

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 11098

(54) Résine échangeuse d'électrons, procédé d'obtention et application de ladite résine.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 43/00; C 08 G 14/06; H 05 B 7/085.

(22) Date de dépôt 4 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : URSS, 5 juin 1980, n° 2 930 301.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : KRUGLIKOVA N. M., VAKULENKO V. A., KAPLUN I. S., ZAVYALOV A. V. et
KRUGLIKOV A. A., résidant en URSS.

(72) Invention de : N. M. Kruglikova, V. A. Vakulenko, I. S. Kaplun, A. V. Zavyalov et A. A.
Kruglikov.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne la chimie des polymères et a notamment pour objet une résine échangeuse d'électrons, un procédé d'obtention et une application de ladite résine.

On connaît des résines échangeuses d'électrons
5 (résine oxydo-réductrices ou redox) qui sont susceptibles de former, par oxydation, des structures quinoïdes en ortho ou para obtenues par cocondensation de phénols, aminophénols, phénylène-polyamines ou de leurs dérivés contenant au moins deux groupements hydroxyles ou des
10 groupements aminés ou ortho ou para (par exemple l'hydroquinone, la pyrocatechine, le pyrogallol, l'hydroquinonesulfacide, l'ortho- ou para-phénylènediamine, le tri- ou tétra-aminobenzène, l'ortho- ou para-aminophénol, le di- ou tri-aminophénol, la para-dioxydiphénylamine) avec le
15 formaldéhyde (brevet R.F.A. n° 972626, cl. 85 b I/20, 1959 ; brevet R.D.A. n° 6554, cl. 85 b 1/20, 1954).

Le procédé d'obtention des résines indiquées consiste à préparer un mélange de constituants, à ajouter de l'eau, un catalyseur de condensation (alcali ou acide),
20 et ensuite à introduire la formaline (cf, brevets mentionnés).

Les résines échangeuses d'électrons indiquées sont employées pour débarrasser l'eau de l'oxygène dissous.

L'inconvénient des résines indiquées tient à la quantité insignifiante de groupes ionogènes fixés, ce qui
25 aboutit à un bas volume spécifique et à une faible capacité réductrice.

On connaît des résines échangeuses d'électrons susceptibles de réactions redox obtenues par cocondensation de l'hydroquinone, du phénol ne contenant pas de substituants
30 en ortho et para par rapport au groupement hydroxyle avec un aldéhyde, le rapport de l'hydroquinone au phénol étant de 20/1 à 5/1 et le rapport de l'aldéhyde à l'hydroquinone étant de 1,1/1 à 4/1.

Le procédé de préparation des résines indiquées consiste
35 en ce qu'on brasse les réactifs dans un récipient doté d'un agitateur, d'un reflux et d'un thermomètre, on chauffe pendant un certain temps et on décharge sur un plateau,

on dessèche et on broie (brevet Etats-Unis n° 2703792, 1955).

Les résines obtenues selon le brevet indiqué sont utilisées sous forme oxydée à titre d'inhibiteur de polymérisation des monomères de type vinylique.

5 L'inconvénient des résines indiquées est leur faible teneur en groupes ionogènes fixés et, par conséquent, leur bas volume spécifique et leur faible capacité réductrice.

On connaît également des résines échangeuses d'électrons sous forme de granules (résines redox), obtenues
10 par cocondensation de la formaline, de la pyrocatechine et d'une diamine aromatique dans un milieu dispersif inerte.

Le procédé d'obtention de ces résines consiste à
brasser le mélange dans un réacteur doté d'un agitateur et d'un reflux. La cocondensation s'effectue pendant 2 heures
15 à la température de 70°C dans une atmosphère d'azote. Les granules sont ensuite filtrés, lavés à l'acétone et desséchés à l'air ou sous vide (demande de brevet en France n° 73 38 281 publiée 23.05.75, cl. C 08 G 9/06 ; Auslegeschrift R.F.A. n° 2450541, publié le 30.04.75, cl.
20 C 08 G 8/20).

Les résines mentionnées sont utilisées pour l'extraction des ions Cr^{+6} et Hg^{2+} dans les eaux résiduaires contenant le mercure et le chrome.

