) de potasio o hexacianoferrato (II) de sodio y sus hidratos o mezclas de estos compuestos.

Se trata preferentemente de complejos de hexacianoferrato(II) de cobalto.

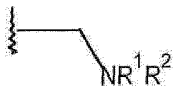
Los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención contienen preferentemente entre el 0,1 y el 15 % en peso de cobalto con respecto al peso seco del intercambiador iónico. De manera especialmente preferente contienen los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso de cobalto con respecto al peso seco del intercambiador iónico. Los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención contienen preferentemente entre el 0,1 y el 15 % en peso de hierro con respecto al peso seco del intercambiador iónico. De manera especialmente preferente contienen los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso de hierro con respecto al peso seco del intercambiador iónico. La relación de cantidad de sustancia de cobalto con respecto a hierro se encuentra en el intercambiador iónico de acuerdo con la invención entre 10 : 1 y 1 : 10. De manera especialmente preferente se encuentra la relación de cantidad de sustancia de cobalto con respecto a hierro entre 2 : 1 y 1 : 2. Está comprendido por la invención un procedimiento para la preparación del intercambiador iónico de acuerdo con la invención, en el que se hace reaccionar un intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I)



(I)

en la que ! representa una estructura de copolímero de poliestireno y
R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_6 o H, en presencia de al menos una sal de cobalto y en presencia al menos de un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio en un medio acuoso.

Está comprendido por la invención además un procedimiento para la preparación de los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención, en el que en una etapa 1.) se lleva a contacto un intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I)



(I)

en la que representa una estructura de copolímero de poliestireno y
R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_6 o H con al menos una sal de metal de transición en un medio acuoso y en una etapa 2.) se hace reaccionar el intercambiador iónico cargado con metal de transición de la etapa 1.) con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio en un medio acuoso.

Por ejemplo y preferentemente pueden usarse como sales de cobalto todas las sales de ácidos orgánicos o inorgánicos, tal como por ejemplo y preferentemente ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido bromhídrico, ácido oxálico, ácido acético y ácido fosfórico, tal como en particular sulfatos, fosfatos, fluoruros, cloruros, bromuros, oxalatos, acetatos o nitratos. Preferentemente se usa sulfato de cobalto(II), cloruro de cobalto(II), bromuro de cobalto(II), sulfato de cobalto(III), cloruro de cobalto(III), bromuro de cobalto(III), nitrato de cobalto(II) o nitrato de cobalto(III) o sus hidratos o mezclas de éstos. De manera especialmente preferente se usa cloruro de cobalto(II) hexahidratado, sulfato de cobalto(II) heptahidratado y nitrato de cobalto(II) heptahidratado.

Como hexacianoferratos de metal alcalino y de amonio pueden usarse por ejemplo hexacianoferratos (II) y (III) de metal alcalino y de amonio y también mezclas de distintos hexacianoferratos (II) y (III) de metal alcalino y/o hexacianoferratos (II) y (III) de amonio. Por ejemplo y preferentemente se mencionan como hexacianoferratos de metal alcalino y de amonio $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_e]$, $Na_2,K_2[Fe(CN)_6]$, $Li_3[Fe(CN)_e]$, $Li_4[Fe(CN)_6]$, $Li_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ $Na_3,K[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$, $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$, $Na,K_2[Fe(CN)_6]$, $Li,K_2[Fe(CN)_6]$ o $(NH_4)K_2[Fe(CN)_6]$ y sus hidrato y mezclas. De manera especialmente preferente se usan hexacianoferratos (II) de metal alcalino. De manera muy especialmente preferente se usa hexacianoferrato (II) de potasio o hexacianoferrato (II) de sodio y sus hidratos o mezclas de estos compuestos.

El medio acuoso representa en el sentido de la invención una mezcla de agua y eventualmente otros disolventes orgánicos aromáticos o alifáticos. Preferentemente, el medio acuoso presente un contenido de agua de > 95 % en peso, de manera especialmente preferente > 99 % en peso con respecto a la cantidad total de medio acuoso. De manera muy especialmente preferente se usa agua con una conductividad ≤ 1,1 μS/cm medida a 20 ºC.

Es posible llevar a contacto el intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I) con el complejo de hexacianoferrato de cobalto y preparar el intercambiador iónico de acuerdo con la invención. En el contexto de este procedimiento se llevan a contacto las sales de cobalto con el hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio en un medio acuoso. Entonces se añade a esta solución el intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I). En general se lava posteriormente el intercambiador iónico con agua completamente desalinizada. Sin embargo éste puede usarse también sin otro tratamiento posterior.

Igualmente es posible llevar a contacto en primer lugar el intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I) en primer lugar en una etapa 1.) con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o/y el hexacianoferrato de amonio y entonces en una etapa 2.) hacer reaccionar estos intercambiadores iónicos modificados con al menos una sal de cobalto. En general se lava posteriormente el intercambiador iónico con agua completamente desalinizada. Sin embargo éste puede usarse también sin otro tratamiento posterior.

Igualmente es posible llevar a contacto el intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I) en una etapa 1.) con al menos una sal de cobalto en un medio acuoso y en una etapa 2.) hacer reaccionar el intercambiador iónico cargado de la etapa 1.) con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio en un medio acuoso. El intercambiador iónico preparado de acuerdo con la etapa 2.) se lava en general con agua completamente desalinizada. Sin embargo éste puede usarse también sin otro tratamiento posterior.

