

P. 3.214 :

Case 19 40548

164394



164394

13 ENE. 1944

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York, Estados Unidos de América, por

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
"MATERIALES DE CATIONES ACTIVOS".

=====

Esta invención se refiere a la preparación de materiales de cationes activos, a saber, materiales que



164394

intercambian o extraen de otro modo los cationes de un medio líquido.

5 Un fin de este invento es la provisión de una resina virtualmente insoluble, que tiene una capacidad relativamente alta para la absorción de cationes.

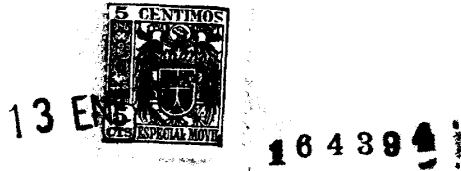
10 Se obtienen este y otros fines del invento re-sificando un sulfonato orgánico con sustitución de furilo por medio de la reacción con cuando menos un aldehido, y de preferencia con furfural o una mezcla de furfu-
15 ral y otro u otros aldehidos. Un método de preparar sulfonatos de este tipo consiste en condensar furfural con una substancia que contiene un grupo metilo activo o un grupo metileno activo, y convirtiendo el producto de condensación resultante en un sulfonato; por ejemplo, por reacción con un bisulfito. El nombre "sulfonato" usa-
do en esta memoria incluye sulfonato de hidrógeno (o ácido sulfónico) y sus sales de metal, amonio o amina.

20 Los siguientes ejemplos son ilustrativos del invento pero no lo limitan de ningún modo. Debe entenderse, a menos que se exprese otra cosa, que las proporciones son por peso y que la formalina es una solución acuosa que contiene formaldehído de 37 %; que el ácido clorhídrico es una solución acuosa que contiene 37 % HCl, y que el furfural es 95 % puro.

25 EJEMPLO 1

PREPARACION DE SULFONATO DE IOTASIO 1-ALPHA-
-FURILO-3-ACETATANO

136 partes acetona furfurilidénica



113 partes metabisulfito de potasio

150 partes de agua

5 Se ponen estas sustancias en el receptáculo de reacción provisto de agitador mecánico y de condensador de reflujo, y se calienta hasta que hierva. En unos 20 minutos se obtiene una solución homogénea, y se la tiene un reflujo por 6 horas. Se destila el solvente a presión reducida (v.gr., a 25 mm. de mercurio, presión absoluta), y queda un residuo sólido blanco que se lava con etanol y se filtra. Se suspende el sólido en etanol hirviente, y se añade lentamente agua hasta que se disuelve completamente el sólido. Se pone carbón vegetal clarificador a la solución caliente; se filtra la solución y se deja enfriar el filtrado de color mientras se depositan cristales blancos y sólidos. Se filtra este depósito cristalino, se le lava con etanol y se le seca. Se obtiene un rendimiento de 62 % del teórico. El producto tiene punto de fusión de como 212 a 213° C. y una muestra recristalizada da el análisis:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% S</u>
20 Cálculo para	37.49	3.51	12.50
el C_8H_9OSK	37.25	3.59	12.75
obtenido	37.26	3.65	12.61

PREPARACION DE RESINA

25 103 partes sulfonato de Potasio 1-Alpha-Furilo-3-ketobutano

100 partes de agua

77 partes de furfural



164894

24 partes de ácido clorhídrico

Se prepara una solución de sulfonato en el agua calentándose juntos y enfriando después a unos 25° C. A esta solución se añade el turrural y queda una solución color paja. Se pone el ácido clorhídrico, y la solución se pone primero roja, después violeta y finalmente negra. Se deja en reposo la solución por algunas horas hasta 12 horas, y se formará un gel negro como caucho. Se pica este gel en partículas pequeñas, se le extiende en bandejas y se le deja curar por 4 horas a unos 100° C. El producto es un sólido duro, muy negro, y parece carbón. Es muy resistente al calor y se carboniza muy lentamente cuando se le tiene por unas 4 horas en una plancha caliente. Se muele y cierne este material de modo que pase casi todo por cernedor de 24 mallas pero que no pase por 30 mallas. El producto final es capaz de absorber o permutar cationes en el agua, en una cantidad equivalente a unos 12.200 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y la densidad del material es como de 29 libras por pie cúbico.

RECEPTE 2.

PREPARACION DE SULFONATO DE PORFIRILACETONA

544 partes acetona turrarilidénica cruda

444 partes metabisulfito de potasio

600 partes de agua

Se ponen a hervir estas sustancias en un caldero de reacción con un agitador mecánico y condensador



164894

de reflujo. Se deja en reflujo la mezcla de reacción por unas 18 horas. Se pone suficiente etanol a la solución resultante para que se precipite un sólido blanco, que se filtra y cristaliza dos veces en etanol acoso. Se obtiene un rendimiento de cerca 350 partes de sulfonato.

PREPARACION DE RESINA

228 partes sulfonato de furfuriloxantona (0.9 mol)
175 partes de agua
35 partes de furfural (0.325 mol)
15 partes ácido clorhídrico

Se prepara la resina de estas sustancias de la misma que en el ejemplo 1. Se forma un gel blanco con bastante peso horas después de añadir el ácido clorhídrico. Se añaden a partículas menudas al gel, se le cortan de una bondija y se la mete en el horno para curarla a una temperatura de 50° C. mantenida por unas 18 horas, y de unos 100 grados C. por 4 horas más. Se muele la resina y se la siega (de la misma que en el ejemplo 1). El producto final es capaz de absorber raciones del agua calculadas a razón de unas 18,400 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y la densidad del material empaquetado es de unas 24.1 lbs. por pie cúbico.

EJEMPLO 3.

PREPARACION DE LA RESINA DE Sulfonato de Furfuriloxantona

2,075 partes sulfonato crudo de furfuriloxantona
1,664 partes bisulfito de sodio
5,000 partes de agua

Se ponen estas sustancias en el cilindro de reac-



104894

5
10
15
20
25

ción con agitador mecánico y condensador de reflujo. Se calienta el caldero del modo descrito, por ejemplo, con resaca de vapor. Se obtiene después de 30 a 40 minutos de calentamiento una solución homogénea. Después de 1/2 hora más de calentar la solución, se la trata con carbón clarificador y se la filtra caliente. El filtrado tiene color castaño claro y contiene cerca 45 % sólidos, que son esencialmente sulfonato de furfuroilacetona.

PREPARACION DE RESINA

529 partes de solución de sulfonato crudo de furfuroilacetona (1 mol)

202 partes de furfural (2 moles)

12 partes ácido clorhídrico

15
20
25

La solución de sulfonato crudo de furfuroilacetona usada en esta fórmula se la prepara según la primera parte de este ejemplo. A esta solución se agrega el ácido clorhídrico y después de mezclarla bien se pone el furfural. La solución resultante se pone a curar pronto y como a las 2 horas se habrá formado un gel blando, se deja madurar el gel por unos 5 días y se pondrá duro. Se muele este gel, se le extiende en bandejas y se le cura en un horno mantenido a unos 50° C. por unas 15 horas, y mantenido a unos 100° C por 5 horas más. Se muele y cierra la resina curada en la forma usual, y el material resultante tendrá capacidad para intercambiar cationes equivalentes a 17,300 granos de cer-



13 E

104894

bonato de calcio por pie cúbico de resina, y su densidad empacada es como de 21.3 por pie cúbico.

