

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) № de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 490 506

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 20306**

(54) Procédé de préparation de sorbants soufrés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 J 20/26; C 01 G 1/00; C 02 F 1/42;
C 08 F 8/00, 228/02.

(22) Date de dépôt 22 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : KEMEROVSKY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT KHMICHESKOI PRO-MYSHLENNOSTI et IRKUTSKY INSTITUT ORGANICHESKOI KHIMII SIBIRSKOGO OTDELENIA AKADEMII NAUK SSSR, résidant en URSS.

(72) Invention de : A. K. Svetlov, B. A. Trofimov, S. V. Amosova, V. V. Krjuchkov, I. A. Krakhmalets,
V. D. Lazarchenko, G. P. Vdovina, S. G. Mazur, E. K. Andrievskaya, G. L. Pashkov, A. A.
Punishko, L. I. Oreschenko, I. A. Novikova, A. F. Starinchikova, T. M. Morgun et B. V.
Erzh.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé de préparation de sorbants soufrés et est applicable en hydrométallurgie pour l'extraction de métaux tels que le cuivre, l'argent et autres, dans l'industrie pharmaceutique pour l'extraction 5 de la N-méthyl- α , L-glucosaminide- β , L-streptosidostreptidine connue sous le nom de streptomycine, ainsi que dans d'autres industries.

Les sorbants, y compris le groupe spécial réunissant les échangeurs d'ions (ionites), sont de plus en plus largement appliqués dans différentes industries. La pratique a prouvé que la destruction des sorbants est normalement due aux effets de pression, de frottement et d'osmose. C'est justement la raison pour laquelle les recherches entreprises ces dernières années ont été effectuées dans le dessein de mettre 10 au point des techniques de préparation des sorbants avec des caractéristiques améliorées de fonctionnement.

On connaît des procédés de préparation de matrices polymères par copolymérisation de monomères vinyliques avec un monomère polyvinyle qui est, en l'occurrence, le divinylbenzène (brevets GB N°s 1050207 et 1058625, français N° 20 1483946 et RFA N° 1113570, du Japon N° 14739-71, Certificat d'Auteur de l'URSS N° 280843). La matrice polymère obtenue qui se présente sous la forme de granules à structure alvéolaire ou gélantineuse, est traitée en vue d'y introduire des groupes ionogènes. Pourtant, les sorbants échangeurs d'ions 25 ainsi obtenus se caractérisent par de basses propriétés d'exploitation. Cela est dû à ce que le divinylbenzène, qui est une molécule de faibles dimensions, contribue à la formation de matrices polymères assemblées de manière compacte. C'est 30 pour cela que les ionites obtenues à partir desdites matrices se caractérisent par une faible perméabilité envers les ions de dimensions importantes, leurs résistance mécanique et stabilité osmotique étant basses. Une diminution de la teneur en réactif de pontage, dans la matrice polymère des ionites, 35 bien qu'entraînant un accroissement de leur capacité d'échange,

a pour résultat une détérioration sensible de leur résistance mécanique et de leur stabilité osmotique.

On entend par résistance mécanique le pourcentage de la quantité de granules de sorbant non détruits par frottement dans un broyeur à boulets.

Par stabilité osmotique, on entend le pourcentage de la quantité de granules de sorbant non détruits par un traitement dans une solution d'acide, d'eau et d'alcali.

Une des possibilités d'augmentation de la résistance mécanique et de la stabilité osmotique des sorbants consiste à donner à ceux-ci, ainsi qu'aux échangeurs d'ions qui constituent le groupe spécial de sorbants, la forme de granules à structure de mailles macroscopiques.

On connaît un procédé de préparation de copolymères à structure de mailles macroscopiques (brevet d'invention des Etats Unis d'Amérique N° 3367889) qui comprend une opération de polymérisation en masse sous une atmosphère exempte d'oxygène. Le mélange réactionnel comprend des hydrocarbures aromatiques monovinyliques ou bien une combinaison de deux-ci avec des hydrocarbures aromatiques polyvinyliques. En tant qu'agent de pontage, on peut utiliser le divinyl-sulfure. Avant d'être soumis à la polymérisation, le mélange réactionnel est additionné d'eau en quantité de 5 à 70 %. Le processus de polymérisation s'effectue en présence d'un initiateur de polymérisation. Ensuite, on introduit dans le copolymère ainsi obtenu des groupes fonctionnels.

Pourtant, la technologie susmentionnée procure un copolymère en masse, ce qui pose des problèmes non négligeables pour l'introduction, au sein de la matrice polymère, de groupes fonctionnels et pour l'utilisation ultérieure du sorbant ainsi obtenu.

En tant qu'agent de pontage, le divinyle-sulfure peut également être utilisé aux fins de copolymérisation avec le styrène ou bien avec l'acrylate ou le méthacrylate en proportion de 0,16 à 0,2 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de mo-

nomère vinylique (Certificat d'Auteur de l'URSS N° 529176). L'initiateur est, en l'occurrence, le dinitrile d'acide azoisobutyrique. Le sorbant, produit de copolymérisation, se présente sous forme de granules à structure de mailles macroscopiques. Ensuite, le sorbant est soumis à un traitement visant à y introduire des groupes ionogènes pour être ultérieurement traité à 50-100 °C par une solution à 10-30 % de peroxyde d'hydrogène.

Néanmoins, les sorbants obtenus comme décrit ci-dessus présentent également une résistance mécanique et une stabilité osmotique faibles d'où résulte l'impossibilité de les appliquer à l'échelle industrielle.

L'invention vise un procédé de préparation de sorbants soufrés qui procure des conditions favorables pour obtenir une haute élasticité des matrices polymères et, ainsi, permet d'améliorer leur résistance mécanique et leur stabilité osmotique.

Ce problème est résolu en ce que, dans un procédé de préparation de sorbants soufrés du type comprenant la copolymérisation de monomères vinyliques avec le divinyle-sulfure, on introduit selon l'invention, le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014 à 1,4 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique qui peut être notamment l'acrylonitrile, la vinylpyridine, l'acrylate de méthyle, le styrène, le NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide ou un mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène présentant une proportion de 1 mole de vinylpyridine pour 0,02-0,15 mole de divinylbenzène.

Le processus de copolymérisation de monomères vinyliques avec le divinyle-sulfure, pris dans les proportions susmentionnées, permet d'obtenir une élasticité remarquable de la matrice polymère. C'est pourquoi les sorbants soufrés à structure de mailles macroscopiques, suivant l'invention, se caractérisent par une stabilité osmotique et par une résistance mécanique élevées et sont bien perméables aux réactifs, les

vitesses des processus d'échange d'ions et de formation de complexes étant importantes. Ces matériaux sont très intéressants du point de vue de leur utilisation pour l'extraction sélective et pour l'épuration de substances biologiques telles que des ferments de lipase, l' α -amylase ; des antibiotiques du type streptomycine et autres ; des amino-acides du type lysine (acide α -diaminocaproïque) et autres.