La quantité insignifiante de groupes ionogènes fixés
25 dans la matrice des résines indiquées conduit à un bas volume spécifique et à une capacité réductrice peu élevée. En outre, l'emploi dans le procédé d'obtention des résines, à titre de milieu dispersif, d'un mélange d'alcools, ainsi que le traitement ultérieur des granules par l'acétone
30 conduisent à un abaissement des indices technico-économique du procédé.

On connaît en outre des résines échangeuses d'électrons obtenues par sulfonation d'un mélange de phénol et d'une matière susceptible de réactions redox réversibles, telle
35. que l'hydroquinone, la pyrocatechine ou leurs mélanges, suivie d'une cocondensation du produit de sulfonation obtenu avec le formaldéhyde.

Le procédé d'obtention de ces résines consiste à charger dans un réacteur le phénol et, par exemple, l'hydroquinone, à brasser le mélange et à ajouter l'acide sulfurique. On effectue la sulfonation pendant 1 heure à une température de 70 à 80°C, ensuite, au produit de sulfonation refroidi jusqu'à 30°C, on ajoute de l'eau, on refroidit de nouveau et on introduit la formaleine. Le durcissement s'effectue à 95-100°C pendant 24-27 heures, puis la résine est broyée, tamisée et lavée (certificat d'auteur URSS n° 168430, Bulletin "Découvertes, inventions, marques de fabriques, dessins et modèles industriels" n° 4, 1965, Cl int. C08 G 75/10).

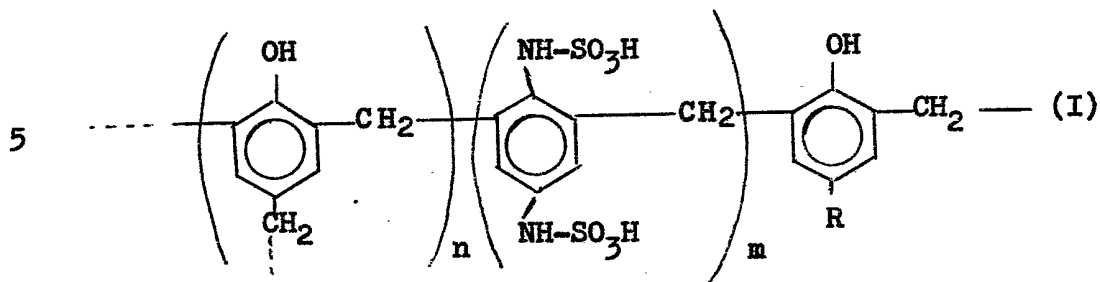
Les résines échangeuses d'électrons sont utilisées aussi bien en tant qu'échangeurs d'électrons que comme échangeurs d'ions.

Les résines mentionnées sont caractérisées par un bas volume spécifique (jusqu'à 2,2-2,3 ml/g) et une faible capacité réductrice (la capacité réductrice statique déterminée d'après une solution 0,1 N de sulfate de fer (III) est de 3-3,5 équivalents-milligrammes/gramme). Cette circonstance limite dans la pratique l'utilisation de ces résines.

Le but de l'invention est d'éliminer les inconvénients indiqués.

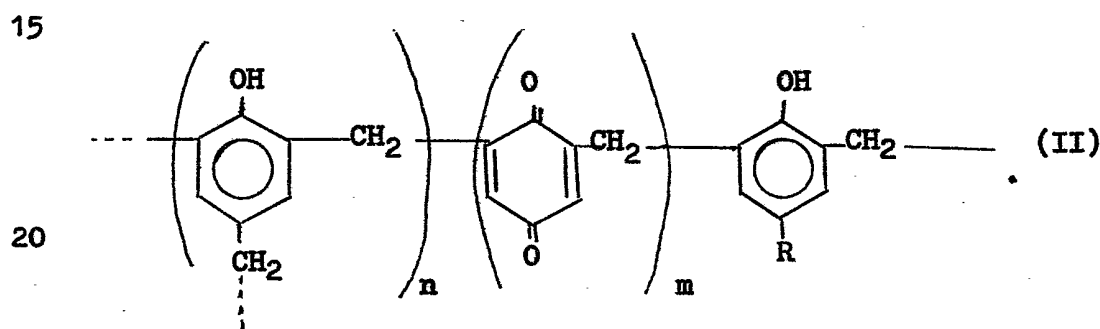
On s'est donc proposé de mettre au point une résine échangeuse d'électrons qui aurait un volume spécifique et une capacité réductrice élevés.