E J E M P L O 4

PREPARACION DE RESINA

- 5 120 partes sulfonato de furfurilacetona
 150 partes de agua
 81 partes formalina (1 mol)
 76 partes de furfural (9,75 de mol)
 35 partes ácido clorhídrico

10 Se prepara el sulfonato de furfurilacetona según el ejemplo 2. Se le disuelve en el agua y formalina, y después se pone el furfural. Cuando se pone homogénea la solución, se añade el ácido clorhídrico, con lo cual se coagula la solución lentamente. A los
15 3 días se habrá formado un gel blando, que se pica menudo, se le pone en bandeja y se le cura a unos 50° C. por 3 horas, y después a 100° C. por unas 16 horas más. Se muele y sierre la resina en la forma usual y el producto resultante es capaz de intercambiar cationes equivalentes a 21,900 granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina. La densidad de la resina empacada es como de 29.4 lbs. por pie cúbico.

E J E M P L O 5

25 Se agitan en el caldero con agitador mecánico unas 570 partes de agua y como 2.45 partes hidróxido de sodio (97 %) para formar una solución con pH como de 11.3. Se añade una mezcla de unas 104.4 partes



104394

acetona y 181 partes furfural, lentamente por como una
hora, a la temperatura del local, y se agita la mezcla
en reacción. Al completarse la mezcla de reacción,
se la sigue agitando por 1 hora más, y se añade enton-
ces una solución de 3.06 partes ácido sulfúrico (95.5 %) 5
y 3.06 partes de agua, para bajar el pH a como 7. Se
añaden unas 187.2 partes bisulfito de sodio y se calien-
ta la mezcla de reacción a 95° C. por 1/2 hora. Ocu-
rre una reacción exotérmica que eleva la temperatura
a 100° C. Cuando cede la reacción exotérmica se aclara 10
la mezcla de reacción, y se le para en reflujo por
1/2 hora. Se enfría el producto a unos 50° C., y se
añade una solución de 122.4 partes ácido sulfúrico y
194 partes de agua, añadiéndose después 271.8 partes de 15
furfural. Se agita la mezcla de reacción por unos 70
minutos, manteniendo la temperatura a unos 50 a 55° C.
se para la solución en moldes, y se terrará como gel en
unos 40 minutos. Se deja curar el gel por unas 16
a 18 horas, y se le granula para que pase por tamador 20
de 8 mallas. Se extiende la resina granulada en han-
dojas y se la tiena en el horno a 50° C. por 2 a 4 ho-
ras, se la sube a 100-135° C. durante 1 hora, y se la
mantiene a de 100 a 135° C por 4 a 9 horas más.
El producto es capaz de absorber cationes por el equi- 25
valente de unos 17,000 granos de carbonato de calcio
por pie cúbico de resina, y su densidad específica es co-
mo de 24 a 27 libras por pie cúbico.



10 L.V.

164894

EJEMPLO 6

513,3 partes solución de sulfonato crudo de fur-
furoxistona (1 mol)

151,5 partes de furfural (1.5 moles)

5

79 partes ácido sulfúrico (41.5 %)

.

10

15

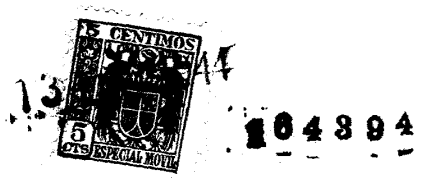
20

25

Se prepara la solución de sulfonato como en el ejemplo 3 y contendrá como 46.8 % de sulfonato. Se mezcla el ácido sulfúrico con el sulfonato en el caldero de reacción con agitador. De preferencia tiene el caldero una camisa de vapor por el que circula el medio de permeata de vapor que mantenga constante la temperatura del material en el caldero. En este ejemplo se mantiene la temperatura en unos 30° C. Se añade el furfural a la solución en el caldero de reacción después de fijar la temperatura en unos 30° C. Se agita la mezcla de reacción por 20 minutos y se mantiene la solución resultante a unos 30° C., en el mismo caldero o en otro envase, hasta que se torne gel. El gel se forma en unos 16.6 horas, y se le deja después en reposo por 16 a 24 horas a la temperatura del local. Se muele este gel, se le extiende en bandejas, se le seca y cura por unos 4 horas a 50° C. y por otras 4 horas a 100° C. Se sigue tratando la resina curada de la forma usual y tendrá una densidad como la 29.5 libras por pie cúbico y una capacidad como de 16,600 granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

EJEMPLO 7

Se repite el ejemplo 6, pero se ponen 119 par-



tes la ácido sulfúrico en vez de 79 partes. El produc-
to final empacado tiene densidad de unas 33.5 libras
por pie cúbico y capacidad de como 10,200 granos de
carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

5

EJEMPLO 8

Se repite el ejemplo 6, pero se usan 35 par-
tes de ácido hidrociónico en vez del ácido sulfúrico.
El producto final tiene capacidad de unos 18,800 granos
de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y em-
pacado tiene densidad de como 24.5 libras por pie cúb-
lico.

10

EJEMPLO 9

Se repite al ejemplo 6, pero se usan 172 de
ácido sulfúrico en vez de 79 partes. El producto fi-
nal tiene capacidad de como 10,200 granos de carbonato
de calcio por pie cúbico de resina, y empacado tiene
densidad de unas 41 libras por pie cúbico.

15

EJEMPLO 10

- 308 partes solución de sulfonato crudo de fur-
furalacetona
- 195 partes de agua
- 90.9 partes de furfural
- 103.2 partes de ácido sulfúrico

20

Se mezclan el agua y ácido sulfúrico con la
solución de sulfonato, se añade el furfural y se condu-
ce la reacción según el ejemplo 6. El producto final
tiene capacidad de como 8,400 granos carbonato de cal-
cio por pie cúbico de resina, y densidad como de 31.1 li-

25



bras por pie cúbico.

164894

E J E M P L O 11

5 Se repite el ejemplo 9, pero se conduce la reacción a 50° C en vez de 30° C. El producto final tiene capacidad como 12,400 granos carbonato de calcio por pie cúbico de resina y densidad como de 33 libras por pie cúbico.

E J E M P L O 12

10 Se repite el ejemplo 7, pero se conduce la reacción a temperatura de 50° C. en vez de 30° C. El producto final tiene capacidad como de 13,500 granos carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y densidad como de 28.6 libras por pie cúbico.

E J E M P L O 13

15 Se repite el ejemplo 6, pero se conduce la reacción a temperatura constante como de 50° C en vez de 30° C. El producto final tiene capacidad como de 16,700 granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y densidad de como 21 libras por pie cúbico.

E J E M P L O 14

20 Se sigue el método de los ejemplos 6 y 13 en general para preparar las resinas. La siguiente tabla indica las cantidades variadas de agua y ácido sulfúrico en la mezcla de reacción. En cada caso, la razón molal de sulfonato a furfural es 1 : 1.5

TIEMPO DE FORMACIÓN DEL GEL

Resinas de sulfonato de Furfural-Furfurilacetona

13



104894

(^)	H ₂ SO ₄ Equivts. x Mol de Fur- fural	H ₂ O	A Minutos pa- ra agalarse a 30° C.	B Minutos pa- ra agalarse a 50° C.	Razón B/A
5	1.0	44	376	75	0.199
	1.0	54	716	156	0.218
	1.0	60	1.130	227	0.201
	0.69	44	580	113	0.200
	0.46	41	1.006	204	0.203
10	0.23	42	2.034	-	-

(^) Los moles de ácido sulfúrico serían la mitad de los valores que indica esta columna.