La présence du soufre de sulfure dans les matériaux en question, surtout en combinaison avec d'autres hétéro-atomes, fournit auxdits matériaux des propriétés de sélection vis-à-vis des métaux à valence variable et des métaux platinifères. Les sorbants soufrés à structure de mailles macroscopiques et les sorbants échangeurs d'ions peuvent être appliqués pour l'extraction sélective, à partir de solutions technologiques, d'eaux résiduaires et de solutions organiques, et pour la séparation de métaux tels que cuivre, nickel, cobalt, tungstène, molybdène, mercure, plomb, or, argent et métaux platinifères. Certains sorbants soufrés, par exemple des copolymères de vinylpyridine et de divinyle-sulfure, se caractérisent par des propriétés d'échange d'ions et sont applicables pour l'extraction des ions halogénés à partir de solutions aqueuses, tandis que certaines ionites soufrées, notamment des résines cationiques carboxyliques, se caractérisent par des propriétés sorbantes et s'adaptent facilement à l'extraction des ions de métaux à partir de solutions organiques.

Il est rationnel d'introduire le divinyle-sulfure, dans le mélange réactionnel, en proportion de 0,12-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique qui est, en l'occurrence, la vinylpyridine.

Ce mode de mise en œuvre du procédé permet d'obtenir des sorbants à haute capacité de sélection envers les métaux platinifères.

Il est avantageux que le divinyle-sulfure soit introduit dans le mélange réactionnel en proportion de 0,12-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 fraction molaire de monomère vinylique,

celui-ci étant un mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène pris en proportion de 1 mole de vinylpyridine pour 0,02-0,15 mole de divinylbenzène.

Ce mode de mise en oeuvre du procédé permet d'obtenir
5 des sorbants ayant une bonne résistance mécanique et une capacité remarquable de sélection envers les métaux platinifères.

Il est intéressant d'introduire le divinyle-sulfure, dans le mélange réactionnel, en proportion de 0,046-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci étant le styrène, et de traiter le copolymère obtenu dans une quantité de 8 à 20 parties en poids d'éther monochlorodiméthylique et, ensuite, dans une quantité de 2 à 6 parties en poids d'un mélange de diméthylformamide et de solution à 20% d'alcali dans un rapport, au sein du mélange, de 1 à 3.

15 Ce mode de mise en oeuvre du procédé permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une résine anionique faiblement basique, ayant une stabilité osmotique et une résistance mécanique élevées et une bonne capacité de sélection envers l'or et l'argent à extraire à partir de solutions technologiques de cyanures.

Il est également intéressant d'introduire le divinyle-sulfure, dans le mélange réactionnel, en proportion de 0,014-0,124 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci étant l'acrylate de méthyle, et de traiter le copolymère obtenu dans une quantité de 5 à 10 parties en masse de solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

Ce mode de mise en oeuvre du procédé permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une résine cationique carboxylique, ayant une stabilité osmotique et une résistance mécanique élevées et une bonne capacité de sélection envers la streptomycine à extraire à partir de solutions technologiques.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci

étant l'acrylate de méthyle, et de traiter le copolymère ainsi obtenu dans une quantité de 5 à 15 parties en poids d'une solution aqueuse à 15-20 % d'amine aliphatique.

Ce mode de mise en œuvre permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier, une résine cationique carboxylique, ayant une stabilité osmotique et une résistance mécanique élevées et une bonne capacité de sélection envers la lysine à extraire à partir de solutions technologiques.

Il est très intéressant d'utiliser, en tant qu'amine aliphatique, de la diméthylamine, de la diéthylamine, de l'éthylènediamine, de l'hexaméthylènediamine, la monométhyléthanolamine ou bien la diéthanolamine.

Ces amines sont les plus avantageuses pour la préparation de sorbants échangeurs d'ions, résines cationiques carboxyliques, ayant une stabilité osmotique et une résistance mécanique élevées et une bonne capacité de sélection envers la lysine que l'on extrait à partir de solutions technologiques.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure, dans le mélange réactionnel, en proportion de 0,014-0,11 mole pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci étant l'acrylate de méthyle, et de traiter le copolymère ainsi obtenu par une quantité de 5 à 20 parties en poids d'amine aliphatique anhydre.

Ce mode de mise en œuvre du procédé permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une résine anionique faiblement basique, ayant une stabilité osmotique et une résistance mécanique élevées et une capacité de sélection remarquable envers le molybdène à extraire à partir de solutions technologiques nitriques.

Il est recommandé d'utiliser, en tant qu'amine aliphatique anhydre, un composé anhydre tel que la diéthylamine, l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la monométhyléthanolamine, la diéthanolamine ou l'hydroxylamine.

Les amines susmentionnées sont les plus avantageuses pour la préparation de sorbants échangeurs d'ions, résines anioniques faiblement basiques, ayant une résistance mécanique

et une stabilité osmotique élevées et une bonne capacité d'échange envers le molybdène que l'on extrait à partir de solutions technologiques nitriques.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure dans
5 le mélange réactionnel en proportion de 0,046-0,140 mole de divinyle-sulfure pour un mole de monomère vinylique, celui-ci étant le styrène, et de traiter le copolymère obtenu par une quantité de 8 à 20 parties en poids d'éther monochlorodiméthylélique puis par une quantité de 10 à 20 parties en poids de solution aqueuse de triméthylamine.
10

Ce mode de mise en oeuvre permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une résine anionique très basique, ayant une stabilité osmotique élevée, applicable avec un haut rendement à l'épuration de solutions de culture
15 de lipase de champignon. La résine anionique susmentionnée peut être utilisée plusieurs fois sans ce que son pouvoir clarifiant diminue.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci étant l'acrylate de méthyle et de soumettre le copolymère obtenu à un traitement supplémentaire par un mélange de divinyle-sulfure et d'acrylate de méthyle, puis en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate
25 de méthyle puis à une polymérisation dans un milieu émulsifiant, après quoi le produit obtenu est traité par une quantité de 5 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

Modifié comme décrit, le procédé de l'invention permet
30 d'obtenir une résine cationique à stabilité osmotique et résistance mécanique élevées et ayant une capacité d'échange remarquable envers les ions cuivre dans les solutions acides et dans les solutions ammoniques carbonatées.

Il est possible, le traitement par l'amine aliphatic
35 que anhydre étant terminé, de procéder à un traitement par

une quantité de 2 à 6 parties en poids d'une solution aqueuse de sel sodique d'acide monochloracétique.

Ce mode de mise en oeuvre permet d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une ionite amphotère, à haute 5 stabilité osmotique et à bonne capacité d'échange envers le nickel dans les solutions sulfuriques.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,11-0,60 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci 10 étant l'acrylonitrile, et de traiter le copolymère obtenu dans une quantité de 4 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

Modifié comme décrit, le procédé de l'invention permet 15 d'obtenir un sorbant échangeur d'ions, en particulier une résine cationique carboxylique, à stabilité osmotique élevée et à bonne capacité d'échange envers le cadmium dans les solutions ammoniques carbonatées.

Il est approprié d'introduire le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,11-0,60 mole de divinyle-sulfure pour un mole de monomère vinylique, celui-ci 20 étant l'acrylonitrile, et de traiter le copolymère obtenu par une quantité de 3 à 6 parties en poids d'éthylènediamine ou d'hydroxylamine.

Ce mode de mise en oeuvre permet d'obtenir un sorbant 25 échangeur d'ions, en particulier une résine anionique faiblement basique, à haute stabilité osmotique, à faible volume spécifique dans l'eau et à capacité d'échange remarquable envers les ions chlore.