Por regla general puede realizarse la etapa 2.) con distintos valores de pH, en alcalinos o ácidos. Sin embargo se prefiere realizar la reacción con un valor de pH de 5 a 8, de manera especialmente preferente con pH de 6,5 a 7,5.

Preferentemente se realiza la preparación debido a que el intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I) se lleva a contacto en una etapa 1.) con al menos una sal de cobalto en un medio acuoso y en una etapa 2.) se hace reaccionar el intercambiador iónico cargado de la etapa 1.) con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio en un medio acuoso. Preferentemente se lava el intercambiador iónico entonces con agua completamente desalinizada. Los intercambiadores iónicos preparados de acuerdo con este procedimiento están comprendidos de manera conjunta igualmente por la presenta invención.

La preparación de los polímeros usados en el procedimiento con grupos funcionales de fórmula (I) se realiza preferentemente debido a que:

a) se convierten gotas de monómero de al menos un compuesto aromático de monovinilo y al menos de un compuesto aromático de polivinilo y al menos de un iniciador en un polímero en perlas,

b) el polímero en perlas de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida,

c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se convierte en el polímero en perlas aminometilado y eventualmente en otra etapa

d) el polímero en perlas aminometilado se deja reaccionar mediante alquilación para dar intercambiadores iónicos que contiene grupos amino secundarios y/o terciarios.

En la etapa de procedimiento a) se usa al menos un compuesto aromático de monovinilo y al menos un compuesto aromático de polivinilo. Sin embargo es también posible usar mezclas de dos o varios compuestos aromáticos de monovinilo y mezclas de dos o varios compuestos aromáticos de polivinilo.

Como compuestos aromáticos de monovinilo en el sentido de la presente invención se usan en la etapa de procedimiento a) preferentemente estireno, viniltolueno, etilestireno, α-metilestireno, cloroestireno, o clorometilestireno.

En particular preferentemente se usa estireno o mezclas de estireno con los monómeros mencionados anteriormente, preferentemente con etilestireno.

Los compuestos aromáticos de polivinilo preferentes en el sentido de la presente invención son para la etapa de procedimiento a) divinilbenceno, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilnaftaleno, o trivinilnaftaleno, en particular preferentemente divinilbenceno.

Los compuestos aromáticos de polivinilo se usan preferentemente en cantidades del 1-20 % en peso, de manera especialmente preferente del 2-12 % en peso, en particular preferentemente del 4-10 % en peso, con respecto al monómero o su mezcla con otros monómeros. El tipo de los compuestos aromáticos de polivinilo (agentes reticuladores) se selecciona con respecto al uso posterior del polímero en perlas. En el caso del uso de divinilbenceno son suficientes calidades comerciales de divinilbenceno, que además de los isómeros del divinilbenceno contengan también etilvinilbenceno.

El término polímero en perlas representa en el sentido de la invención un polímero en forma de esfera, reticulado.

La formación de polímeros en perlas macroporosos se realiza preferentemente mediante adición de materiales inertes, preferentemente al menos de un porógeno, a la mezcla de monómeros durante la polimerización, para generar en el polímero en perlas una estructura macroporosa. Los porógenos en particular preferentes son hexano, octano, isooctano, isododecano, metiletilcetona, butanol u octanol y sus isómeros. Sobre todo son adecuadas sustancias orgánicas que se disuelven en el monómero, sin embargo disuelven o bien hinchan mal el polímero en perlas (agentes de precipitación para polímeros), por ejemplo hidrocarburos alifáticos (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102 , 1957; DBP 1113570, 1957).

En el documento US 4382124 se usan como porógeno los alcoholes, que van a usarse igualmente en el contexto de la presente invención preferentemente, con 4 a 10 átomos de carbono para la preparación de polímeros en perlas monodispersos, macroporosos a base de estireno/divinilbenceno. Además se proporciona un resumen de los procedimientos de preparación de polímeros en perlas macroporosos.

Preferentemente se añade en la etapa de procedimiento a) al menos un porógeno.

Los polímeros en perlas preparados de acuerdo con la etapa de procedimiento a) pueden prepararse en forma heterodispersa o monodispersa.

La preparación de polímeros en perlas heterodispersos se realiza según procedimientos generales, conocidos por el experto, por ejemplo con ayuda de la polimerización en suspensión.

Preferentemente se preparan polímeros en perlas monodispersos en la etapa de procedimiento a).

En una forma de realización preferente de la presente invención se usan en la etapa de procedimiento a) gotas de monómero microencapsuladas en la preparación de polímeros en perlas monodispersos.

Para la microencapsulación de las gotas de monómero se tienen en cuenta los materiales conocidos para su uso como coacervados de complejos, en particular poliésteres, poliamidas naturales y sintéticas, poliuretanos o poliureas.

Como poliamida natural se usa preferentemente gelatina. Ésta se usa en particular como coacervado y coacervado

de complejos. Por coacervados de complejos que contienen gelatina en el sentido de la invención se entiende sobre todo combinaciones de gelatina con polielectrolitos sintéticos. Los polielectrolitos sintéticos son copolímeros con unidades integradas de por ejemplo ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y metacrilamida. De manera especialmente preferente se usan ácido acrílico y acrilamida. Las cápsulas que contienen gelatina pueden curarse con agentes de curado habituales tal como por ejemplo formaldehído o glutardialdehído. La encapsulación de gotas de monómero con gelatina, coacervados que contienen gelatina y coacervados de complejos que contienen gelatina se describe en detalle en el documento EP 0 046 535 A. Los procedimientos de la encapsulación con polímeros sintéticos se conocen. Se prefiere la condensación de superficie límite de fases, en la que se lleva a reacción un componente reactivo disuelto en la gota de monómero (en particular un isocianato o un cloruro de ácido) con un segundo componente reactivo disuelto en la fase acuosa (en particular una amina).