EJEMPLO 15

15 72 partes sulfonato de furfurilacetona (0.3 de mol)

125 partes de agua

51 partes sulfato férrico

46 partes furfurel (0.45 de mol)

20 Se prepara el sulfonato de furfural-acetona según el ejemplo 3. Se disuelve el sulfonato en el agua y se añade el sulfato férrico. Se calienta la mezcla resultante para obtener una solución completa con pH de 0.5 a 0.6. Se calienta la solución a unos 75° C. en un recipiente adecuado con agitador, y se añade el

25 furfural, con lo cual se oscurece la solución. Se agita la solución resultante por 30 a 60 minutos. Se la deja en reposo por unos 3 días, y se asentará un gel blando como caucho. Se granula el gel, se le extiende en cubetas, se le seca y cuba por unas 4 horas a 50° C., y



164894

5 por otras 4 horas a 100° C. La capacidad del producto final, molido y compactado en la forma usual, es igual a unos 15,200 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y compactado tiene densidad como de 19,8 libras por pie cúbico.

E J E M P L O 16

- 10 L44 partes sulfonato de furfurilacetona (0,6 da mol)
- 250 partes de agua
- 32 partes de cloruro férrico (hexahidrato) (0,3 da mol)
- 91 partes de furfural (0,9 da mol)

Se prepara el sulfonato de furfurilacetona según el Ejemplo 3. Se disuelve el sulfonato en el agua y se disuelve en la solución resultante el cloruro férrico. Al disolverse el cloruro férrico tiene la solución p de conc 0,7. Se calienta la solución como a 70 a 80° C y se la agita durante la adición del furfural, y por unos 30 a 60 minutos después. Se deja en reposo la solución resultante por 3 días a la temperatura del local, y se formará un gel firme. Se granula, cura y seca el gel, y se le trata finalmente de acuerdo con el Ejemplo 15. La capacidad de absorción de cationes en agua, en el producto final, equivale a 18,100 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina, y su densidad es como de 32,2 libras por pie cúbico.

13 E



104894

EJEMPLO 17

144 partes de sulfonato de furfurilacetona
(0.6 de mol)

250 partes de agua

5 91 partes de furfural (0.9 de mol)

46 partes fluoruro de boro en éter dieti-
lico (45%) (0.3 de mol)

Se disuelve el sulfonato en el agua, en el
caliente de reacción con agitación. Se añade el sulfu-
ral y se calienta la solución a unos 40°C. Se añade
10 la solución de fluoruro de boro lentamente durante 5
a 10 minutos. Se destila el éter de la mezcla de
reacción, y después se calienta la solución de reac-
ción como a 70°C. y se la agita por 30 a 60 minutos.
15 Se deja en reposo la solución resultante por dos días a
la temperatura del local, y se formará un gel blando.
Se deja en reposo el gel por un día más, y se le gra-
nula, seca y cura y trata como en el Ejemplo 15.
El producto final tiene capacidad para extraer ca-
20 tiones de un medio fluido equivalente a como 17,700
granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resi-
na, y después tiene densidad de como 21 libras por
pie cúbico.

EJEMPLO 18

25 144 partes sulfonato de furfurilacetona (0.6
de mol)

180 partes de agua

13



104394

98 partes formalina (1.2 de moles)
 5 partes solución de trietanolamina (80% en
 agua)
 21 partes de ácido clorhídrico

5 Se prepara el sulfonato según el Ejemplo 3.
 La formalina en que se disuelve la trietanolamina es
 entonces añadida a una solución del sulfonato en agua.
 Se calienta la mezcla resultante en un bédero con
 agitador, a unos 90°C., y se pondrá cocer la mezcla.
 10 Se enfria la solución a la temperatura del local y se
 añade el formal. Se añade después el ácido, y
 se calienta toda la mezcla a unos 60°C., obteniéndose
 entonces una solución transparente. El color de
 la solución en esta etapa es bastante oscuro. Se agi-
 15 ta la solución de 30 a 60 minutos, y se la pone en
 reposo por 2 días a la temperatura del local, y se
 tornará como el gel parecido al caucho blando. Se
 deja curar el gel un día más, y se pondrá bastante fir-
 me. Se granula, seca, lava y trata el gel adicional-
 20 mente como en el Ejemplo 15. El producto final tiene
 una densidad de 15.6 libras por pi³ cúbico y exhibe capa-
 cidad para absorber cantidades de agua equivalentes a
 21500 granos de carbonato de calcio por pi³ cúbico de
 resina.

25

E J E M P L O 19

PREPARACIÓN DE DISULFONATO-1,5 DE DIACIDO 1,3 -DI

-ALPHA-FENILO-3-TERCIBUTANO



13

104894

86 partes de difurfurilid no-acetona

23 partes de bisulfite de sodio

116 partes de agua

5

Se calientan estas sustancias hasta que hiervan y se les tiene en refluxo en el caldero por unas 10 horas. La solución resultante se clarifica con carbón vegetal y se filtra. Se precipita el producto del filtrado añadiendo alcohol. Se obtiene un rendimiento como lo 84%.

10

Para mayor pureza llamamos a este producto disulfonato de difurfurilo-acetona. El producto no se funde a temperatura hasta unos 250°C.

PREPARACION DE RESINA

15

227 partes disulfonato de difurfurilo-acetona (0.5 de el)

161 partes de furfural (2/100)

250 partes de agua

47 partes de ácido clorhídrico

20

Se mezclan el disulfonato, el agua y el ácido clorhídrico en un recipiente de reacción con agitador y se calienta a unos 60°C, hasta que se obtiene una solución homogénea. Se añade el furfural y se agita a forma un gel en unos 15 minutos. Se suelta el gel y se le extiende en bandejas para curarlo por 4 horas a unos 50°C, y por unas 4 horas más a unos 100°C.

25

Después de haber y curado la resina resultante en la forma usual, el producto se le empaqueta

13 EN



164894

tiene densidad de peso 25.4 libras por pie cúbico y muestra una capacidad para extraer estírcos del agua equivalente a peso 19.800 granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

5

EXEMPLO 20

PREPARACION DE LA SOLUCION DE DISULFONATO-1-5 DE DISODIO 1,5-BI-ALPHA-FURILO-3-KETO-2-ENTANO

2,424 partes de furfural (24 moles)

144 partes hidróxido de sodio (3.6 moles)

10

696 partes de acetona (12 moles)

12,432 partes de agua

2,380 partes de bisulfito de sodio

15

Se añade el furfural a una solución del hidróxido de sodio, acetona y agua, y se agita esta mezcla por unas 2 horas. Después de 14 horas de reposo se separa la acetona difurfurilidónica como una masa sólida en el fondo del vaso ptéculo.

Se calienta la mezcla lo suficiente para fundir el sólido, y se la neutraliza con ácido sulfúrico al 10%. Se añade el

20

bisulfito de sodio y se calienta la mezcla de reacción por 2 a 3 horas. Después la solución resultante con carbón clasificado y se la filtra. El filtrado contiene como 29.6% de sólidos, el análisis indica que contiene como 25% del disulfonato. Para más claridad

25

llenaremos a esta solución, solución de Disulfonato de difurfurilidano-acetona.

13 EN



164894

PREPARACIÓN DE RESINA

712 partes solución de disulfonato de
difurfurilo-acetona (0.5 de mol)
126 partes de furfural (1.25 moles)
24 partes ácido oleohídrico.

5

Se añade el ácido oleohídrico a la solución de disulfonato y enseguida se añade el furfural.

A los tres días se habrá formado un gel blando, y se le muele en granos finos, se le pone en bandejas y se le cura por 4 horas a unos 50°C., y por unas 4 horas más a unos 100°C.