Les sorbants soufrés sont obtenus à l'aide de l'équipement courant de préparation de résines échangeuses d'ions. Le schéma technologique comprend un stade de copolymérisation du divinyle-sulfure et des monomères vinyliques, qui peuvent être la vinylpyridine, l'acrylonitrile, le NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide ou un mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène puis en proportion de 1 mole de vinylpyridine pour 0,02-

0,15 mole de divinylbenzène. En tant que monomère vinylique, sont également utilisables le styrène et l'acrylate de méthyle. Le processus de polymérisation s'effectue dans un réacteur en acier inoxydable, ou bien dans un réacteur émaillé à marche discontinue muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'une chemise de chauffage et de refroidissement du réacteur.

On introduit dans le réacteur, rempli de milieu émulsifiant, les quantités calculées de divinyle-sulfure, de monomère vinylique et de dinitrile d'acide azoisobutyrique utilisé en tant qu'initiateur de polymérisation. Le milieu émulsifiant est préparé selon l'une des techniques connues, par exemple, par cuisson d'amidon dans l'eau. Ensuite, le réacteur est chauffé à une température que l'on choisit en fonction du monomère vinylique utilisé, avec un malaxage continu du mélange afin de répartir uniformément les monomères dans le milieu émulsifiant.

Le processus de copolymérisation du divinyle-sulfure avec la vinylpyridine s'effectue pendant 34 heures à une température de 80-90 °C ; avec le NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide le processus dure 4-6 heures à une température de 60-70 °C ; avec un mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène il dure 34 h à 80-90 °C ; avec l'acrylonitrile il s'effectue à 50-70 °C pendant 4 heures ; dans le cas de l'acrylate de méthyle ce sont 60-80 °C et 7 heures et dans le cas du styrène ce sont 70-85 °C et 8 heures.

Le copolymère obtenu est séparé de la solution mère, lavé à l'eau chaude et séché. Les copolymères de vinylpyridine ou de mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène, ou de NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide doivent subir, avant d'être lavés à l'eau chaude, un lavage à l'acétone. L'opération de lavage s'effectue à l'aide de filtres en acier inoxydable et l'opération de séchage s'effectue dans des séchoirs discontinus à une température ne dépassant pas 80 °C.

Il est possible de modifier le procédé. Le divinyle-sulfure est introduit dans le mélange réactionnel en proportion

de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle. La polymérisation s'effectue en présence du di-nitrile d'acide azoisobutyrique de la manière décrite ci-dessus, après quoi le copolymère obtenu est imprégné par 2-3 parties en poids d'un mélange de divinyle-sulfure et d'acrylate de méthyle puis en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de méthylacrylate et réparti dans le milieu émulsifiant ; il est alors chauffé à une température de 60-80 °C pendant 7 heures pour être, ensuite, traité dans une quantité de 5 à 10 parties en poids d'une solution à 20-25 % d'alcali.

Lorsque le divinyle-sulfure est introduit dans le mélange réactionnel en proportion de 0,046-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique, celui-ci étant le styrène, la polymérisation s'effectue de la manière décrite ci-dessus mais le copolymère obtenu est traité dans une quantité de 8 à 20 parties en poids d'éther monochlorodiméthyle, en présence d'un catalyseur de Friedel-Crafts, à une température de 35-45 °C pendant 4 à 8 h. Ensuite, le copolymère est soumis à un traitement de 3 à 6 heures par une quantité de 2 à 6 parties en poids d'un mélange de diméthylformamide et d'une solution à 20 % d'alcali, dans le rapport de 1 à 3, à une température de 60-70 °C. Le copolymère, produit de copolymérisation du divinyle-sulfure et du styrène, peut être traité dans une quantité de 10 à 15 parties en poids d'acide sulfurique à 98 % à une température de 80-100 °C pendant 4 à 6 h.

Le divinyle-sulfure peut être introduit dans le mélange réactionnel en proportion de 0,11-0,60 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de monomère vinylique. On utilise alors, en tant que monomère vinylique, l'acrylonitrile. Le processus de copolymérisation s'effectue de la manière décrite plus haut. Ensuite, le copolymère obtenu est traité dans une quantité de 4 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali à 115-120 °C pendant 8 à 10 h. Ou bien, on soumet ledit

copolymère à un traitement de 16 à 20 heures dans une quantité de 3 à 6 parties en poids d'éthylènediamine ou d'hydroxylamine à une température de 110-120 °C.

Un autre mode de mise en oeuvre du procédé s'effectue
5 de la manière suivante, La polymérisation se déroule dans les conditions décrites précédemment. En l'occurrence, le divinyle-sulfure est introduit dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,124 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle. Le copolymère obtenu est ensuite traité
10 par une quantité de 4 à 10 parties en poids de solution aqueuse à 20-25 % d'alcali à une température de 100-110 °C pendant 4 à 8 heures. Lorsque le divinyle-sulfure est introduit dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle, le copolymère obtenu peut être traité dans une quantité de 5 à 15 parties en poids d'une solution aqueuse à 15-20 % d'amine aliphatische à une température de 80-100 °C pendant 12 à 16 heures.

En tant qu'amine aliphatique, on peut utiliser des composés tels que la diméthylamine, la diéthylamine, l'éthylène-
20 diamine, l'hexaméthylènediamine, la monométhyléthanolamine et la diéthanolamine. Le copolymère obtenu peut être traité par une quantité de 5 à 20 parties en poids d'amine aliphatique à une température de 100-130 °C pendant 5 à 15 heures avec un traitement ultérieur dans une quantité de 3 à 4 parties en
25 poids d'une solution aqueuse à 16-20 % de sel sodique d'acide monochloracétique à une température de 70-80 °C pendant 3 à 4 heures.

Les sorbants obtenus sont ensuite soumis à un examen en vue de déterminer leur résistance mécanique, leur stabilité
30 osmotique, leur capacité de sorption et leur volume spécifique.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention.

EXEMPLE 1

Afin d'obtenir un mélange réactionnel, on mélange 105g
35 de vinylpyridine et 10,32 g de divinyle-sulfure additionnés de

1,6 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation dans 440 ml d'un milieu émulsifiant qui est en l'occurrence une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson
5 d'amidon dans de l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel, chauffé jusqu'à la température de 80 °C, est maintenu à cette température pendant 24 heures, puis chauffé jusqu'à la température de 90 °C, il est encore maintenu à cette température pendant 10 heures. Le processus
10 de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous la forme de granules transparents.

Les granules de copolymère séparés de la solution mère
15 sont lavés avec de l'acétone et de l'eau, et sont séchés, ensuite, à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

Les propriétés du sorbant sont données au tableau 1.

EXEMPLE 2

20 Afin d'obtenir un mélange réactionnel, on mélange 105g de vinylpyridine et 11,18 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,8 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation dans 600 ml d'un milieu émulsifiant, qui est en l'occurrence une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon.
25 Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans de l'eau selon la technique connue.

Le mélange de réaction chauffé jusqu'à la température de 80° est maintenu à cette température pendant 24 heures puis chauffé jusqu'à la température de 90°, il est encore maintenu à cette température pendant 10 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.
30

35 Les granules du copolymère sont séparés de la solution

13

mère, lavés avec de l'acétone et avec de l'eau, puis séchés à une température ne dépassant pas 80°.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

Les propriétés du sorbant sont données au tableau 1.