La solution consiste en une résine échangeuse d'électrons à structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales suivantes :



10 où R = CH₂ ou -SO₃H,
 n = 1-6,
 m = 1-3,

et



25 où R, n, m ont les valeurs indiquées ci-dessus, le rapport des motifs de formule générale I et des motifs de formule générale II étant alors de 0,1 à 99,9/99,9 à 0,1 respectivement.

30 Grâce à sa teneur plus élevée en groupes ionogènes fixés, la résine proposée est caractérisée par un volume spécifique (jusqu'à 3,6-4 ml/g) et une capacité réductrice statique (celle-ci, déterminée d'après une solution 0,1 N de sulfate de fer III, est de 5-6 équiv.-mg/g) accrus.

35 La présence, dans la structure de la matrice polymère, à la fois de groupes aminés et de groupes sulfonés assure à la résine de hautes propriétés cinétiques.

Un autre objet de l'invention est un procédé d'obtention de résine échangeuse d'électrons, qui consiste en une

sulfonation d'un mélange de phénol et d'une substance susceptible de réactions redox réversibles, suivie d'une cocondensation du produit de sulfonation obtenu avec le formaldéhyde, et qui, selon l'invention, est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de substance capable de réactions redox réversibles, la para-phénylènediamine, le phénol, la para-phénylènediamine et le formaldéhyde étant utilisés dans un rapport en moles de 2-7 : 1-3 : 4-17, respectivement.

Le procédé décrit est simple au point de vue de la technologie et de l'appareillage utilisés et permet d'obtenir une résine échangeuse d'électrons de haute qualité possédant simultanément des propriétés oxyde-réductrices et échangeuses d'ions. Cette résine peut être utilisée comme échangeuse d'électrons, échangeuse d'ions ou les deux à la fois.

La résine échangeuse d'électrons en question, douée de caractéristiques élevées, peut être utilisée comme additif de structuration aux électrodes en charbon et graphite destinées à la fusion des métaux à l'arc électrique.

Cette application des résines échangeuses d'électrons n'est pas décrite dans la littérature et constitue l'un des objets de la présente invention.

L'introduction de la résine échangeuse d'électrons proposée dans la composition des électrodes en charbon et graphite contribue à la formation de cristaux de graphite plus uniformes quant à leurs dimensions et à une distribution plus régulière dans le volume des électrodes, c'est-à-dire à une structuration améliorée lors de la graphitisation des électrodes, ce qui aboutit à une amélioration des caractéristiques d'exploitation des électrodes en charbon et graphite.

Ainsi, par exemple, la thermostabilité des électrodes augmente de 4200 à 4700 W, le coefficient de dilatation thermique est réduit de 1,75 à 1,55°C, la densité du courant aux électrodes s'accroît dans une proportion de 10 à 12%.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails et avantages de celle-ci apparaîtront mieux à la lumière de la description qui va suivre d'un mode non limitatif de mise en œuvre du procédé faisant l'objet de l'invention.

On effectue d'abord une sulfonation du phénol et de la para-phénylènediamine. Dans ce but, on charge dans un réacteur une quantité calculée d'acide sulfurique concentré, de phénol en fusion, et de para-phénylènediamine. La sulfonation se déroule à une température de 75 à 85°C pendant 1 à 3 heures. Après refroidissement de la masse réactionnelle (du produit de sulfonation) jusqu'à une température de 30 à 35°C, on verse dans le réacteur une quantité calculée d'une solution à 37% de formaline. Après brassage à une température de 50 à 60°C, on verse la masse réactionnelle dans une chambre de durcissement pour effectuer la cocondensation de ladite masse réactionnelle avec le formaldéhyde. La cocondensation se déroule à une température de 70 à 120°C pendant 24 à 28 heures. Le produit obtenu est broyé, lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à absence, dans les eaux de lavage, d'acide sulfurique et de produits à bas poids moléculaire. Le lavage terminé, la résine est séchée jusqu'à l'humidité requise.