Las gotas de monómero heterodispersas o eventualmente microencapsuladas, monodispersas contienen al menos un iniciador o mezclas de iniciadores (combinación de iniciador) para desencadenar la polimerización. Los iniciadores preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son peroxicompuestos, en particular preferentemente peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de bis(p-clorobenzoílo), peroxidicarbonato de diciclohexilo, peroctoato de terc-butilo, peroxi-2-etil-hexanoato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano o terc-amilperoxi-2-etilhexano, así como compuestos azoicos tal como 2,2'-azobis(isobutironitrilo) o 2,2'-azobis(2-metilisobutironitrilo).

Los iniciadores se usan preferentemente en cantidades del 0,05 al 2,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 al 1,5 % en peso, con respecto a la mezcla de monómeros.

La gota de monómero eventualmente microencapsulada, monodispersa puede contener eventualmente también hasta el 30 % en peso (con respecto al monómero) de polímero reticulado o no reticulado. Los polímeros preferentes se derivan de los monómeros mencionados anteriormente, de manera especialmente preferente de estireno.

En la preparación de polímeros en perlas monodispersos en la etapa de procedimiento a) puede contener la fase acuosa en otra forma de realización preferente un inhibidor de la polimerización disuelto. Como inhibidores se tienen en cuenta en este caso tantas sustancias inorgánicas como también orgánicas. Los inhibidores inorgánicos preferentes son compuestos de nitrógeno, en particular preferentemente hidroxilamina, hidrazina, nitrito de sodio y nitrito de potasio, sales de ácido fosforoso tal como hidrogenofosfito de sodio así como compuestos que contienen azufre tal como ditionito de sodio, tiosulfato de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, rodanuro de sodio y rodanuro de amonio. Ejemplos de inhibidores orgánicos son compuestos fenólicos tal como hidroquinona, hidroquinonamonometiléter, resorcina, brenzcatequina, terc-butilbrenzcatequina, pirogalol y productos de condensación de fenoles con aldehídos. Otros inhibidores orgánicos preferentes son compuestos que contienen nitrógeno. En particular se prefieren derivados de hidroxilamina tal como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, N-isopropilhidroxilamina así como derivados sulfonados o carboxilados de N-alquilhidroxilamina o N,N-dialquilhidroxilamina, derivados de hidrazina tal como por ejemplo ácido N,N-hidrazinodiacético, compuestos nitrosos tal como por ejemplo N-nitrosofenilhidroxilamina, sal de amonio de N-nitrosofenilhidroxilamina o sal de aluminio de N-nitrosofenilhidroxilamina. La concentración del inhibidor asciende a 5 - 1000 ppm (con respecto a la fase acuosa), preferentemente a 10 - 500 ppm, de manera especialmente preferente a 10 - 250 ppm.

La polimerización de las gotas de monómero eventualmente microencapsuladas monodispersas, para dar el polímero en perlas monodisperso se realiza eventualmente o bien preferentemente en presencia de uno o varios coloides protectores en la fase acuosa. Como coloides protectores son adecuados polímeros solubles en agua natrales o sintéticos, preferentemente gelatina, almidón, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico) o copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico. Se prefieren además derivados de celulosa, en particular éster de celulosa y éter de celulosa, tal como carboximetilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa e hidroxietilcelulosa. En particular se prefiere gelatina. La cantidad de uso de los coloides protectores asciende en general a del 0,05 al 1 % en peso, con respecto a la fase acuosa, preferentemente a del 0,05 al 0,5 % en peso.

La polimerización para dar el polímero en perlas monodisperso puede realizarse en una forma de realización preferente alternativa en presencia de un sistema tampón. Se prefieren sistemas tampón que ajustan el valor de pH de la fase acuosa al inicio de la polimerización hasta un valor entre 14 y 6, preferentemente entre 12 y 8. En estas condiciones se encuentran coloides protectores con grupos ácido carboxílico total o parcialmente como sales. De esta manera se ve influida de manera favorable la acción de los coloides protectores. Los sistemas tampón especialmente muy adecuados contienen sales de fosfato o borato. Los términos fosfato y borato en el sentido de la invención comprenden también los productos de condensación de las formas orto de correspondientes ácidos y sales. La concentración del fosfato o bien borato en la fase acuosa asciende por ejemplo a 0,5 - 500 mmol/l y preferentemente a 2,5 - 100 mmol/l.

La velocidad de agitación durante la polimerización para dar el polímero en perlas monodisperso es menos crítico y a diferencia de la polimerización en perlas convencional no tiene influencia sobre el tamaño de partículas. Se aplican bajas velocidades de agitación que sean suficientes para mantener en suspensión las gotas de monómero suspendidas y para fomentar la descarga del calor de polimerización. Para este objetivo pueden usarse distintos

tipos de agitadores. Especialmente adecuados son los agitadores de rejilla con acción axial.

La relación en volumen de gotas de monómero encapsuladas con respecto a la fase acuosa asciende en general a de 1 : 0,75 a 1 : 20, preferentemente a de 1 : 1 a 1 : 6.