5 EXEMPLE 3

Afin d'obtenir un mélange réactionnel on mélange, 105g de vinylpyridine et 12,04 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,8 g de dinitrile et d'acide azoisobutylique en tant qu'initiateur de polymérisation dans 500 ml de milieu émulsifiant, 10 qui est en l'occurrence une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans de l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à la température de 80° et maintenu à cette température pendant 24 heures ; 15 ensuite, il est chauffé jusqu'à la température de 90 °C et est encore maintenu à cette température pendant 10 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère séparés de la solution mère sont lavés avec de l'acétone et avec de l'eau, et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

25 Les propriétés du sorbant sont données au tableau 1.

TABLEAU 1

	Propriétés	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
30	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g	5,2	5,0	4,6
35	Capacité de sorption envers les métaux platinifères dans des solutions contenant $1,5 \cdot 10^{-6}$ g/l de métaux platinifères, mg/g	30	40,5	46,2

TABLEAU 1 (suite)

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 1</u>	<u>Exemple 2</u>	<u>Exemple 3</u>
Résistance mécanique, %	98,0	99,0	99,7
Stabilité osmotique, %	98,5	99,7	99,8

5 EXEMPLE 4

105 g de vinylpyridine, 3,96 g de divinyle-sulfure, 2,6 g de divinylbenzène et 40 g d'isooctane additionnés de 1,8 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 800 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans de l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 80 °C est maintenu à cette température pendant 24 heures, puis chauffé jusqu'à la température de 90 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 10 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère séparés de la solution mère sont lavés avec de l'acétone et avec de l'eau, et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

25 Le rendement en copolymère est de 85 %. Les caractéristiques des propriétés du sorbant sont données au tableau 2.

EXEMPLE 5

Afin d'obtenir un mélange réactionnel on mélange 105,0 g de vinylpyridine, 6,88 g de divinyle-sulfure, 50 g d'isooctane et 10,0 g de divinylbenzène additionnés de 1,8 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation dans 800 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans

l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 80 °C est maintenu à cette température pendant 24 heures, puis chauffé jusqu'à la température de 90 °C à laquelle il

5 est encore maintenu pendant 10 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

10 Les granules du copolymère séparés de la solution mère sont lavés avec de l'acétone et avec de l'eau et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

15 Les caractéristiques des propriétés du sorbant sont données au tableau 2.

EXAMPLE 6

Afin d'obtenir un mélange réactionnel, on mélange 105,0g de vinylpyridine, 9,46 g de divinyle-sulfure, 50 g d'isooctane et 19,5 g de divinylbenzène additionnés de 1,8 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation dans 800 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue.

25 Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 80 °C est maintenu à cette température pendant 24 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 90 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 10 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère séparés de la solution mère sont lavés avec de l'acétone et avec de l'eau, et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

16

Le rendement en copolymère est de 85 %.

Les caractéristiques des propriétés du sorbant sont données au tableau 2.

TABLEAU 2

5	Propriétés	<u>Exemple 4</u>	<u>Exemple 5</u>	<u>Exemple 6</u>
Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g		4,2	3,8	3,1
10 Capacité de sorption envers les métaux platinifères dans des solutions contenant $1,5 \cdot 10^{-6}$ g/l de métaux platinifères, mg/g	40,3	34,5	30,2	
Résistance mécanique, %	99,0	98,5	98,0	
Stabilité osmotique, %	99,5	98,0	98,5	

15 EXEMPLE 7

52,0 g d'acrylonitrile et 9,46 g de divinyle-sulfure additionnés de 2,5 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 500 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 50 °C est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 70 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 2 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère sont lavés avec de l'eau et sont séchés ensuite à une tempéra-

ture ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 3.

5 EXEMPLE 8

52,0 g d'acrylonitrile et 25,80 g de divinyle-sulfure additionnés de 4,6 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 600 ml d'un milieu émulsifiant qui est en l'occurrence une solution aqueuse à 1,8 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 50 °C est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 70 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 2 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 85 %.

25 Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 3.

EXEMPLE 9

52,0 g d'acrylonitrile et 51,6 g de divinyle-sulfure additionnés de 4,6 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 500 ml d'un milieu émulsifiant qui est en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,8 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue.

35 Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température

de 50 °C est maintenu à cette température pendant 2 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 70 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 2 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures 5 muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et sont séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C. 10

Le rendement en copolymère est de 85 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 3.

TABLEAU 3

15

	Propriétés	Exemple 7	Exemple 8	Exemple 9
20	Capacité de sorption envers le cuivre dans des solutions acétiques de bromure cuivreux, contenant 0,5 g/l de cuivre,			
	mg/g	80,7	97,5	114,1
	Résistance mécanique, %	97,0	97,2	97,5
	Stabilité osmotique, %	97,1	97,5	98,0

25 EXEMPLE 10

86,00 g d'acrylate de méthyle et 1,22 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,5 g de dinitrile d'acide azoisobutylique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 400 ml d'un milieu émulsifiant qui est en l'occurrence 30 une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue.

Le mélange réactionnel susmentionné chauffé jusqu'à la

température de 60 °C est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 80 °C à laquelle il est encore maintenu pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 95 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 4.

EXEMPLE 11

Dans un réacteur d'une capacité de 600 l on charge, en mélangeant 300 l d'une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, 86,00 kg d'acrylate de méthyle, 9,41 kg de divinyle-sulfure et 1,5 kg de dinitrile d'acide azoisobutyrique, cela afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 80 °C, à laquelle il est encore maintenu pendant 4 heures. Au cours du processus de copolymérisation on effectue le malaxage des ingrédients précités. Le processus de copolymérisation étant terminé, le mélange de réaction est refroidi jusqu'à la température de 30 °C et versé ensuite dans un filtre fonctionnant sous pression. La solution mère est filtrée avec de l'azote sous une pression de 1 bar, le copolymère ainsi obtenu étant lavé avec de l'eau. Ce copolymère, évacué du filtre, est séché dans un séchoir à une température ne dépassant pas 85 °C. Ainsi, on obtient 93 kg de copolymère sec.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 4.

EXEMPLE 12

86,00 g d'acrylate de méthyle et 10,66 g de divinyle-

sulfure additionnés de 1,3 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 600 ml d'un milieu émulsifiant qui est en l'occurrence une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 80 °C, à laquelle il est encore maintenu pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 97 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 4.

20

TABLEAU 4

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 10</u>	<u>Exemple 11</u>	<u>Exemple 12</u>	<u>Procédé connu</u>
Capacité de sorption envers le cuivre dans des solutions acétoniques de bromure cuivreux contenant 0,5 g/l de cuivre, mg/g	75,4	79,2	81,3	50,0
Résistance mécanique, %	99,5	99,3	99,0	29,0
Stabilité osmotique, %	99,8	99,7	99,6	35,5

EXEMPLE 13

104 g de styrène et 9,41 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,6 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant

35

qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 500 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson 5 d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 70 °C est maintenu à cette température pendant 4 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 85°C à laquelle il est maintenu encore à cette température pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est 10 effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température 15 ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 90 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 5.

EXEMPLE 14

20 104,00 g de styrène et 8,07 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,7 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 500 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 70 °C est maintenu à cette température pendant 4 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 85 °C à laquelle il est maintenu 25 encore pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, 30 sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température

ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 89,0 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 5.

5 EXEMPLE 15

104 g de styrène et 4,03 g de divinyle-sulfure additionnés de 1,5 g de dinitrile d'acide azoisobutylique en tant qu'initiateur de polymérisation sont mélangés dans 600 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel.

Le milieu émulsifiant est préparé au préalable par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 70 °C est maintenu à cette température pendant 4 heures, puis est chauffé jusqu'à 15 la température de 85 °C à laquelle il est maintenu encore pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Le copolymère ainsi obtenu se présente sous forme de granules transparents.

20 Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 90 %.

25 Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 5.