10

Se muele y cierra el producto final en la forma usual, y después tendrá empacado una densidad de como 22.2 libras por pie cúbico, y una capacidad para absorber cationes del agua equivalente a como 21.600 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

15

E J E M P L O 21

PREPARACIÓN DE SULFONATO DE SODIO 1-ALPHA-FURILO-1- (3-KETO-3-FENILPROPANO)

594 partes furfuralideno-acetofenona (3 moles)
360 partes bisulfito de sodio de 95% (3.5 moles)
1000 partes de agua

20

Se calienta una mezcla de estas substancias en el caldero de reacción con agitador, calentandola de un modo adecuado, por ejemplo, con emisión de vapor. Se eleva la temperatura como a 105°C., y a los 40 minutos se tendrá una solución clara. Se mantiene la

25



164894

temperatura en unos 105°C., por 30 minutos más, y se deja enfriar después. Los cristales blancos que se depositan con el enfriamiento, se filtran y se lavan con agua, alcohol y acetona. El producto que se obtiene es un dihidrato del sulfonato. Se lo seca a unos 110°C. y rendirá 91% del sulfonato anhidro, que tiene punto de fusión como de 231°C. Para más claridad llamémosle este producto sulfonato de furfuri-
 losotofenona.

10

PREPARACION DE RESINA

- 302 partes sulfonato de furfuriolosotofenona (1 mol)
- 152 partes de furfural (1.5 moles)
- 600 partes de agua
- 71 partes de ácido clorhídrico

15

Se disuelve el sulfonato en el agua, y se calienta esta mezcla a unos 70°C. Se añade el furfural, y bajará la temperatura como a 65°C.,. Se añade el ácido clorhídrico y se pondrá el jarabe de color oscuro; y a los 4 días se habrá curado un gel como secha tona. Se muele la resina para que pase por cer-
 noños de 8 milés., se la curará en bodega y se la curará por unas 4 horas a 60°C., y por 16 horas más a unos 100°C. Se muele y el material en la forma usual y espesado tendrá densidad como de 29 li-
 bras por pie cúbico, y un equivalente para absorción de agua equivalente a unos 7.700 gramos

20

25



13 EN

104894

de carbonato de calcio por pie cúbico de roca.

E J E M P L O 22

PREPARACIÓN DE 2,6-BIS-(ALPHA-FENILO-POTASIO
SULFOETILO)-CICLOHEXANONA

- 5 137 partes difulfulurilideno- ciclo-hexanona
(0.54 de mol)
120 partes de metabisulfito de potasio
(0.54 de mol)
280 partes de agua
- 10 325 partes éter monoetilico de glicol etilénico

Se prepara la difulfulurilideno-ciclohexanona según las prácticas descritas en las publicaciones compt. rerds 174, 1469 (123), y J. Pharm. Chin. 6, 204 (1927).

- 15 Se disuelve el metabisulfito de potasio en el agua para formar una solución que se añade a una suspensión de la difulfulurilideno-ciclo-hexanona en el éter monoetilico de glicol etilénico. Se pone a hervir la solución y se la tira en reflujo por 2-1/2 horas.

- 20 Como a la 1/2 hora de reflujo comienza el sólido blanco a separarse. Después del reflujo, se enfría la mezcla de reacción y se separa una gran masa de cristales. Se filtra el material sólido y se suspende en éter monoetilénico de glicol etilénico, se le filtra, se le lava, con más de dicho éter, se le lava después con acetona, y se lo seca. Podrá obtenerse una cantidad adicional del producto añadiendo como dos volúme-

13 E



16489

nas de la tona al filtrado de 400 partes de precipitado cristalino, que se filtra, lava y seca.

El rendimiento combinado del producto n.º 1, como a 91% del teórico, y se funde a como 250°C. Por claridad

5 llamamos este producto disulfonato difenilfenilciclohexanero. El producto muestra el siguiente análisis:

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%S</u>
Cálculo para $C_{16}H_{16}O_2S_2$	38.69	3.24	12.06
$C_{16}H_{16}O_2S_2$	38.69	3.35	13.15
10 obtenido	38.61	3.34	13.07

PREPARACION DE N.º 1A.

148 partes de sulfonato difenilfenilciclohexanero (0.5 de mol)

265 partes de agua

15 105 partes de sodio sulfuro (42.7%) 9

91 partes de fucifural (0.9 de mol)

Se calientan juntos al hervir con el agua y el sodio a una 70°C., para obtener una solución clara. Se añade el fucifural y se deja reposar toda la

20 noche se habrá formado un gel firme. Se rompe el

gel a planas regulares, se le extiende en bandejas y se le cura por 4 horas a una 50°C., y por otras 4 horas más a una 100°C., se le quita y se cura el gel curado

25 en la forma usual y se obtendrá un producto firme con un índice de intercambio de 1.5 a 2.0, equivalente a como 6.700 gramos de carbonato de sodio por pie cúbico de resina, y con un índice de como 30 libras por pie.

13 ENE



edición, impreso.

16439

EXEMPLO 23

PREPARACIÓN DE SULFONILÓXIDO METILO ETILO
KETONA

- 5 72 partes Ketona metilo etilo (1 mol)
- 101 partes de furfural (1 mol)
- 4 partes de hidróxido de sodio.
- 100 partes de agua

Se pone la mezcla de ketona metilo etilo y el agua en que está disuelto el hidróxido de sodio, en un receptáculo de reacción con agitador mecánico. Se añade suficiente etanol para obtener una solución clara. Se añade el furfural muy lentamente durante unos 20 minutos y en este tiempo comenzará a aparecer un material sólido. Se agita como una leña más y se agitación de la mezcla perfundando hasta alcanzar el 10%, para que se separe completamente el material sólido. Se decanta este material y se le destila a presión reducida; y se obtiene un 69% del producto total, con ebullición a unos 90°C., a lmm., de manómetro, iración Absoluta. El análisis del producto es como sigue:

	<u>%C</u>	<u>%H</u>
Cálculo para el	72.00	6.67
$C_9H_{10}O_2$	72.98	6.68
Obt nido	71.36	6.80

PREPARACIÓN DE SULFONILÓXIDO DE POTASIO-1-ALPHA-
-FURILO-3-KETONHEPTANO

429 partes furfuralidero-metilo-etilo-ketona



104892

(3.28 moles)

364 partes metabisulfito de potasio(1.64 moles)

500 partes de agua

5 Se pone en reflujo una mezcla de esta substancia por 2 a 3 horas en el caldero. Se filtra el producto y se repasa el filtrado con suficiente etanol. El material sólido que se obtiene se filtra y lava con alcohol, y se le seca. Se obtendrá rendimiento como de 31% del teórico. El producto no se funde a menos de 250°C. Por claridad designamos este producto como sulfonato de furfurilo-metilo-etilo-ketona.

PREPARACIÓN DE RESINAS

270 partes sulfonato de furfurilo-metilo-etilo-ketona (1 mol)

15 400 partes de agua

152 partes de furfural(1.5 moles)

70 partes ácido clorhídrico

20 Se disuelve el sulfonato en el agua y el ácido y se añade el furfural a la solución. Se agita la mezcla por unos 75 minutos y se pondrá clara la solución. Después de un día de reposo se forma un gel blanco. Se muele el gel a unas 8 mallas, se le extiende en bandejas, se le cura por 4 horas a unos 50°C., y por 4 horas más a unos 100°C. Se muele la resina resultante y se la cierra. El producto final es capaz de absorber cationes de agua equivalentes a como 25 11.800 gramps de carbonato de calcio por pie cúbico de



164894

resino, y separado tierra de nadaad de como 23.8 li-
bras por pie cúbico.