La temperatura de polimerización para dar el polímero en perlas monodisperso depende de la temperatura de descomposición del iniciador usado. Ésta se encuentra en general entre 50 y 180 ºC, preferentemente entre 55 y 130 ºC. La polimerización dura en general de 0,5 a aproximadamente 20 horas. Ha dado un buen resultado aplicar un programa de temperatura, en el que la polimerización se inicie a baja temperatura, por ejemplo 60 ºC y la temperatura de reacción aumenta con la conversión de la polimerización progresiva. De esta manera puede cumplirse muy bien por ejemplo el requerimiento de un desarrollo de la reacción seguro y alta conversión de la polimerización. Tras la polimerización se aísla el polímero en perlas monodisperso con procedimientos habituales, por ejemplo mediante filtración o decantación, y eventualmente se lava.

La preparación de los polímeros en perlas monodispersos con ayuda del principio Jetting o del principio Seed-Feed se conoce por el estado de la técnica y se describe por ejemplo en los documentos US-A 4 444 961, EP-A 0 046 535, US 4 419 245 o WO 93/12167.

Preferentemente se realiza la preparación de los polímeros en perlas monodispersos con ayuda del principio Jetting o del principio Seed-Feed.

Preferentemente se prepara en la etapa de procedimiento a) un polímero en perlas monodisperso, macroporoso.

En la etapa de procedimiento b) se prepara preferentemente en primer lugar el reactivo de amidometilación. Para ello se disuelve por ejemplo una ftalimida o un derivado de ftalimida en un disolvente y se mezcla con formalina. A continuación, con disociación de agua de esto se forma un bis(ftalimido)éter. Los derivados de ftalimida preferentes en el sentido de la presente invención son la propia ftalimida o ftalimidas sustituidas, por ejemplo metilftalimida. En la etapa de procedimiento b.) podría hacerse reaccionar sin embargo igualmente el derivado de ftalimida o bien la ftalimida en presencia de paraformaldehído con el polímero en perlas de la etapa a.).

En general se encuentra la relación molar de los derivados de ftalimida con respecto a los polímeros en perlas en la etapa de procedimiento b) en de 0,15:1 a 1,7:1, pudiéndose seleccionar también otras relaciones de cantidad de sustancia. Preferentemente se usa el derivado de ftalimida en una relación de cantidad de sustancia de 0,7:1 a 1,45:1 en la etapa de procedimiento b).

Se usa formalina habitualmente en exceso con respecto al derivado de ftalimida, sin embargo pueden usarse también otras cantidades. Preferentemente se usa por mol de derivado de ftalimida de 1,01 a 1,2 mol de formalina.

En general se usan en la etapa de procedimiento b) disolventes inertes, que sean adecuados para hinchar el polímero, preferentemente hidrocarburos clorados, de manera especialmente preferente dicloroetano o cloruro de metileno. Sin embargo son concebibles también procedimientos que puedan realizarse sin el uso de disolventes.

En la etapa de procedimiento b) se condensa el polímero en perlas con derivados de ftalimida. Como catalizador se usa según esto óleum, ácido sulfúrico o trióxido de azufre para preparar a partir de esto un aducto de SO_3 del derivado de ftalimida en el disolvente inerte.

En la etapa de procedimiento b) se añade habitualmente el catalizador en cantidad deficiente con respecto al derivado de ftalimida, aunque pueden usarse también cantidades más grandes. Preferentemente se encuentra la relación molar del catalizador con respecto a los derivados de ftalimida entre 0,1 : 1 y 0,45 : 1. De manera especialmente preferente se encuentra la relación molar del catalizador con respecto a los derivados de ftalimida entre 0,2 : 1 y 0,4 : 1.

La etapa de procedimiento b) se realiza a temperaturas entre 20 y 120 ºC, preferentemente de 50 a 100 ºC, de manera especialmente preferente de 60 a 90 ºC.

La disociación del éster de ácido ftálico y con ello la exposición del grupo aminometilo se realiza en la etapa de procedimiento c) mediante tratamiento del polímero en perlas reticulado ftalimidometilado con soluciones acuosas o alcohólicas de un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio a temperaturas entre 100 y 250 ºC, preferentemente de 120 -190 ºC. La concentración de la solución de hidróxido de sodio se encuentra en general en el intervalo del 10 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso. Este procedimiento permite la preparación de polímeros en perlas que contienen grupos aminoalquilo.

El polímero en perlas aminometilado que se produce a este respecto se lava de manera libre de álcali en general con agua completamente desalinizada. Sin embargo puede usarse también sin tratamiento posterior.

El polímero en perlas aminometilado de la etapa c.) representa ya un intercambiador de aniones débilmente básico y

puede usarse como tal. Por tanto es opcional la etapa de procedimiento d.). Preferentemente se usa sin embargo otra etapa de procedimiento d.), en la que el polímero en perlas aminometilado se alquila.

En la etapa de procedimiento d) se realiza la preparación de intercambiadores de aniones débilmente básicos mediante reacción del polímero en perlas aminometilado de la etapa c.) con agentes de alquilación.

Los agentes de alquilación preferentes en el sentido de la presente invención son haluros de alquilo, haloalcoholes, sulfatos de alquilo, sulfatos de dialquilo, óxidos de alquilo, reactivos de Leuckart-Wallach, tal como por ejemplo y preferentemente mezclas de formaldehído/ácido fórmico o combinaciones de estos agentes de alquilación entre sí o bien sucesivamente.