TABLEAU 5

Propriétés	Exemple 13	Exemple 14	Exemple 15
Capacité de sorption envers le cuivre dans des solutions acétoniques de bromure cuivreux contenant 0,5 g/l de cuivre, mg/g	90,3	75,6	61,5
Résistance mécanique, %	99,0	99,5	99,0
Stabilité osmotique, %	99,6	99,5	99,5

EXEMPLE 16

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont imprégnés par un mélange contenant 3,63 g de divinyle-sulfure, 296,27 g d'acrylate de méthyle et 4,5 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique. Le copolymère ainsi traité est mélangé dans 1 200 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Ensuite, le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est 5 maintenu à cette température pendant 3 heures, puis le mélange en question est chauffé jusqu'à la température de 80 °C et est maintenu encore à cette température pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Les granules du copolymère, séparés de la solution mère, 15 sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 98 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont 20 données au tableau 6.

EXEMPLE 17

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 11, sont imprégnés par un mélange contenant 20,16 g de divinyle-sulfure, 279,84 g d'acrylate de méthyle et 4,5 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique. Le copolymère ainsi traité est mélangé dans 600 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Ensuite, le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C 25 est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis le mélange en question est chauffé jusqu'à la température de 80 °C, et maintenu encore à cette température pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Les granules du copolymère sont lavés avec de l'eau et 30

séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 98 %.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 6.

5 EXEMPLE 18

Dans un réacteur d'une capacité de 600 l on charge 50 kg du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 11 ainsi que 89,06 kg d'acrylate de méthyle, 10,94 kg de divinylsulfure et 1,5 kg de dinitrile d'acide azoisobutyrique.

Cette masse est maintenue sous agitation pendant 0,5 heure. Ensuite, dans le réacteur, on charge 350 l d'une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis est chauffé jusqu'à la température de 80 °C à laquelle il est maintenu encore pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué sous malaxage ininterrompu. Le processus de copolymérisation étant terminé, la masse est refroidie jusqu'à la température de 30 °C et, ensuite, versée dans un filtre fonctionnant sous pression. La solution mère est filtrée au moyen d'azote sous une pression de 1 bar, le copolymère étant lavé avec de l'eau. Ce copolymère, déchargé du filtre, est séché dans un séchoir à une température ne dépassant pas 85 °C. Ainsi, on obtient 147 kg de copolymère sec.

Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données au tableau 6.

EXAMPLE 19

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 11, sont imprégnés par un mélange contenant 28,23 g de divinyle-sulfure, 271,77 g d'acrylate de méthyle et 4,5 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique. Le copolymère ainsi traité est mélangé dans 1 100 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon. Ensuite,

te, le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est maintenu à cette température pendant 3 heures, puis le mélange en question est chauffé jusqu'à la température de 80 °C et maintenu encore à cette température pendant 4 heures.

- 5 Le processus de copolymérisation est effectué dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux. Les granules du copolymère sont lavés avec de l'eau et séchés ensuite à une température ne dépassant pas 80 °C.

Le rendement en copolymère est de 98 %.

- 10 Les caractéristiques des propriétés du copolymère sont données dans le tableau 6.

TABLEAU 6

	Propriétés	Exemple 16	Exemple 17	Exemple 18	Exemple 19
15	Capacité de sorption envers le cuivre dans des solutions acétoniques de bro- mure cuivreux conte-				
20	nant 0,5 g/l de cuivre, mg/g	50,1	62,3	80,1	79,5
	Résistance mécanique, %	98,0	95,9	98,5	96,0
	Stabilité osmotique	98,5	97,0	99,5	96,5
25					

EXEMPLE 20

358,0 g de NN' -pp' - diphenylmethane-bis-maleimide, 1,3 g de divinyle-sulfure, 5,4 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation et 1 200 ml de benzène sont mélangés dans 6 000 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 60 °C est maintenu à cette température pendant

6 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans un réacteur d'une capacité de 10 l et qui est muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur. Le copolymère, séparé de la solution mère, est lavé avec de l'acétone et de l'eau et ensuite séché.

Le rendement en copolymère est de 96 %.

Les caractéristiques des propriétés du sorbant sont données au tableau 7.

EXEMPLE 21

10 358,0 g de NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide, 120,4 g de divinyle-sulfure, 8,8 g de dinitrile d'acide azoisobutyrique en tant qu'initiateur de polymérisation et 1 200 ml de benzène sont mélangés dans 600 ml d'un milieu émulsifiant qui est, en l'occurrence, une solution aqueuse à 1,5 % d'amidon, afin d'obtenir un mélange réactionnel. Le milieu émulsifiant est préparé par cuisson d'amidon dans l'eau selon la technique connue. Le mélange réactionnel chauffé jusqu'à la température de 70 °C est maintenu à cette température pendant 4 heures. Le processus de copolymérisation est effectué dans 15 un réacteur d'une capacité de 10 l, qui est équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur. Le copolymère obtenu, séparé de la solution mère, est lavé avec de l'acétone et de l'eau et ensuite séché.

Le rendement en copolymère est de 97 %.

25 Les caractéristiques des propriétés du sorbant sont données au tableau 7.

TABLEAU 7

Propriétés	Exemple 20	Exemple 21
Perte en poids à 300 °C, %	5,5	5,0
30 Degré d'épuration des ions cuivre d'une solution de bromure cuivreux, dans l'alcool n-octylique, contenant 0,13 g/l de cuivre, dans un rap-		

27
TABLEAU 7 (suite)

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 20</u>	<u>Exemple 21</u>
port "sorbant-solution" de		
1:80, %	80,0	82,0
Température de la solution		
5 à épurer, °C	220	220

EXAMPLE 22

100 g du copolymère sec de styrène et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 15, sont traités par 800 g d'éther monochlorodiméthylique additionnés de 30 g de chlorure de zinc, pendant 8 heures à la température de 45 °C et, une fois séparés de la solution mère, ils sont lavés avec du méthylal. La teneur en chlore, dans le copolymère, est de 22,6 %. Ensuite, ce copolymère est traité par 200 ml d'une solution aqueuse à 20 % de triméthylamine pendant 4 heures à une température de 35 °C. Les granules de la résine anionique très basique ainsi obtenue sont séparés de la solution mère puis lavés avec une solution à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. La résine anionique est utilisée pour la clarification d'une solution de lipase de champignon afin d'obtenir une préparation cristallisée parfaitement raffinée. L'activité du ferment raffiné est 5,5 fois supérieure à celle du ferment de base. Le rendement en ferment raffiné est de 97,5 %.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 8.

EXAMPLE 23

100 g du copolymère sec de styrène et de divinyle-sulfure sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 15, sont traités par 2 000 g d'éther monochlorodiméthylique additionnés de 60 g de chlorure de zinc pendant 8 heures à la température de 35 °C et, une fois séparés de la solution mère, ils sont lavés avec du méthylal. La teneur en chlore, dans le copolymère, est de 21,2 %. Ensuite, ce copolymère est traité par 200 ml d'une solution aqueuse à 20 % de triméthylamine pendant 6 heu-

res à une température de 45 °C. Les granules de résine anionique très basique ainsi obtenus sont séparés de la solution mère puis lavés avec une solution à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. La résine anionique est 5 utilisée pour la clarification d'une solution de culture de lipase de champignon afin d'obtenir une préparation cristallisée parfaitement raffinée. L'activité du ferment raffiné est 5 fois supérieure à celle du ferment de base. Le rendement en ferment raffiné est de 97,0 %.