E J E M P L O 24

PREPARACIÓN DE FURFURILIDENO-METILO-FURFUTILIDENO

MEILO -KETONA

360 partes de ketona metilo etílica (5 moles)

86.5 partes hidróxido de sodio (2.2 moles)

1000 partes de alcohol

1120 partes de furfural (11 moles)

Se pone en el caldero la mezcla de ketona y una solución de hidróxido de sodio en el agua, reténio provisto de agitador mecánico al caldero, se añade el alcohol para clarificar la solución, y se sigue calentando al punto de ebullición. Con la adición del furfural sube la temperatura a unos 62°C., y el alcohol se torna turbio, se agita la mezcla de reacción por unas 3 horas y se la deja en reposo por unas 16 horas, cristalizándose el producto como una masa de material sólido oscuro. Se retira este material a puntalinas y se le lava con etanol frío. El rendimiento de cristales oscuros es de unos 65% de la teórica. Los cristales son color amarillo claro por parte de impureza a 60 a 62°C y después de la recristalización en alcohol causa tiene el siguiente análisis:

	<u>Calc</u>	<u>Enf</u>
Cloruro para	77.68	5.26



164 394

$^{14}\text{C}_3$	72.07	5.12
obtenido	72.65	4.99

PREPARACION DE DISULFONATO DE FURFURILACETILO
FURFURILACETILO KETONA

- 5 461 partes furfuralideno acetilo furfuralideno acetilo ketona (2 volas)
- 449 partes metabisulfito de potasio (2 volas)
- 300 partes de agua

Se pone en reflujo una muestra de estas substancias en el caldero de reacción por 1 hora, y se le mantiene por unas 16 horas a 85° C. Al enfriarse se deposita un sólido blanco cristalino. Se filtra el material sólido por la lava por acetona. Se vierte el filtrado en la lava y se volúmen la muestra, precipitando una vez más el sólido. Se lava el producto con acetona y se combina con las cantidades indicadas, y se calienta todo a 120° C. Al ser suficiente final llega como a 83° C del tercio. El producto no se funde a temperaturas hasta lo unos 200° C.

20 PREPARACION DE LA MISA

- 140 partes disulfonato de furfuralideno furfuralacetilo ketona
- 250 partes de agua
- 40 partes de furfural
- 20 partes de ácido clorhídrico

25 Se ponen estas substancias en el caldero de reacción con agitador, en el orden dado. Se calienta la muestra a poco 40° C. y se la agita por 1 hora, for-



164394

mándose una solución homogénea y pegosa. Se dejó en reposo la solución por 2 días, para obtener un gel. Se muela al 1/2 cono y partículas, en la sartanda en bandejas y se secura por 4 horas a 50° C. y por 4 horas más a una 100° C. Se muela y cierra la máquina cerrada en la forma usual, y el producto tiene densidad de 24 libras por pie cúbico y una capacidad para absorber cantidades del agua equivalente a como 20,500 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

RECEPION DE LA FORMA DE FERTILIZANTE

PREPARACION DE LA FORMA DE FERTILIZANTE

INGREDIENTES

500 partes de cetona metilo dicobutílica (5 moles)

505 partes de furfural (5 moles)

20 partes de hidróxido de sodio (0.5 de mol)

2000 partes de agua

1100 partes de etanol

Se disuelve el hidróxido de sodio en el agua y se muela por esta solución la cetona en el caldero de reacción con agitador. Se añade el alcohol para clarificar la solución y se añade entonces el furfural lentamente durante 40 minutos manteniendo la solución a la temperatura del local. Se agite la muestra de reacción por 1 a 2 horas después de añadir todo el furfural, y se la acidifica con ácido sulfúrico al 10%. Se decanta y destila a presión reducida el material volátil que se separa, y vendrá como 83 % de la teoría. El producto

13 EN



104894

es un líquido amarillo claro con ebullición a unos 94° C. bajo presión absoluta de 1 mm., y su análisis es como sigue:

	%C	%H
5 Cálculo para	74.15	7.86
$C_{11}H_{14}O_2$	74.09	7.39
obtenido	73.99 ¹	7.50

PREPARACION DE SULFONATO DE POTASIO 1-ALPHA-
-FURILO-3-IBUTO-5-HEXANO

10 31 partes cetona furfurilidometilo butilica
(0.18 de mol.)

20 partes metabisulfito de potasio

75 partes de agua

15 Se calienta la mezcla de estas sustancias en el caldero de reacción provisto de camisa de vapor y agitador mecánico por 2 horas. A la hora se obtendrá una solución clara. Cuando se completa la reacción se le añaden como 30 partes de alcohol y se precipitará un sólido cristalino fino de cristales de aguja. Se fil-

20 tran y lavan con alcohol los cristales. Se vierte el filtrado en abundante alcohol y se precipitarán más cristales. Se filtran estos cristales, se les lava con alcohol y se les junta con los primeros cristales; y se seca todo el lote. El rendimiento es como de 58 % del teórico, y el producto no se funde a temperaturas hasta de

25 250° C. Por claridad llamamos al producto sulfonato de cetona furfurilometilo isobutilica. Una muestra cristala-



1044

184894

lavada dos veces en alcohol dió este análisis:

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%S</u>
Cálculo para	44.29	5.03	10.73
$C_{11}H_{15}O_5SK$	43.74	4.65	10.82
5 obtenido	43.78	4.79	10.92

PREPARACION DE RESINA

146 PARTES. SULFONATO DE KETONA FURFURILOMETILO

ISOBUTILICA (0.5 de mol)

101 partes de furfural (1 mol)

10 150 partes de agua

24 partes ácido clorhídrico

Se mezclar juntos el sulfonato el agua y el ácido y a la solución clara formada se le pone el furfural. Se deja esta solución en reposo por unos 3 días a la temperatura del local, y se formará un gel como caucho. Se muele en partículas el gel, se laxa en bandas y se le cura por 4 horas a 50° C. y por 4 horas más a unos 100° C. Después del molido y cernido usuales tiene el producto empaado una densidad de como 26.2 libras por pie cúbico, y es capaz de absorber cantidades del agua en el equivalente de como 13,600 gramos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

15

20

E J E M P L O 26

PREPARACION DE SULFONATO DE LOTANIO 1-ALPHA-

-FURILO-2-NITROBTANO

25

42 partes furfuralideno nitronatano (0.3 de mol)

30 partes de etanol

13 EN



164 89

33 partes metabisulfite de potasio (0.15 de mol)
100 partes de agua

5 Se calienta la solución del furfuralidano ni-
troetano en el alcohol, en caldero de reacción con agi-
tador mecánico y camisa de vapor. Durante el calenta-
miento se agrega una solución del metabisulfite de pota-
sio en el agua, lentamente durante 25 minutos. Se ca-
lienta la mezcla de reacción por 1 a 2 horas más. Se
vierte la solución resultante en como 4 veces su volu-
men de acetona, y se precipitará un sólido color casta-
ño, que se filtra.

PREPARACION DE RESINA

32 partes sulfonato de potasio 1-alpha-2-ni-
troetano (0.1 de mol).

15 24 partes de furfural (0.2 de mol)

74 partes ácido sulfúrico (10.6 %)

20 Se disuelve el sulfonato en el ácido y se aña-
de el furfural. Después de un reposo de 5 días a la
temperatura del local se forma un gel. Se reduce el
gel a partículas, se le extiende en bandejas y se le cu-
ra por 4 horas a 50° C. y por 4 horas más a unos 100° C.
Se muele y cierna la resina en la forma usual, y el pro-
ducto empacado tendrá densidad de 27,7 libras por pie
cúbico y será capaz de absorber cationes del agua por el
25 equivalente de unos 17,000 gramos de carbonato de cal-
cio por pie cúbico de resina.

E J E M P L O 27

193 E.M.



104894

PREPARACION DE ETILO 3-POTASIOFULFO-3-ALPHA
-FURILLOPROPIONATO

5

- 174 partes etilo furilacrilato (1 mol)
- 111 partes metabisulfito de potasio (0.5 de mol)
- 200 partes de agua
- 136 partes éter monoetilico de glicol etilénico

10

Se mezclan estas substancias en el caldero de reaccion con agitador y condensador de reflujo. Se pone en reflujo la mezcla de reaccion por 2 horas y al final se hallará formada un poco de material sólido.