De manera especialmente preferente se usan clorometano, óxido de etileno, óxido de propileno así como los reactivos de Leuckart-Wallach, tal como por ejemplo y preferentemente mezclas de formaldehído/ácido fórmico o su combinación. A modo de ejemplo se describen reactivos de Leuckart-Wallach en Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1968, 8ª edición, página 479.

Con respecto a la cantidad molar de nitrógeno, que está contenida en los polímeros en perlas aminometilados preparados en la etapa de procedimiento c.) se usa en general y preferentemente entre 0,1 y 6 mol de agentes de alquilación, de manera especialmente preferente entre 1 mol y 4 mol, en la etapa de procedimiento d.). De manera muy especialmente preferente se usa entre 1 mol y 2 mol de agentes de alquilación en la etapa de procedimiento c.) con respecto a la cantidad molar de nitrógeno, que está contenida en los polímeros en perlas aminometilados preparados en la etapa de procedimiento c.), en la etapa de procedimiento d.).

Como medio de suspensión se usan habitualmente agua o ácidos minerales. Eventualmente pueden añadirse sin embargo también bases, dependiendo del producto deseado. Preferentemente se usa agua. Como bases se tienen en cuenta eventualmente solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio o aminas básicas, sin embargo no nucleófilas.

La etapa de procedimiento d) se realiza en general y preferentemente a temperaturas de 20 a 150 ºC, preferentemente a temperaturas de 40 a 110 ºC. La etapa de procedimiento d) se realiza con presiones de presión normal a 6 bar, medida a 20 ºC, preferentemente con de presión normal a 4 bar, medida a 20 ºC.

El procedimiento descrito en las etapas a.) a c.) se conoce como procedimiento de ftalimida. Además del procedimiento de ftalimida existe igualmente la posibilidad de preparar un polímero en perlas aminometilado con ayuda del procedimiento de clorometilación. Según el procedimiento de clorometilación, que se describe por ejemplo en el documento EP-A 1 568 660, se preparan en primer lugar polímeros en perlas – en la mayoría de los casos a base de estireno/divinilbenceno –, se clorometilan y a continuación se hacen reaccionar con aminas (Helfferich, Ionenaustauscher, página 46 -58 , Verlag Chemie, Weinheim, 1959) así como el documento EP-A 0 481 603). El intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I) puede prepararse según el procedimiento de ftalimida o el procedimiento de clorometilación. Preferentemente se realiza la preparación del intercambiador iónico de acuerdo con la invención según el procedimiento de ftalimida, de acuerdo con las etapas de procedimiento a.) a c.), que se alquila entonces eventualmente de acuerdo con la etapa d.) para generar un intercambiador de aniones débilmente básico con grupos amino secundarios y/o terciarios.

En el caso de que se alquile el polímero en perlas aminometilado de acuerdo con la etapa d.), se produce preferentemente un intercambiador iónico, en el que los grupos funcionales de fórmula (I) representan grupos amino terciarios. En este caso son R^1 y R^2 preferentemente alquilo C_1-C_6, de manera especialmente preferente metilo. En general contiene este intercambiador iónico entonces aún grupos amino secundarios y primarios en una cantidad más baja. El grado de sustitución de los intercambiadores iónicos con polímeros con grupos funcionales de fórmula (I) indica la relación entre grupos amino no sustituidos y alquilados. El grado de sustitución puede encontrarse por tanto entre 0 y 2. Con un grado de sustitución de 0 no tendría lugar ninguna alquilación y los grupos funcionales de fórmula (I) se encontrarían como grupos amino primarios. Con un grado de sustitución de 2 se encontrarían dialquilados todos los grupos amino. El grado de sustitución del intercambiador iónico de acuerdo con la invención se encuentra en general y preferentemente entre 0 y 2, preferentemente entre 1 y 2 y muy preferentemente entre 1,1 y 1,6.

Por tanto se prefieren intercambiadores iónicos que contienen polímeros con grupos funcionales de fórmula (I) con un grado de sustitución de 1,1 a 1,6 y al menos un complejo de hexacianoferrato(II) de cobalto.

Se sabe que los polímeros con grupos funcionales de fórmula (I) son intercambiadores iónicos y representan intercambiadores de aniones débilmente básicos. Estos intercambiadores iónicos se convierten en el intercambiador iónico de acuerdo con la invención preferentemente mediante carga con sales de cobalto divalentes o trivalentes en un medio acuoso y en otra etapa mediante reacción con al menos un hexacianoferrato (II) de metal alcalino.

Por tanto está comprendido por la invención igualmente un procedimiento de preparación, en el que

a) se convierten gotas de monómero de al menos un compuesto aromático de monovinilo y al menos de un compuesto aromático de polivinilo y al menos un iniciador en un polímero en perlas,

b) el polímero en perlas de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimido,

c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se convierte en el polímero en perlas aminometilado y eventualmente

d) el polímero en perlas aminometilado reacciona mediante alquilación para dar intercambiadores iónicos con grupos amino secundarios y/o terciarios y

e) el intercambiador iónico de la etapa c.) o etapa d.) se carga con al menos una sal de cobalto divalente o trivalente en un medio acuoso y

f) el intercambiador iónico que contiene cobalto de la etapa e.) se hace reaccionar con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio.

Preferentemente se realiza la reacción en la etapa e.) con una sal de cobalto divalente. De manera muy especialmente preferente se realiza la reacción en la etapa e.) con sulfato de cobalto(II).