10 Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 8.

TABLEAU 8

	Propriétés	Exemple 22	Exemple 23
15	Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl, cm ³ /g	48,5	51,3
	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl mg-Eq/g	5,0	5,4
	Teneur en azote, %	5,2	5,6
	Stabilité osmotique, %	98	97

20 EXEMPLE 24

100 g du copolymère sec de styrène et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 14, sont traités par 2 000 g d'éther monochlorodiméthylène additionnés de 40 g d'oxyde ferrique en tant que catalyseur, pendant 4 heures à la température de 45 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'acétone. La teneur en chlore dans le copolymère est de 21,5 %. Ensuite, le copolymère est traité par un mélange contenant 300 g de diméthylformamide et 600 g d'une solution aqueuse à 20 % d'alcali pendant 6 heures à une température de 60 °C. Les granules de la résine anionique faiblement basique sont séparés de la solution mère puis, lavés avec une solution aqueuse à 5 %

d'acide chlorhydrique et avec de l'eau. La résine anionique possède une capacité sélective envers l'or et l'argent dans les solutions de cyanures.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 9.

EXEMPLE 25

100 g du copolymère sec de styrène et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 13 sont traités par 800 g d'éther monochlorodiméthylique additionnés de 20 g d'oxyde ferrique en tant que catalyseur, pendant 6 heures à la température de 35 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'acétone. La teneur en chlore dans le copolymère est de 21,3 %. Ensuite, le copolymère est traité par un mélange contenant 100 g de diméthylformamide et 300 g d'une solution aqueuse à 20 % d'alcali pendant 3 heures à une température de 70 °C. Les granules de résine anionique faiblement basique ainsi obtenus sont séparés de la solution mère puis lavés avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. La résine anionique possède une capacité sélective envers l'or et l'argent dans les solutions de cyanures.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 9.

25

TABLEAU 9

Propriétés	<u>Exemple 24</u>	<u>Exemple 25</u>
Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl, cm ³ /g	3,0	2,9
Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g	3,9	4,1
Teneur en azote, %	4,8	5,0
Stabilité osmotique, %	96	96,5
Résistance mécanique, %	95	95,5

TABLEAU 9 (suite)

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 24</u>	<u>Exemple 25</u>
Capacité de sorption à partir de solutions technologiques		
5 contenant 16,35 mg/l d'or et 43,0 mg/l d'argent, mg/g		
envers l'or	34,2	35,6
envers l'argent	21,2	22,7

EXEMPLE 26

10 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10 sont traités par 400 g d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium pendant 8 heures à la température de 100 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé 15 avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique est utilisée pour la sorption de la streptomycine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 10.

EXEMPLE 27

20 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10 sont traités par 800 g d'une solution aqueuse à 25 % d'hydroxyde de sodium pendant 6 heures à la température de 105 °C, 25 le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique est utilisée pour la sorption de la streptomycine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 10.

EXEMPLE 28

30 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont traités par 600 g d'une solution aqueuse à 22 % d'hy-

droxyde de sodium pendant 4 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique

5 est utilisée pour la sorption de la streptomycine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 10.

TABLEAU 10

	Propriétés	Exemple 26	Exemple 27	Exemple 28
10	Volume spécifique dans l'eau sous forme Na cm ³ /g	30,5	28,3	29,6
15	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de NaOH, mg-Eq/g	12,5	11,9	12,1
	Stabilité osmotique, %	99,8	99,9	99,8
	Résistance mécanique, %	99,5	99,7	99,6
20	Capacité d'échange envers la streptomycine, mg/Eq/g	7,45	7,31	7,41

EXEMPLE 29

Dans un réacteur d'une capacité de 800 l on charge 25 100 kg du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 11 et 500 kg d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium. Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à la température de 105 °C et, ensuite, maintenu à cette température pendant 7 30 heures. Au cours de ce processus on effectue le malaxage des ingrédients ci-dessus décrits. Le processus étant terminé, la masse obtenue est refroidie jusqu'à la température de 30 °C et, ensuite, versée dans un filtre fonctionnant sous pression. La solution mère est filtrée au moyen d'azote sous une pression de 1 bar, la résine cationique étant lavée avec de l'eau 35 jusqu'à réaction neutre.

Ainsi, on obtient 350 kg d'une résine cationique commercialisable. La résine cationique est utilisée pour extraire le cuivre à partir de solutions ammoniques carbonatées et de solutions sulfuriques.

5 Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 11.

EXAMPLE 30

10 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 12, sont traités par 800 g d'une solution aqueuse à 25 % d'hydroxyde de sodium pendant 6 heures à une température de 100 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient 15 ainsi une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique est utilisée pour extraire le cuivre à partir de solutions ammoniques carbonatées et de solutions sulfuriques.

20 Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 11.

EXAMPLE 31

25 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 11, sont traités par 600 g d'une solution aqueuse à 22 % d'hydroxyde de sodium pendant 7 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient 30 ainsi une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique est utilisée pour extraire le cuivre à partir de solutions ammoniques carbonatées et de solutions sulfuriques.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 11.

33
TABLEAU 11

	Propriétés	Exemple	Exemple	Exemple	Procédé
		29	30	31	connu
	Volume spécifique dans l'eau				
5	sous forme Na cm ³ /g	3,5	3,8	3,7	4,5
	Capacité d'échange envers				
	une solution 0,1 N de				
	NaOH, mg-Eq/g	12,1	11,9	12,0	9,7
	Capacité d'échange envers				
10	le cuivre de solutions am- moniques carbonatées conte- nant 5,0 g/l de cuivre, 10 g/l de CO ₂ et 20 g/l				
	d'ammoniac g/l	67,0	66,9	66,8	45,0
15	Capacité d'échange envers				
	le cuivre de solutions sul- furiques contenant 2,5 g/l				
	de cuivre et 50 g/l de sul- fate de sodium g/l	68,1	67,9	68,0	44,7
20	Stabilité osmotique, %	100,0	100,0	100,0	31,5
	Résistance mécanique, %	99,5	99,6	99,5	25,6
	Capacité de sorption envers				
	le cuivre de solutions de				
	bromure cuivreux dans l'acé-				
25	tonitrile contenant 1,54 g/l				
	de cuivre mg-g	140,1	135,9	137,8	86,9

EXEMPLE 32

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont traités par 2 000 g d'une solution aqueuse à 15 % d'hexaméthylène-diamine pendant 10 heures à la température de 90 °C, ce copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. Cette résine cationique

est utilisée pour l'extraction sélective de lysine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 12.

EXEMPLE 33

5 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont traités par 500 g d'une solution aqueuse à 20 % d'hexaméthylènediamine pendant 12 heures à la température de 100 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. La résine cationique est utilisée pour l'extraction sélective de lysine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 12.

15

TABLEAU 12

	<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 32</u>	<u>Exemple 33</u>
	Volume spécifique dans l'eau sous forme Na cm ³ /g	15,2	16,1
20	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de NaOH, mg-Eq/g	8,2	8,4
	Capacité de sorption envers la lysine, g/g	0,9	0,9
	Stabilité osmotique, %	99,5	99,6
	Résistance mécanique, %	99,7	99,5

25

EXEMPLE 34

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10 sont traités par 1500 g de solution aqueuse à 15 % de diéthanolamine pendant 12 heures à la température de 90 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. La résine cationique est

utilisée pour l'extraction sélective de lysine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 13.