Toutes les opérations d'obtention de la résine échangeuse d'électrons sont réalisées sous une atmosphère d'air.

Plusieurs exemples de réalisation concrets mais non limitatifs de l'invention sont décrits ci-après.

Exemple 1.

On obtient une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II indiquées plus haut, dans lesquelles $R = -SO_3H$, $n = 6$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 60:40, respectivement.

Pour cela, on charge dans un réacteur 134 parties pondérales d'acide sulfurique à 95%, on branche l'agitateur

- et on introduit 65,8 parties pondérales de phénol et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. La sulfonation est effectuée à la température de 75°C pendant 1 heure. Ensuite on refroidit le mélange réactionnel (le produit
- 5 de sulfonation) jusqu'à 30-35°C et on verse dans le réacteur 113 parties pondérales d'une solution aqueuse à 37% de formaline. Ensuite, on brasse la masse réactionnelle à une température de 50 à 55°C pendant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. La cocondensa-
- 10 tion est réalisée à une température de 70 à 100°C pendant 25 heures, ensuite la résine est broyée et lavée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à absence d'acide sulfurique et de produits à bas poids moléculaire dans les eaux de lavage.
- 15 Après le lavage la résine est séchée jusqu'à une humidité de $15 \pm 5\%$. On obtient 114,9 parties pondérales de produit visé.
- Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 6,3 ; trouvé - 6,5.
- 20 Teneur de la résine en azote, % : calculé - 1,5 ; trouvé - 1,68.
- La structure de la résine obtenue est confirmée par le spectre infrarouge. La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I
- 25 est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes
- 30 d'absorption caractérise le rapport des motifs des formules générales I et II dans la résine et constitue 60:40 respectivement.
- La résine échangeuse d'électrons possède les caractéristiques suivantes :
35. volume spécifique, ml/g.....4,2
capacité réductrice statique, équiv.-mg/g.....5,3.

Exemple 2.

On obtient une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II, dans lesquelles
5 $R = \text{CH}_2$, $n = 1$, $m = 3$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 15:85, respectivement.

On place dans un réacteur 124 parties pondérales d'acide sulfurique à 95% et après avoir mis en marche
10 l'agitateur on introduit 18,8 parties pondérales de phénol, 32,4 parties pondérales de para-phénylènediamine. On réalise la sulfonation à la température de 75°C pendant 1 heure, ensuite on refroidit le mélange réactionnel à 30-35°C et on verse dans le réacteur 57 parties pondérales d'une
15 solution à 37% de formaline. La masse réactionnelle est brassée à une température de 55 à 60°C pendant 10 à 15 minutes et versée dans une chambre de durcissement. La cocondensation est réalisée à une température de 90 à 120°C pendant 28 heures.

20 Les opérations ultérieures : broyage de la résine, son lavage et son séchage, sont analogues à celles de l'exemple 1. On obtient 71,7 parties pondérales de résine échangeuse d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé -4,3 ;
25 trouvé - 4,2.

Teneur de la résine en azote, % : calculé - 1,9 ;
trouvé - 1,86.

La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par
30 la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes d'absorption
35. caractérise celui des motifs des formules générales I et II dans la résine et constitue 15:85 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons possède les

caractéristiques suivantes :

volume spécifique, ml/g.....4,0

capacité réductrice statique, équiv.-mg/g.....6,4.

Exemple 3.

- 5 On prépare une résine échangeuse d'électrons à structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II indiquées, dans lesquelles $R = -SO_3H$, $n = 3$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II
- 10 étant de 10:90, respectivement.
- On charge dans un réacteur 103 parties pondérales d'acide sulfurique à 95% et, après avoir mis en marche l'agitateur, on introduit 37,6 parties pondérales de phénol et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. On
- 15 effectue la sulfonation à la température de 80°C pendant 2 heures, ensuite on refroidit le mélange réactionnel à 30-35°C et on verse dans le réacteur 65 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. On brasse le mélange réactionnel à une température de 50 à 55°C pendant 10
- 20 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. La cocondensation s'effectue à une température de 90 à 110°C pendant 28 heures.
- Les opérations subséquentes de broyage, de lavage de la résine par l'eau déminéralisée et de séchage sont
- 25 réalisées comme dans l'exemple 1. On obtient 70,2 parties pondérales de résine échangeuse d'électrons.
- Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 5,66 ;
trouvé - 6,0.
- Teneur de la résine en azote, % : calculé - 0,4 ;
- 30 trouvé - 0,45.
- La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge.
- La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif
35. élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge.
- Le rapport des intensités desdites bandes caractérise

le rapport des motifs des formules générales I et II dans la résine et constitue 10:90 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons a les caractéristiques suivantes :

- 5 volume spécifique, ml/g..... 4,1
 capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 5,1

Exemple 4.