Preferentemente se realiza la reacción en la etapa f.) con un hexacianoferrato de metal alcalino(II). De manera especialmente preferente se realiza la reacción en la etapa f.) con un hexacianoferrato (II) de metal alcalino. De manera muy especialmente preferente se realiza la reacción en la etapa f.) con hexacianoferrato (II) de potasio.

En general y preferentemente se encuentra la cantidad de sustancia de sal de cobalto usada por gramo de polímero en perlas (peso seco) en la etapa d.) entre 10^{-5} mol y 0,5 mol. De manera especialmente preferente se encuentra la cantidad de sustancia de sal de metal de transición usada por gramo de polímero en perlas (peso seco) en la etapa d) entre 10^{-3} mol y 0,3 mol.

En general y preferentemente se encuentra la relación de cantidad de sustancia de hexacianoferrato alcalino y de amonio usado con respecto a la sal de cobalto entre 10 : 1 y 1 : 10. De manera especialmente preferente se encuentra la relación de cantidad de sustancia de hexacianoferrato alcalino y de amonio usado con respecto a la sal de cobalto entre 2 : 1 y 1 : 2.

El contexto de la invención comprende todas las definiciones de restos, parámetros y explicaciones que se encuentran anteriormente y expuestos a continuación, generales o mencionado en intervalos de preferencia entre sí, o sea también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia en cualquier combinación.

Los intercambiadores iónicos preparados de acuerdo con la invención son adecuados para la adsorción de iones cesio. Por tanto está comprendido por la invención igualmente el uso del intercambiador iónico de acuerdo con la invención para la separación y purificación de iones cesio. La invención se refiere igualmente al uso del intercambiador iónico de acuerdo con la invención para la separación de iones cesio de aguas residuales y agua de refrigeración.

Los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención son adecuados para la adsorción de iones cesio y presentan una alta capacidad de cesio. Además, los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención son muy estables y soportan altas cargas mecánicas. Por tanto presentan igualmente la estabilidad frente a la abrasión necesaria para procesos industriales.

Los siguientes ejemplos sirven solo para la descripción de la invención y no deben limitar ésta.

Ejemplos

Ejemplo 1

1a) Preparación de un polímero en perlas monodisperso, macroporoso a base de estireno, divinilbenceno y etilestireno

En un reactor de vidrio de 10 l se disponen 3000 g de agua completamente desalinizada y se añade una solución de 10 g de gelatina, 16 g de hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado y 0,73 g de resorcina en 320 g de agua desionizada y se mezcla. La mezcla se calienta hasta 25 ºC. Con agitación se añade a continuación una mezcla de 3200 g de gotas de monómero microencapsuladas con distribución de tamaño de partícula estrecha del 3,6 % en peso de divinilbenceno y el 0,9 % en peso de etilestireno (usado como mezcla de isómeros habitual en el comercio de divinilbenceno y etilestireno con el 80 % de divinilbenceno), el 0,5 % en peso de peróxido de dibenzoílo, el 56,2 % en peso de estireno y el 38,8 % en peso de isododecano, estando constituida la microcápsula por un coacervado de complejo, endurecido con formaldehído, de gelatina y un copolímero de acrilamida y ácido acrílico, y se añaden

3200 g de fase acuosa con un valor de pH de 12.

La mezcla de reacción se polimeriza con agitación mediante aumento de la temperatura según un programa de temperatura comenzando a 25 ºC y terminando a 95 ºC. La mezcla de reacción se enfría, se lava a través de un tamiz de 32 μm y a continuación se seca a vacío a 80 ºC. Se obtuvieron 1893 g de un polímero en forma de esfera con distribución de tamaño de partícula estrecha y superficie lisa.

El polímero es en la inspección blanco cretáceo y presenta una densidad aparente de aprox. 370 g/l.

1b) Preparación de un polímero en perlas amidometilado

A temperatura ambiente se disponen 2218 ml de dicloroetano, 823 g de ftalimida y 569 g de formalina al 30 % en peso. Se ajusta el valor de pH de la suspensión con solución de hidróxido de sodio hasta 5,5 a 6. A continuación se separa el agua de manera destilativa. Entonces se dosifican 60,4 g de ácido sulfúrico. El agua producida se separa de manera destilativa. La mezcla de reacción se enfría. A 30 ºC se dosifican 255 g de óleum al 65 % y a continuación 424 g de polímero en perlas monodisperso, preparado según la etapa de procedimiento 1a). La suspensión se calienta hasta 70 ºC y se agita durante otras 6 horas a esta temperatura. El caldo de reacción se retira, se dosifica agua completamente desalinizada y se separan cantidades residuales de dicloroetano de manera destilativa.
Rendimiento de polímeros en perlas amidometilado: 2580 ml

1c) Preparación de un polímero en perlas aminometilado

A 2545 ml de polímero en perlas amidometilado de 1b) se dosifican 1454 g de solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso y 1340 ml de agua completamente desalinizada a temperatura ambiente. La suspensión se calienta en 2 horas hasta 180 ºC y se agita durante 8 horas a esta temperatura. El polímero en perlas obtenido se lava con agua completamente desalinizada.
Rendimiento de polímero en perlas aminometilado: 2155 ml
Determinación de la cantidad de grupos básicos: 2,41 mol/litro de resina

1d) Preparación de un polímero en perlas con grupos amino terciarios

En un reactor se disponen 450 ml de agua completamente desalinizada, 900 ml de polímero en perlas aminometilado de 1c) y 270 g de solución de formalina al 30 % en peso a temperatura ambiente. La suspensión se calienta hasta 40 ºC. El valor de pH de la suspensión se ajusta mediante dosificación de ácido fórmico al 85 % en peso hasta pH 3. En el intervalo de 2 horas se calienta la suspensión hasta temperatura de reflujo (97 ºC). Durante este tiempo se mantiene el valor de pH mediante dosificación de ácido fórmico a 3,0. Tras conseguir la temperatura de reflujo se ajusta el valor de pH en primer lugar mediante dosificación de ácido fórmico, después mediante dosificación de ácido sulfúrico al 50 % en peso hasta 2. Se agita posteriormente durante 30 minutos a pH 2. Entonces se dosifica posteriormente ácido sulfúrico al 50 % en peso y se ajusta el valor de pH hasta 1. Con pH 1 y temperatura de reflujo se agita durante otras 10 horas.