EXEMPLE 35

- 5 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont traités par 500 g d'une solution aqueuse à 20 % de diméthylamine pendant 12 heures à la température de 80 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution neutre et
 10 lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique. La résine cationique est utilisée pour l'extraction sélective de lysine.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 13.

15

TABLEAU 13

	Propriétés	Exemple 34	Exemple 35	Procédé connu
	Volume spécifique dans l'eau sous forme Na, cm ³ /g	18,5	17,7	3,7
20	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de NaOH, mg-Eq/g	10,1	9,8	5,7
	Capacité de sorption envers la lysine, g/g	1,0	0,95	0,48
25	Stabilité osmotique, %	99,5	99,6	36,3
	Résistance mécanique, %	99,2	99,4	28,9

EXEMPLE 36

- 30 100 g du copolymère de styrène et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 14 sont traités par 1 000 g d'acide sulfurique pendant 4 heures à la température de 100 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. On obtient, ainsi, un sulfocationite.

La résine cationique, ainsi obtenue, est utilisée pour l'extraction de cellules de levure à partir de solutions.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 14.

5 EXEMPLE 37

100 g du copolymère de styrène et de divinyle-sulfure sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 13, sont traités par 1 500 g d'acide sulfurique pendant 6 heures à la température de 80 °C, le copolymère étant ensuite séparé de 10 la solution mère et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. On obtient, ainsi, un sulfocationite.

La résine cationique ainsi obtenue est utilisée pour l'extraction de cellules de levure à partir de solutions.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 14.

TABLEAU 14

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 36</u>	<u>Exemple 37</u>
Volume spécifique dans l'eau sous forme H, cm ³ /g	25,5	28,3
20 Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de Na OH, mg/Eq/g	5,5	5,4
Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de CaCl ₂ , mg-Eq/g	4,8	4,7
25 Capacité de sorption envers les cellules de levure de solutions de culture, mg/g	47,3	46,8

EXEMPLE 38

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 12, sont traités par 300 g d'éthylènediamine anhydre pendant 10 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine anionique faible-

ment basique.

Cette résine anionique est utilisée pour l'extraction du molybdène à partir de solutions azotiques.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 15.

EXEMPLE 39

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont traités par 350 g d'éthylènediamine anhydre pendant 15 heures à la température de 100 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre à la phénolphtaléine. On obtient ainsi une résine anionique faiblement basique.

La résine anionique ainsi obtenue est utilisée pour 15 l'extraction du molybdène à partir de solutions azotiques,

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 15.

EXEMPLE 40

Dans un réacteur d'une capacité de 800 l on charge 20 100 kg du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure obtenu suivant l'exemple 11, et 400 kg d'éthylènediamine anhydre. La masse réactionnelle est chauffée jusqu'à la température de 105 °C puis maintenue à cette température pendant 13 heures. Lors du processus en question, on effectue le 25 malaxage des ingrédients susmentionnés. Le processus étant terminé, la masse est refroidie jusqu'à la température de 30°C et versée ensuite dans un filtre fonctionnant sous pression. La solution mère est filtrée au moyen d'azote sous une pression de 1 bar, la résine anionique obtenue étant lavée avec 30 une solution à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient 450 kg de résine anionique faiblement basique.

La résine anionique est utilisée pour l'extraction du molybdène à partir de solutions azotiques.

35 Les caractéristiques des propriétés de la résine anion-

que sont données au tableau 15.

EXEMPLE 41

100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 5 10, sont traités par 400 g d'éthylènediamine anhydre pendant 13 heures à la température de 105 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

10 La résine anionique ainsi obtenue est utilisée pour l'extraction du molybdène à partir de solutions azotiques.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 15.

TABLEAU 15

15

	Propriétés	Exemple 38	Exemple 39	Exemple 40	Exemple 41	Procédé connu
	Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl cm ³ /g	4,6	7,4	4,4	8,0	3,6
20	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg/Eq/g	6,3	6,0	6,2	5,9	4,9
	Teneur en azote, %	14,1	13,8	14,0	13,7	10,5
	Capacité d'échange envers le molybdène d'une solution azotique contenant 2 g/l de molybdène, 100 g/l de NH ₄ Cl, 50 g/l de NaCl et 40 g/l de NO ₃ , mg/g	540,1	529,3	531,8	519,4	320,9
30	Stabilité osmotique, %	96,1	95,2	96,0	95,5	37,9
	Résistance mécanique, %	96,0	95,0	95,7	95,0	35,0

EXEMPLE 42

- 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 10, sont imprégnés par 350 g de diméthylformamide et traités 5 par 450 g de diéthanolamine anhydre pendant 10 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine anionique faiblement basique.
- 10 Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 16.

EXEMPLE 43

- 100 g du copolymère d'acrylate de méthyle et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 15 sont imprégnés par 260 g de diméthylformamide et traités par 350 g de diéthanolamine anhydre pendant 5 heures à la température de 130 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, 20 on obtient une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 16.

TABLEAU 16

25	Propriétés	Exemple 42		Exemple 43	Procédé connu
	Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl, cm ³ /g	26,8	25,4	30,5	
	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g	7,0	7,2	5,9	
30	Stabilité osmotique, %	98,5	98,9	30,5	
	Résistance mécanique, %	99,3	99,6	25,7	

EXEMPLE 44

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sul-

fure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 7, sont traités par 800 g d'une solution à 20 % d'hydroxyde de sodium pendant 8 heures à la température de 120 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec 5 de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine cationique carboxylique.

La résine cationique est utilisée pour l'extraction du cadmium à partir de solutions ammoniques carbonatées.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 17.

EXEMPLE 45

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 8 sont traités par 400 g d'une solution aqueuse à 22 % d'hydroxyde 15 de sodium pendant 9 heures à la température de 117 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi une résine cationique carboxylique.

La résine cationique ainsi obtenue est utilisée pour 20 l'extraction du cadmium à partir de solutions ammoniques carbonatées.

Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique sont données au tableau 17.

EXEMPLE 46

25 100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure obtenu suivant l'exemple 9, est traité par 1 000 g d'une solution aqueuse à 25 % d'hydroxyde de sodium pendant 10 heures à la température de 115 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec de l'eau jusqu'à réaction 30 neutre. Ainsi, on obtient une résine cationique carboxylique.

La résine cationique ainsi obtenue est utilisée pour l'extraction du cadmium à partir de solutions ammoniques carbonatées.

35 Les caractéristiques des propriétés de la résine cationique

nique sont données au tableau 17.

TABLEAU 17

	<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 44</u>	<u>Exemple 45</u>	<u>Exemple 46</u>
	Volume spécifique dans l'eau			
5	sous forme Na, cm ³ /g	5,0	5,2	4,9
	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de NaOH, mg-Eq/g	8,8	8,9	8,5
	Capacité d'échange envers le cadmium de solutions ammoniques car-			
10	bonatées contenant 5 g/l de cadmium, 20 g/l d'ammoniac et			
	10 g/l de CO ₂ , mg/l	83,1	83,6	81,2
	Stabilité osmotique, %	97,1	97,5	98,0

15 EXEMPLE 47

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure obtenu suivant l'exemple 7 sont traités par 600 g d'hydroxylamine pendant 20 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 18.

25 EXEMPLE 48

100 g de copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 8 sont traités par 500 g d'hydroxylamine pendant 18 heures à la température de 115 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 18.

EXEMPLE 49

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 9 sont traités par 400 g d'hydroxylamine pendant 16 heures à la température de 120 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 18.