15

Se vierte la mezcla como en 1-1/2 veces su volumen de acetona y se precipitará un sólido blanco fino. Se filtra este sólido y se lo lava con acetona. Se secan por evaporación el filtrado y el material de lavado, y quedará un residuo color naranja que se suspende en acetona, se filtra y se lo combina con el primer sólido blanco obtenido, y se seca todo. El rendimiento es como 57 % del teórico, pues el análisis indica que el producto contiene una pequeña proporción de metabisulfito de potasio no reaccionado.

20

PREPARACION DE RESINA

25

- 200 partes etilo 3-potasiofulfo-3-alpha-furilopropionato (0.7 de mol)
- 106 partes de furfural (1 mol)
- 322 partes ácido sulfúrico (10.6%)

Se disuelve el propionato en el ácido calentándolo ligeramente, y se añade el furfural. Se agita



113 EN

104894

5

10

la mezcla para obtener una solución clara. Se deja en
 reposo esta solución por unas 3 días a la temperatura del
 local y se formará un gel firme como caucho. Se mue-
 le el gel conó a 3 mallas, se le expone en bandejas y
 se le cura por 4 horas a 50° C. y por 4 horas más a unos
 200° C. Se muele y cierra la resina en la forma usual
 y el producto resultante capacidad tiene de elasticidad como
 de 13.1 libras por pie cúbico y es capaz de disolver
 estireno del agua en el equivalente de unos 27,000 gra-
 nos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

13 E A P L O 28

PREPARACION DE MADIO-3-BODIOANLFO-3-ALPHA-
 FURILACRILATO

15

- 207 partes de ácido-3-alpha-furiloacrilico
 (1.3 moles)
- 139 partes sulfato de sodio (1.3 moles)
- 500 partes de agua

20

25

Se ponen estas substancias en el caldero de
 reacción provisto de condensador de reflujo y agitador
 mecánico. Se pone en reflujo la mezcla de reacción por
 unas 3 horas. Se concentra la solución resultante evapo-
 rando parcialmente el solvente, y se la deja enfriar,
 precipitándose entonces un sólido, que se filtra. Se
 repite este ciclo de concentración, precipitación y fil-
 tración varias veces hasta que se evapore todo el solven-
 te. Se seca a unos 100° C el sólido resultante, y el ren-
 dimiento es como 95 % del teórico. El producto no se
 funde a temperaturas hasta de unos 250° C.



PREPARACION DE RESINA

264 partes de sodio 3-sodiosulfo-3-alpha furilopropionato

152 partes de furfural (1.8 moles)

5 500 partes de agua

98 partes ácido sulfúrico (1 mol)

Se disuelve el propionato en una solución del ácido en el agua, y se añade el furfural. Se agita la mezcla de reacción a la temperatura del local por 2 horas, y en este tiempo se oscurece lentamente la solución. Se deja en reposo la solución por 2 días a la temperatura del local, y se pondrá como el cauchoso. Se reduce a partículas el gel y se le cura por 4 horas a unos 50° C. y por 4 horas más a unos 100° C. Después de molar y cernir el producto final tendrá empacado una densidad como de 13.1 libras por pie cúbico y será capaz de una absorción de cationes del agua equivalente como a 16.100 granos de carbonato de calcio por pie cúbico de resina.

20 EJEMPLO 29

PREPARACION DE 2-POTASIOSULFO-2-ALPHA-FURILC-PROPIONALDEHIDO

80 partes 2-alpha-furiloacroleina impura

69 partes metabisulfito de potasio

25 100 partes de agua

La 2-alpha-furiloacroleina contiene algunas impurezas. Se calienta la mezcla de estas sustancias en



204394

5 un caldero de reacción con camisa de vapor y agitador. Se calienta por unas 5 horas la mezcla de reacción y se añaden 25 partes más de metabisulfito de potasio. Se sigue calentando por una hora o más; se decanta la pequeña cantidad de materia aceitosa que se separa. Se enfría la mezcla de reacción, y se formará una masa sólida. Se muele la masa sólida, se la filtra, se la lava en alcohol y se la seca. Se obtendrá un rendimiento de unas 183 partes de producto final.

10

PREPARACIÓN DE RESINA

- 183 partes de 2-potasiofurfilo-2-alpha-furilo-propionaldehído
- 127 partes de furfural
- 15 387 partes de ácido sulfúrico (10.6%)

Se disuelve el aldehído en el ácido calentándolo, y se enfría la solución resultante a unos 30°C. Se añade el furfural y se deja en reposo la mezcla de reacción por 3 días, y se formará un gel blando. Se reduce a partículas el gel, se le extiende en bandejas y se lo cura por 4 horas a 50° grados C. y por 4 horas más a unos 100°C. Se cura y muele la resina y se obtiene un material que empacado tiene densidad como de 25.4 libras por pie cúbico y que es capaz de absorber estiones del agua equivalentes a como 20,500 gramos de carbonato de potasio por pie cúbico de resina.

20

25

13 EN



104894

RECIPE L. 30

PREPARACIÓN DE 2-CIANO-3-POTASIOSULFO-3-ALFA-FURIL-
-PROPIONAMIDA

5 162 partes furfurilideno cianbacetamida (1 mol)
111 partes metabisulfito de potasio (0.5 de mol)
100 partes de agua

Se calienta la mezcla de estas substancias hasta obtener una solución clara. Se pone en reflujo esta solución por 2 horas y se la evapora, quedando un sólido amarillo claro como residuo. Se obtiene como 155 partes de producto final ligeramente hidratado.

PREPARACIÓN DE RESINA

15 155 partes 2-ciano-3-potasiosulfo-3-alfa-furil-
-lopropionamida (0.5 de mol)
140 partes de agua
24 partes ácido clorhídrico
101 partes de furfural (1 mol)

20 Se disuelve la amida en una solución del agua y el ácido, y se añade el furfural. Se agita la solución resultante como 1 hora a la temperatura del local y se la deja en reposo por 5 días, y se formará un gel blando. Se reduce a partículas al 1, se extiende en bandejas y se la cura por unas 19 horas a 25 50°C. y por 4 horas más a unos 100°C. La resina curada y molida tiene densidad de como 26.8 libras por pie cúbico y es capaz de extraer del agua cationes



13

164892

equivalentes a como 11.100 gramos de carbonatos de calcio por pie cúbico de resina.

La mayoría de los sulfonatos útiles según este invento tienen la siguiente fórmula general:

5



en la que X es un grupo activador, como se ha descrito, M es un metal, hidrógeno ó -H.NR₂R₃R₄, siendo R, R₂, R₃ y R₄ hidrógeno o radicales orgánicos.

10

Los grupos M y X pueden incluir grupos adicionales furiles y/o grupos adicionales de sulfonato.

Cualquier grupo "R" en la fórmula que precede, o en las que siguen, podrá cualquier radical orgánico, pues estos radicales no forman la características esenciales de las composiciones.

15

Es evidente que se puede hacer reaccionar 1 mol de furfural con 1 mol de una ketona u otro compuesto activo, para que reacciones el compuesto resultante con 1 mol de un bisulfito o ácido sulfuroso.

20

Por otra parte reaccionan las ketones u otras sustancias que tengan dos grupos activos, de metilo o metileno, y el compuesto resultante a su vez se pone en reacción con 1 ó 2 moles de un bisulfito o ácido sulfuroso. Podrá convenir usar un exceso de bisulfito o del compuesto activo para llevar la reacción a su conclusión.