On obtient une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires
 10 répondent aux formules générales I et II indiquées, dans lesquelles $R = -SO_3H$, $n = 2$, $m = 2$, le rapport des motifs élémentaires de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 30:70 respectivement.

On admet dans un réacteur 114 parties pondérales
 15 d'acide sulfurique à 95% et, après avoir mis en marche l'agitateur, on introduit 28,2 parties pondérales de phénol et 21,6 parties pondérales de para-phénylènediamine.

On réalise la sulfonation à la température de 85°C pendant 2 heures, ensuite on refroidit le mélange réactionnel
 20 à 30-35°C et on verse dans le réacteur 57 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. Ensuite on brasse la masse réactionnelle à une température de 55 à 60°C pendant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. On effectue la cocondensation à une
 25 température de 90 à 100°C pendant 28 heures.

Les opérations ultérieures de broyage, de lavage par l'eau déminéralisée et de séchage de la résine sont analogues à celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient 86,7 parties pondérales de résine échangeuse
 30 d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 9,4 ;
 trouvé - 9,1.

Teneur de la résine en azote, % ; calculé - 2,2 ;
 trouvé - 2,1.

35. La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La

présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes caractérise celui des motifs des formules générales I et II dans la résine et constitue 30:70 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons a les caractéristiques suivantes :

10 volume spécifique, ml/g..... 4,4
capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 6,2.

Exemple 5.

On obtient une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II précitées, dans lesquelles $R = \text{CH}_2$, $n = 4$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 40:60 respectivement.

On admet dans un réacteur 114 parties pondérales d'acide sulfurique à 95%, on branche l'agitateur et on introduit 47 parties pondérales de phénol et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. On effectue la sulfonation à la température de 75°C pendant 1 heure, ensuite on refroidit le mélange réactionnel à $30-35^\circ\text{C}$ et on verse dans le au réacteur 89 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. On brasse la masse réactionnelle à une température de 55 à 60°C pendant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. On réalise la cocondensation à une température de 80 à 110°C pendant 26 heures.

Les opérations subséquentes de broyage, de lavage par l'eau déminéralisée et de séchage de la résine sont analogues à celles décrites dans l'exemple 1. On obtient 89,6 parties pondérales de résine échangeuse d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 3,3 ;
trouvé - 3,55.

35. Teneur de la résine en azote, % : calculé - 1,4 ;
trouvé - 1,44.

La présence de la liaison C-N dans la structure du motif

élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la

5 bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes caractérise celui des motifs de formules générales I et II dans la résine et constitue 40:60 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons possède les

10 caractéristiques suivantes :

volume spécifique, ml/g..... 3,6

capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 4,6.

Exemple 6.

On obtient une résine échangeuse d'électrons de

15 structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II, dans lesquelles $R = -\text{SO}_3\text{H}$, $n = 1$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II étant égal à 20:80 respectivement.

20 On charge dans un réacteur 83 parties pondérales d'acide sulfurique à 95%, on met en marche l'agitateur et on admet 18,8 parties pondérales de phénol et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. On réalise la sulfonation à la température de 85°C pendant 3 heures,

25 ensuite on refroidit le mélange réactionnel à $30-35^\circ\text{C}$ et on verse dans le réacteur 33 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. On brasse la masse réactionnelle à une température de 50 à 55°C pendant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. On

30 effectue la cocondensation à une température de 90 à 110°C pendant 28 heures.

Le broyage de la résine ainsi que son lavage par l'eau déminéralisée et son séchage s'effectuent comme dans l'exemple 1. On obtient 44,4 parties pondérales de résine

35. échangeuse d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 9,8 ;
trouvé - 9,5.