TABLEAU 18

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 47</u>	<u>Exemple 48</u>	<u>Exemple 49</u>
Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl, cm ³ /g	2,0	2,1	2,0
Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g	4,9	4,8	4,8
Stabilité osmotique, %	96,1	96,0	96,3

EXEMPLE 50

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 7 sont traités par 300 g d'éthylènediamine pendant 20 heures à la température de 120 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 19.

EXEMPLE 51

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 8 sont traités par 600 g d'éthylènediamine pendant 16 heures à la température de 115 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution à 5 % d'acide chlo-

rhydrique jusqu'à réaction neutre. On obtient, ainsi, une résine anionique faiblement basique.

Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 19.

5 EXEMPLE 52

100 g du copolymère d'acrylonitrile et de divinyle-sulfure, sous forme de granules, obtenu suivant l'exemple 9 sont traités par 500 g d'éthylènediamine pendant 18 heures à la température de 110 °C, le copolymère étant ensuite séparé de la solution mère et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient une résine anionique faiblement basique.

15 Les caractéristiques des propriétés de la résine anionique sont données au tableau 19.

TABLEAU 19

	<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 50</u>	<u>Exemple 51</u>	<u>Exemple 52</u>
	Volume spécifique dans l'eau sous forme Cl, cm ³ /g	2,4	2,3	2,2
20	Capacité d'échange envers une solution 0,1 N de HCl, mg-Eq/g	5,4	5,1	5,2
	Stabilité osmotique, %	97,1	96,9	96,5

EXEMPLE 53

25 100 g de la résine anionique faiblement basique obtenue suivant l'exemple 39 sont traités par un mélange constitué de 60,8 g de sel sodique de l'acide monochloracétique, 20 g de carbonate de sodium et 320 g d'eau pendant 4 heures à la température de 80 °C, la résine anionique étant ensuite séparée de la solution mère et lavée avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi un amphotolyte. L'amphotolyte ainsi obtenu est utilisé pour l'extraction du nickel à partir de solutions

sulfuriques.

Les caractéristiques des propriétés de l'ampholyte sont données au tableau 20.

EXEMPLE 54

- 5 100 g de la résine anionique faiblement basique, sous forme de granules, obtenue suivant l'exemple 40 sont traités par un mélange constitué de 90 g de sel sodique de l'acide de l'acide monochloracétique, 2,5 g de carbonate de sodium et 470 g d'eau pendant 3,5 heures à la température de 75 °C,
- 10 la résine anionique étant ensuite séparée de la solution mère et lavée avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de l'eau jusqu'à réaction neutre. On obtient ainsi un ampholyte. L'ampholyte ainsi obtenu est utilisé pour l'extraction du nickel à partir de solutions sulfuriques.
- 15 Les caractéristiques des propriétés de l'ampholyte sont données au tableau 20.

EXEMPLE 55

- 100 g de la résine anionique faiblement basique, sous forme de granules, obtenue suivant l'exemple 41 sont traités
- 20 par un mélange constitué de 70 g de sel sodique de l'acide monochloracétique, 25 g de carbonate de sodium et 400 g d'eau pendant 3 heures à la température de 70 °C, la résine anionique étant ensuite séparée de la solution mère et lavée avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique et avec de
- 25 l'eau jusqu'à réaction neutre. Ainsi, on obtient un ampholyte. L'ampholyte ainsi obtenu est utilisé pour l'extraction du nickel à partir de solutions sulfuriques.

Les caractéristiques des propriétés de l'ampholyte sont données au tableau 20.

30

TABLEAU 20

Propriétés	Exemple 53	Exemple 54	Exemple 55
Volume spécifique dans l'eau, cm ³ /g	2,4	2,5	2,3

45
TABLEAU 20 (suite)

<u>Propriétés</u>	<u>Exemple 53</u>	<u>Exemple 54</u>	<u>Exemple 55</u>
Capacité d'échange total envers une solution 0,1N			
5 de HCl, mg-Eq/g	6,1	6,2	5,9
Capacité d'échange envers le nickel dans des solu- tions de sulfates contenant			
2,5 g/l de nickel, mg	320	325	315
10 Stabilité osmotique, %	98,0	97,1	97,5

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

1 - Procédé de préparation de sorbants soufrés par copolymérisation de monomères vinyliques avec le divinyle-sulfure, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en une proportion de 0,014 à 1,4 mole pour une mole, ou pour une fraction molaire, de monomère vinylique qui peut être notamment l'acrylonitrile, la vinylpyridine, l'acrylate de méthyle, le styrène, le NN'-pp'-diphénylméthane-bis-maléimide ou bien un mélange de vinylpyridine et de divinylbenzène présentant une proportion de 1 mole de vinylpyridine pour 0,02-0,15 mole de divinylbenzène.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,12-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de vinylpyridine à titre de monomère vinylique.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,12-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 fraction molaire d'un mélange constituant le monomère vinylique, de vinylpyridine et de divinylbenzène présentant une proportion de 1 mole de vinylpyridine pour 0,02-0,15 mole de divinylbenzène.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,016-0,14 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de styrène, à titre de monomère vinylique et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 8 à 20 parties en poids d'éther monochlorodiméthylique, puis par une quantité de 2 à 6 parties en poids d'un mélange de diméthylformamide et d'une solution à 20 % d'alcali dans le rapport, au sein du mélange, de 1 à 3.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,124 mole de divinyle-sulfure pour 1 mo-

le d'acrylate de méthyle, à titre de monomère vinylique et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 5 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle, à titre de monomère vinylique, et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 5 à 15 parties en poids d'une solution aqueuse à 15-20 % d'amine aliphatique.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, en tant qu'amine aliphatique, on utilise la diméthylamine, la diéthylamine, l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la monométhyléthanolamine ou la diéthanolamine.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle, à titre de monomère vinylique, et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 5 à 20 parties en poids d'amine aliphatique anhydre.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que, en tant qu'amine aliphatique anhydre, on utilise la diméthylamine, la diéthylamine, l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la monométhyléthanolamine, la diéthanolamine ou l'hydroxylamine.

10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,046-0,140 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole de styrène, à titre de monomère vinylique, et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 8 à 20 parties en poids d'éther monochlorodiméthylique puis, par une quantité de 10 à 20 parties en poids d'une solution aqueuse de triméthylamine.

11 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel

en proportion de 0,014-0,11 mole pour 1 mole d'acrylate de méthyle, à titre de monomère vinylique, et le copolymère obtenu est encore traité par un mélange de divinyle-sulfure et d'acrylate de méthyle pris en proportion de 0,014-0,11 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylate de méthyle puis soumis à une polymérisation dans un milieu émulsifiant, après quoi le copolymère est traité par une quantité de 5 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

12 - Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que, l'opération de traitement par l'amine aliphatique étant terminée, on procède à un traitement par une quantité de 2 à 6 parties en poids d'une solution aqueuse de sel sodique d'acide monochloracétique pour une partie en poids de copolymère.

13 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,11-0,60 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylonitrile, à titre de monomère vinylique, et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 4 à 10 parties en poids d'une solution aqueuse à 20-25 % d'alcali.

14 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit le divinyle-sulfure dans le mélange réactionnel en proportion de 0,11-0,60 mole de divinyle-sulfure pour 1 mole d'acrylonitrile, à titre de monomère vinylique et le copolymère obtenu est traité par une quantité de 3 à 6 parties en poids d'éthylènediamine ou d'hydroxylamine.