25

Los ácidos sulfónicos usados en los ejemplos



precedentes son meramente típicos de aquellos que
 son útiles para aplicar este invento. Podrán usar-
 se mezclas del ácido sulfónico en vez de los compues-
 tos individuales, si se desea. Un grupo grande
 5 de ácidos sulfónicos que pueden usarse comprende los
 ácidos que pueden formarse condensando furfural con
 una cetona y añadiendo después un bisulfito o ácido sulfu-
 roso al producto de condensación para obtener el co-
 rrespondiente sulfonato o ácido sulfónico. Pueden
 10 usarse cetonas con un grupo metilo activo o un grupo
 metileno activo, diferentes de las que mencionan los
 ejemplos, por ejemplo, cetona metilo hexílica, cetona
 di-n-butílica, etc. También pueden usarse mezclas de
 varias cetonas. Estas cetonas son simple ilustración
 15 de un gran número de substancias que contienen un grupo
 metilo activo o un grupo metilo activo capaz de conden-
 sarse con furfural para rendir un compuesto no satura-
 do al que se puede añadir un bisulfito. El general,
 las substancias que puede reaccionar con furfural
 20 tienen la fórmula general que sigue: $H_2C - R$, sien-
 do R hidrógeno o un radical orgánico, por ejemplo, ali-
 lítico, aromático, hidroxiaromático, furilo, etc., y
 siendo X un grupo activador que posee una ligadura po-
 lar, v.gr., -C-, -COOR', -COOR', $\rightarrow CN$, HO_2 , etc.,
 25 siendo R' hidrógeno o un radical orgánico. La con-
 densación de furfural con un compuesto de esta clase
 rinde una substancia con la siguiente fórmula gene-

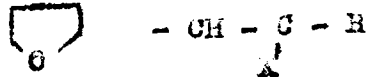
13 E



34 94

1643 94

ral:



5 en la que R y X significan lo mismo que en la otra fórmula. Se incluyen los vinilidos de estas sustancias, para saber que la ligadura polar activa grupos separados de ella por uno o más grupos de vinilo.

10 Danos los siguientes pocos ejemplos, de compuestos adecuados que contienen un grupo activo metilo o metileno: ácido cloroacético, ácido crotonico, ácido sórbico, ácido propiónico, ácido butílico, ácido succínico, ácido malónico, ácido láurico, ácido feniloacético, ácido oxaloacético, ácido 3,5-dinitro-cto-
 15 -luico, y sus ésteres, (como metílico, etílico, ben-sílico y fenílico) y sus amidas, crotonaldehido, al-dehido sórbico, propionaldehido, metaldehido, aldehido succínico, feniloacetaldehido, acetonitrilo, propioni-trilo, lauritrilo, nitrilo crotonico, succinonitrilo,
 20 feniloacetnitrilo, nitroetano, 1-nitropropano, 1-nitro-butano, 1-nitropropileno, 1-nitro-octileno-2, etc. etc,

25 puede convertirse un compuesto de este tipo en el sulfonato correspondiente tratándolo con dióxido de azufre en un medio solvente que incluye agua, o por tratamiento con un bisulfito. Son bisulfitos apropiados: el de amonio, el de sodio, el de potasio, o cualquiera otro bisulfito de metal, como el bisulfi-



13

204894

5

to de calcio. En general se prefieren los bisulfuros de metales alcalinos. Los sulfonatos de hidrógeno pueden convertirse en las correspondientes sales de metal amonio o amina, si se desean y son ejemplos de aminas: metilouamina, dimetilo amina, piridina, trietilo amina, las mono-, di- y tri-etanolaminas, etc.

10

Otro método de producir los ácidos sulfónicos o sulfonatos es el de tratar compuestos de furfuralideno con un hidrohalaro y después con sulfuro de sodio u otros sulfuros de metales.

15

Por ejemplo, se puede agregar cloruro de hidrógeno a la furfuralideno acetona y tratar el material resultante con sulfuro de sodio. Se puede preparar otro tipo de sulfonato condensando furfural con una cetona de sustitución de hidrogeno, como cloroacetona, siguiendo el tratamiento (1) con un haluro de hidrógeno y después con un sulfuro; o (2) con una mezcla de bisulfuro a un sulfuro. El bisulfuro o el sulfuro podrá ser una sal de un metal alcalino, de amonio o de otro metal deseado o una amina.

20

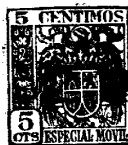
25

Pueden prepararse los sulfonatos de los compuestos furfuralidénicos, por reacción con bisulfuro, a temperaturas desde la ambiente para arriba. En la mayoría de los casos es ventajoso conducir la reacción a temperatura entre unos 70 y 130°C., pero podrán usarse temperaturas tan bajas como la del local. Si se usa dióxido de azufre, de preferencia se conduce la reac-



ción a presión de 25 a 300 libras por pulgada cuadrada, y/o a temperatura baja, como de unos 20° C. El tiempo de reacción varía algo según la compatibilidad de los reactivos. Así, si se usa solución homogénea de reactivos, ordinariamente se completará la reacción en de media hora a dos horas. Pero si la solución de los reactivos no es homogénea, podrán requerirse de 6 a 8 horas o más. De general se usa agua como medio solvente para el bisulfito y el compuesto furfurilidano, pero si no se obtiene suficiente solubilidad, podrán usarse otros solventes. Se adaptan en particular las mezclas de agua y solventes orgánicos miscibles con agua, porque el agua es buen solvente para el bisulfito, y el solvente orgánico es bueno para el compuesto furfurilidano. Son solventes adecuados; metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol terciario, dioxano, los mono-ésteres alifáticos mas bajos de glicol etilénico y de glicol dietilénico, como éter mono-álifático de glicol etilénico, éter mono-butílico de glicol dietilénico, etc. Además, podrán usarse ketonas inertes como solventes de reactivos en la producción de sulfonatos. A veces suele convenir usar ketonas activas como intermediarias en la preparación de sulfonatos. Así, podrá medirse el bisulfito para que la ketona reaccione con el compuesto furfurilidano, de modo que la ketona entregue bisulfito a dicho compuesto.

Otros de los ácidos sulfónicos y sulfonatos que



13

44

104^a 94

5 pueden usarse con este invento se obtienen condensando un ácido sulfónico con una sustancia que contiene un anillo furán como substituyente. Por ejemplo, el ácido sulfónico de hidroxibenzaldehído puede condensarse con mono-furfurilideno-acetona. Podrá tratarse el ácido mono-sulfónico resultante con un bisulfito o dióxido de azufre en agua para producir un ácido polisulfónico o un polisulfonato. Los compuestos mono-, o poli-sulfónicos pueden resinificarse con furfural para producir un material de cationes activos. Debe notarse en los ejemplos que preceden, que podrán usarse indistintamente ácidos sulfónicos o sulfonatos de compuestos mono-, o difurfurilideno.

10 Se prefiere que los sulfonatos destinados a uso con este invento no contengan ningún grupo amino básico, porque estos grupos tienden a formar sales internas con el grupo sulfónico y reducen la actividad catiónica de la resina, en particular si se usa la resina como permutadora de cationes, como cuando se trata de permutar metales de tierras alcalinas con sodio. Sin embargo, el invento no está limitado por la exclusión de los grupos aminos, y podrán estar presentes si se desean.