Teneur de la résine en azote, % : calculé - 1,2 ;

trouvé - 1,1..

La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge.

- 5 La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes d'absorption caractérise le rapport des motifs élémentaires des formules générales I et II et constitue 20:80 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons possède les caractéristiques suivantes :

volume spécifique, ml/g..... 4,4
capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 6,3.

15 Exemple 7.

- On obtient une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II précitées, dans lesquelles $R = \text{CH}_2$, $n = 6$, $m = 3$, le rapport des motifs élémentaires de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 25:75 respectivement.

- On charge dans un réacteur 175 parties pondérales d'acide sulfurique à 95% et, après avoir mis en marche l'agitateur, on introduit 65,8 parties pondérales de phénol, et 32,4 parties pondérales de para-phénylènediamine. On réalise la sulfonation à la température de 75°C durant 3 heures, ensuite on refroidit le mélange réactionnel jusqu'à $30-35^\circ\text{C}$ et on verse dans le réacteur 138 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. On brasse la masse réactionnelle à une température de 50 à 55°C durant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. La cocondensation se fait à une température de 90 à 110°C durant 28 heures.

- Les opérations subséquentes de broyage, de lavage par l'eau déminéralisée et de séchage de la résine sont analogues à celles de l'exemple 1.

On obtient 142,4 parties pondérales de résine

échangeuse d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 3,65 ;
trouvé - 4,2.

Teneur de la résine en azote, % : calculé - 1,6 ;
5 trouvé - 1,72.

La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif
10 élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes d'absorption, caractérisant le rapport des motifs des formules générales I et II dans la résine, est égal à 25:75 respectivement.

15 Exemple 8.

On prépare une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales I et II, dans lesquelles
20 $R = \text{CH}_2$, $n = 5$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II constituant 99,9 à 0,1 respectivement.

On charge dans un réacteur 124 parties pondérales d'acide sulfurique à 95% et, après avoir mis en marche l'agitateur, on introduit 56,4 parties pondérales de phénol
25 et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. La sulfonation s'effectue à la température de 75°C durant 2 heures, ensuite on refroidit le mélange réactionnel jusqu'à $30-35^\circ\text{C}$ et on verse dans le réacteur 97 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. On brasse la
30 masse réactionnelle à une température de 55 à 60°C durant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. La cocondensation se déroule à une température de 70 à 100°C pendant 24 heures.

Les opérations ultérieures de broyage, de lavage par
35 l'eau déminéralisée et de séchage de la résine sont analogues à celles de l'exemple 1. On obtient 96,1 parties pondérales de résine échangeuse d'électrons.

Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 6,43 ;
trouvé - 6,1.

Teneur de la résine en azote, % : calculé - 2,81 ;
trouvé - 2,7.

- 5 La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la
- 10 bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités desdites bandes caractérise le rapport des motifs des formules générales I et II dans la résine et constitue 99,9:0,1 respectivement.

- La résine échangeuse d'électrons a les caractéristiques
- 15 suivantes :

volume spécifique, ml/g..... 4,2
capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 5,5.

Exemple 9.

- On prépare une résine échangeuse d'électrons de structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent
- 20 aux formules générales I et II, dans lesquelles $R = -SO_3H$, $n = 2$, $m = 1$, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II étant de 0,1:99,9 respectivement.

- 25 On admet dans un réacteur 93 parties pondérales d'acide sulfurique à 95%, et, après avoir mis en marche l'agitateur, on introduit 28,2 parties pondérales de phénol et 10,8 parties pondérales de para-phénylènediamine. On effectue la sulfonation à la température de 85°C durant
- 30 3 heures, ensuite on refroidit le mélange réactionnel jusqu'à $30-35^\circ\text{C}$ et on verse dans le réacteur 49 parties pondérales d'une solution à 37% de formaline. Ensuite on brasse la masse réactionnelle à une température de 55 à 60°C durant 10 à 15 minutes et on la verse dans une chambre de durcissement. On effectue la cocondensation à une température de
- 35 95 à 120°C durant 28 heures.

Les opérations subséquentes de broyage, de lavage par

l'eau déminéralisée et de séchage de la résine sont réalisées comme dans l'exemple 1. On obtient 54,7 parties pondérales de résine échangeuse d'électrons.