La mezcla de reacción se enfría, se separa por filtración la resina en un tamiz, se lava con agua completamente desalinizada y a continuación se filtran a través de la resina 2500 ml de solución acuosa al 4 % en peso de hidróxido de sodio. A continuación se lava con agua.
Rendimiento en volumen: 965 ml
Determinación de la cantidad de grupos básicos: 2,22 mol/litro de resina
El grado de sustitución asciende a 1,3.

Ejemplo 2

Preparación de un intercambiador iónico selectivo de cesio a base de un polímero en perlas aminometilado

Se disuelven 19,7 g (0,07 mol) de sulfato de cobalto(II) heptahidratado en 350 ml de agua completamente desalinizada. A continuación se añaden con agitación 350 ml de polímero en perlas aminometilado (0,625 mol) del ejemplo 1d) y se agitan durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación se añade en el intervalo de una hora una solución de 44,4 g (0,105 mol) de hexacianoferrato(II) de potasio trihidratado en 350 ml de agua completamente desalinizada. Con ácido sulfúrico al 78 % se ajusta hasta pH=7 y la suspensión se agita durante 7 h a pH= 7.

La suspensión se añade a un tamiz, se deja escurrir la solución de reacción que queda y se lava el intercambiador iónico en el tamiz con agua completamente desalinizada.
Rendimiento: 375 ml
Contenido de cobalto: 3,8 % en peso (peso seco)
Contenido de hierro: 5,5 % en peso (peso seco)

Ejemplo de comparación 1

(Uso de un intercambiador de aniones fuertemente básico con grupos amonio cuaternarios)

Preparación de un intercambiador iónico selectivo de cesio a base de un polímero en perlas aminometilado cuaternizado

Se disuelven 44,4 g (0,105 mol) de hexacianoferrato(II) de potasio trihidratado en 350 ml de agua. A continuación se añaden con agitación 521 ml de un intercambiador de aniones fuertemente básico (0,625 mol) y se agita durante 5 h a temperatura ambiente. La suspensión se añade a un tamiz, se deja escurrir la solución de reacción que queda y se lava el intercambiador iónico en el tamiz con agua completamente desalinizada. La resina se añade a continuación en una solución de 19,7 g (0,07 mol) de sulfato de cobalto(II) heptahidratado en 350 ml de agua purificada y se agita durante 24 h a temperatura ambiente. La suspensión se añade a un tamiz, se deja escurrir la solución de reacción que queda y se lava el intercambiador iónico en el tamiz con agua completamente desalinizada.
Rendimiento : 470 ml
Contenido de cobalto: 2,1 % en peso (peso seco)
Contenido de hierro: 2,9 % en peso (peso seco)

Ejemplo de comparación 2

(Uso de un intercambiador de aniones débilmente básico con grupos amino terciarios)

Preparación de un intercambiador iónico selectivo de cesio a base de un intercambiador de aniones débilmente básico, heterodisperso con grupos amino terciarios (IRA 96)

Se disuelven 11,2 g (0,04 mol) de sulfato de cobalto(II) heptahidratado en 200 ml de agua completamente desalinizada. A continuación se añaden con agitación 200 ml de IRA 96 (0,28 mol) y se agita durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación se añade en el intervalo de una hora una solución de 25,3 g (0,06 mol) de hexacianoferrato(II) de potasio trihidratado en 200 ml de agua completamente desalinizada. Con ácido sulfúrico al 50 % en peso se ajusta hasta pH=7 y la suspensión se agita durante 5 h a pH= 7.

La suspensión se añade a un tamiz, se deja escurrir la solución de reacción que queda y se lava el intercambiador iónico en el tamiz con agua completamente desalinizada.
Rendimiento : 210 ml
Contenido de cobalto: 0,75 % en peso (peso seco)
Contenido de hierro: 3,4 % en peso (peso seco)

Ejemplo 3 Determinación de la capacidad de absorción para cesio

Para la preparación de una solución madre de Cs se disuelven 139,4 mg de CsCl (22 mg/l de cesio), 276,6 mg de $CaCl_2$ (20 mg/l de calcio) y 200 g de NaCl (40 g/l de cloruro de sodio) en 5 l de agua completamente desalinizada, a este respecto se ajusta el valor de pH con solución de hidróxido de sodio hasta pH= 7.

Se proporcionan en cada caso 500 mg de la resina manchada seca cuidadosamente en 800 ml de la solución madre colocada anteriormente. La mezcla se agita durante 24 h a temperatura ambiente y una velocidad de 130 rpm. A continuación se determina la concentración de cesio en la solución por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS).