5 Teneur de la résine en soufre, % : calculé - 5,9 ;
trouvé - 5,8.

Teneur de la résine en azote, % : calculé - 0,005 ;
trouvé - 0,01.

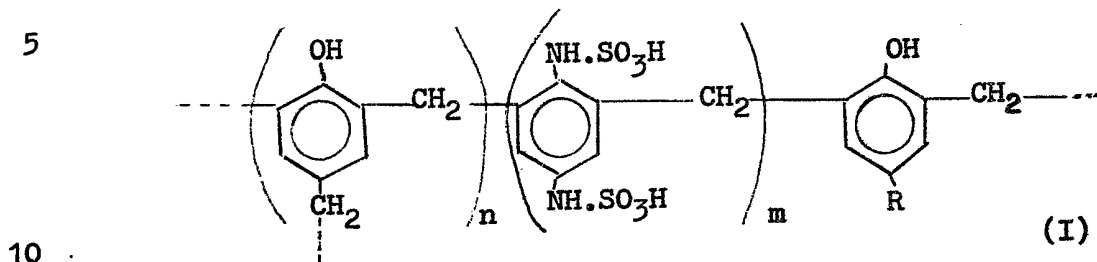
10 La présence de la liaison C-N dans la structure du motif élémentaire de formule générale I est confirmée par la bande d'absorption 1520 cm^{-1} du spectre infrarouge. La présence d'un groupe quinoïde dans la structure du motif élémentaire de formule générale II est confirmée par la bande d'absorption 1660 cm^{-1} du spectre infrarouge. Le rapport des intensités des bandes indiquées caractérise le rapport des motifs de formules générales I et II dans la
15 résine et constitue 0,1:99,9 respectivement.

La résine échangeuse d'électrons a les caractéristiques suivantes :

20, volume spécifique, ml/g..... 3,9
capacité réductrice statique, équiv.-mg/g..... 5,1.

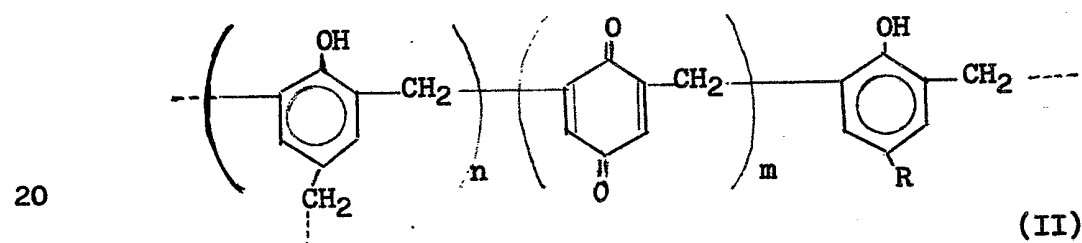
RE V E N D I C A T I O N S

1. Résine échangeuse d'électrons, caractérisée en ce qu'elle possède une structure tridimensionnelle dont les motifs élémentaires répondent aux formules générales :



où R = CH_2 ou $-\text{SO}_3\text{H}$,
 $n = 1 \text{ à } 6$
 $m = 1 \text{ à } 3$

15 et



où R, n, m ont les significations indiquées ci-dessus, le rapport des motifs de formule générale I aux motifs de formule générale II constituant 0,1-99,9 : 99,9-01, respectivement.

2. Procédé d'obtention d'une résine échangeuse d'électrons faisant l'objet de la revendication 1, du type consistant à effectuer une sulfonation d'un mélange de
 30. phénol et d'une substance susceptible de réactions redox réversibles, suivie d'une cocondensation du produit de sulfonation et de formaldéhyde, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de substance susceptible de réactions redox réversibles la para-phénylènediamine, et en ce que le phénol,

la para-phénylènediamine et le formaldéhyde sont introduits dans un rapport molaire 2-7 : 1-3 : 4-17, respectivement.

3. Application de la résine échangeuse d'électrons, faisant l'objet de la revendication 1, caractérisée en
5. ce qu'elle consiste à utiliser ladite résine en tant qu'additif de structuration dans les électrodes en charbon et graphite.