Tabla 1:

Resina	**Concentración inicial de Cs [mg/l]**	**Concentración final de Cs [mg/l]**	**Separación [%]**
Ejemplo 2	22	0,6	97
Ejemplo de comparación 1	22	7,8	65

De los resultados de la tabla 1 se vuelve evidente que las resinas de acuerdo con la invención tienen una capacidad de absorción de iones cesio más alta hasta en un 32 % que los intercambiadores de aniones fuertemente básicos con grupos amonio cuaternarios, tal como se conocen por ejemplo por Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 166, pág. 1148 – 1153.

Además se vuelve evidente a partir del ejemplo de comparación 2 que los intercambiadores de aniones terciarios débilmente básicos con un grado de sustitución por encima del 85 %, que se prepararon con ayuda del procedimiento de clorometilación, tal como por ejemplo el IRA 96, absorben iones cobalto(II) solo en cantidades bajas. En comparación con esto se absorben mediante la resina de acuerdo con la invención casi 5 veces más iones cobalto(II).

Métodos de estudio

Determinación de la cantidad de grupos básicos

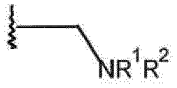
Se introducen mediante agitación 100 ml del polímero en perlas aminometilado en el analizador volumétrico por apisonado y a continuación se lavan con agua completamente desalinizada en una columna de vidrio. En 1 hora y 40 minutos se filtran 1000 ml de solución de hidróxido de sodio al 2 % en peso. A continuación, el agua completamente desalinizada filtrada hasta 100 ml de eluato mezclada con fenolftaleína tendrá un consumo de ácido clorhídrico 0,1 N (0,1 normal) 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 ácido clorhídrico 1 N. La suspensión se agita durante 30 minutos y a continuación se introduce en una columna de vidrio. El líquido se descarga. Se filtran otros 100 ml de ácido clorhídrico 1 N a través de la resina en 20 minutos. A continuación se filtran 200 ml de metanol. Se recogen y se combinan todos los eluatos y se titulan con solución de hidróxido de sodio 1 N frente a naranja de metilo.

La cantidad de grupos aminometilo en 1 litro de resina aminometilada se calcula según la siguiente fórmula: (200 - V)·20 = mol de grupos aminometilo por litro de resina, en la que V representa el volumen de la solución de hidróxido de sodio 1 N consumida durante la titulación.

REIVINDICACIONES

1. Intercambiador iónico que contiene polímeros con grupos funcionales de fórmula (I)



(I)

en la que ▼ representa una estructura de copolímero de poliestireno y
R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_6 o H
y al menos un complejo de hexacianoferrato de cobalto.

2. Intercambiador iónico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el intercambiador iónico contiene cobalto en una cantidad entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso con respecto al peso seco del intercambiador iónico.

3. Intercambiador iónico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el contenido de hierro asciende a entre el 0,5 % en peso y el 10 % en peso con respecto al peso seco del intercambiador iónico.

4. Intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan metilo y/o etilo.

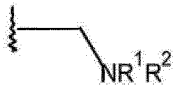
5. Intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la estructura de polímero representa un copolímero reticulado de estireno/divinilbenceno.

6. Intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el polímero del intercambiador iónico es macroporoso.

7. Intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el grado de sustitución asciende a de 1,1 a 1,6.

8. Intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el complejo de hexacianoferrato de cobalto es hexacianoferrato(II) de cobalto.

9. Procedimiento para la preparación de los intercambiadores iónicos de acuerdo con la invención, en el que se hace reaccionar en un medio acuoso un intercambiador iónico que contiene polímero con grupos funcionales de fórmula (I)



(I)

en la que ▼ representa una estructura de copolímero de poliestireno y
R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí representan alquilo C_1-C_6 o H, en presencia de al menos una sal de cobalto y en presencia al menos de un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio.

10. Procedimiento para la preparación del intercambiador iónico de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el intercambiador iónico usado, que contiene grupos funcionales de fórmula (I), se prepara tal como sigue:

a) se convierten gotas de monómero de al menos un compuesto aromático de monovinilo y al menos de un compuesto aromático de polivinilo y al menos de un iniciador, en un polímero en perlas,
b) el polímero en perlas de la etapa a) se ftalimidometila con derivados de ftalimida,
c) el polímero en perlas ftalimidometilado de la etapa b) se convierte en un polímero en perlas aminometilado y eventualmente
d) el polímero en perlas aminometilado se deja reaccionar mediante alquilación para dar intercambiadores iónicos con grupos amino secundarios y/o terciarios y
e) el intercambiador iónico de la etapa c.) o de la etapa d.) se carga con al menos una sal de cobalto divalente o trivalente en un medio acuoso y
f) el intercambiador iónico que contiene cobalto de la etapa e.) se hace reaccionar con al menos un hexacianoferrato de metal alcalino o de amonio.

11. Procedimiento para la preparación del intercambiador iónico de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** como sales de metal de transición en la etapa e) se usan sulfato de cobalto(II), cloruro de

cobalto(II), bromuro de cobalto(II), sulfato de cobalto(III), cloruro de cobalto(III), bromuro de cobalto(III), nitrato de cobalto(II) o nitrato de cobalto(III) y sus hidratos y mezclas.

12. Procedimiento para la preparación del intercambiador iónico de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** como hexacianoferrato de metal alcalino en la etapa f) se usan hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de sodio o hexacianoferrato(III) de sodio y sus hidratos y mezclas.

13. Uso de los intercambiadores iónicos de acuerdo con la reivindicación 1 para la separación y purificación de iones cesio.