15 De preferencia se resinifican los ácidosulfónicos con furfural, aunque parte del furfural podrá reemplazarse con otros aldehídos, en particular formaldehído, un polímero de formaldehído o alguna sustancia que rinda formaldehído. Los otros aldehídos que pueden usarse son: acetaldehído, butaldehído, heptaldehído, oxetonal-

793 ENE



164894

5

10

15

20

25

alcohol, ureolina, bisulfalohido, etc. Los productos pre-
 parados con furfural, solo o mezclados con resto de una
 proporción equimolecular de formaldehido, son superiores
 a los que se preparan con otros aldehidos o en otras
 preparaciones. La relación molar de aldehido a sulfonato
 puede variar según las propiedades de cada uno. Usualmente
 se prefiere una relación molar de aldehido a sulfonato
 entre 1:1 y 3:1. Se regula la relación molar de esta
 mezcla tomando en consideración el hecho de que la hin-
 chazón y solubilidad aumentan en la dirección del en-
 tretecho bajo la mezcla, así como que la actividad se ve-
 nace hacia el límite alto de la mezcla.

Usando condensers. Los sulfonatos con furfural,
 formalina u otro aldehido, bajo condiciones secas, neutra
 o alcalina, siguiendo gelación seca, como indican los
 ejemplos anteriores.

Aunque la gelación de los productos de condensa-
 ción de sulfonato-aldehido se hace en ausencia de ácido,
 en la práctica conviene inducir la gelación con un
 ácido o sal de ácido. Para este objeto son adecuadas
 y eficaces las ácidos minerales fuertes, como sulfúrico,
 clorhídrico y fosfórico. Pueden usarse otras substan-
 cias, como sales de ácido, nitrato, sulfato férrico, alu-
 mino férrico, trifluoruro de boro, mezclas de ácidos mi-
 nerales, como la del ácido clorhídrico con una de las sa-
 les anteriores, etc. La cantidad del ácido depende de
 su clase. En general, la relación molar de ácido a sul-



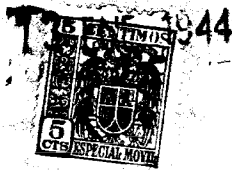
13

204894

fonato debe estar entre 1:4 y 3:1, y de preferencia de como 1.5:1.

5 Después de la relación del producto de condensación de sulfonato-aldehído, de preferencia se dejan curar los gels a la temperatura ambiente hasta que se pongan bastante duros para moldear. Se molde al gel al tamaño deseado, a saber, para que pase por tamiz de 10 a 12 mallas. Se seca y cura el gel al calor en la forma deseada. Las operaciones de curado y secado se hacen entre 10 15 y unos 200° C. Dado luego, el tiempo variará algo con la temperatura. Usualmente bastará de 1/2 hora a una 24 horas. Cuando menos parte del curado y secado se hacen a curado menor 100° C., y de preferencia unos 130° C. De ha visto que se obtiene un producto más insoluble cuando se cura la resina a unos 130° C. Así 15 no tiene color, mientras que si se le cura a temperatura más baja, podrá ser ligeramente color a la solución en tratamiento después de largo contacto.

20 Si se desea, podrán incluirse en las composiciones resinasas otras materias que contribuyan a la actividad catiónica y que reaccionen con aldehídos diferentes de los ácidos sulfónicos furílicos, a saber, fenoles, 2-rolas polihídricas, fenoles mono-, y poli-hídricos sulfonales, otros ácidos sulfónicos aromáticos, etc. 25 También pueden usarse sustancias reactivas con aldehído relativamente inertes, como urea, diclorodiamida, las amina trialinas, como melamina, las sulfonamidas, etc.



164894

Los materiales resinosos de este invento pueden usarse solos o mezclados con otros materiales de cationes activas.

Además, se les puede aplicar antes de su gelación a un portador adecuado, como tierra diatomácea, arcillas, carbón vegetal, etc. De este modo se extiende la resina sobre la superficie de un material relativamente inerte, y se puede usar una cantidad más pequeña que la cualquier otro medio para obtener la misma área activa.

Los materiales activos preparados según este invento son útiles para activar cationes de un medio fluido, en particular de soluciones acuosas. Podrán usarse las resinas en la forma activada con hidrógeno, para retirar cationes de soluciones de bases. Los materiales resinosos de cationes activas también se les puede usar como materiales de permuta bajo los principios aplicados al uso de zeolitas naturales y sintéticas. Por ejemplo, podrá activarse la resina con una sal de sodio, como cloruro de sodio, al entrar en contacto con una solución que contenga cationes de calcio, magnesio, etc., se permutarán estas iones con los iones de sodio.

Las soluciones activadoras o regeneradoras son soluciones ácidas diluidas o soluciones de sal diluidas, a saber, de 0.2 a 10 % de ácido sulfúrico o clorhídrico, o de cloruro de sodio o potasio, etc.

Para que una resina sea bastante insoluble en el arte de purificar aguas, deberá tener una solubilidad tan baja, que no sea disuelta rápidamente por la so-



164394

lución en tratamiento. Así, el agua no debe disolver más de como 1 parte de resina en 1000 partes de agua cuando se la pasa por el lecho de resina (después del primer ciclo de activación, agotamiento o reactivación de la resina).

Los materiales resinosos son útiles para gran variedad de propósitos. Podemos mencionar como ejemplos algunas de sus aplicaciones, a saber: Purificación de agua; purificación de jugos de azúcar; purificación de agua de cañerías de plomo; eliminación de iones de metales pesados, no combustibles, bebidas y productos farmacéuticos; clarificación de soluciones que contienen materias colorantes, etc. También pueden usarse los productos de condensación a la recuperación de cationes útiles de metales en las soluciones diluidas, por ejemplo: oro del agua de mar; cromo del licor de las curtientes al cromo, y plata de los baños de fotografía. Otras aplicaciones importantes de nuestros materiales se relacionan con la absorción y adsorción de gases, como amoníaco, las aminas, como trietilamina, y amina metílica, de un medio fluido, ya sea disueltos en un líquido, o de vapores.

Los ácidos sulfónicos furílicos resinificados pueden ser usados en procedimientos de reducción, como en la reducción de iones férricos a iones ferrosos; en la reducción de iones de manganeso a un grado inferior de oxidación; en la reducción de otros cationes, desde su estado metálico; y en muchas otras operaciones de re-



13

164894

ducción.

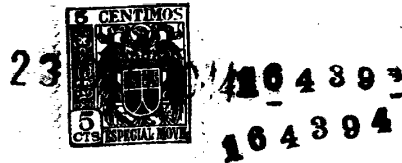
5 Es evidente que podrían haberse muchas variaciones en los procedimientos y en las composiciones aquí descritos sin que haya desviación del espíritu y alcance del invento, que está definido en las siguientes cláusulas o capitulo reivindicativo.

-o- N O T A -o-

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º - Un procedimiento para la preparación de materiales de cationes activos que consiste en poner en reacción un sulfonato orgánico con sustitución de alfa-furilo, con un aldehído; en hacer que se convierta en gel el producto de condensación resultante; y en coagular el gel así obtenido hasta que se torne insoluble.

20 2º - Un procedimiento según el punto 1º., en el cual se condensa el sulfonato orgánico con cuando menos un aldehído, incluyendo furfural.



3º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en el que se hace que se convierta en gel el producto de condensación mediante la adición de suficiente ácido para regular el pH a menos de como 4.

5

4º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en que dicho sulfonato orgánico es fulfonato 1-alpha-furilo-ketona.

10

5º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en que dicho sulfonato orgánico es 1-5-di-alpha-furilo-3-ketopentano-disulfonato-1,5.

15

6º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en el cual se condensa el sulfonato orgánico con cuando menos un aldehído en un medio acuoso para producir una solución homogénea; y se añade un ácido mineral fuerte a dicha solución, en tal cantidad, que la relación molar entre el ácido y el sulfonato está entre 1:4 y 3:1, y se calienta el gel a una temperatura entre como 50 y 200° C., por tiempo suficiente para que se insolubilice el gel.

20

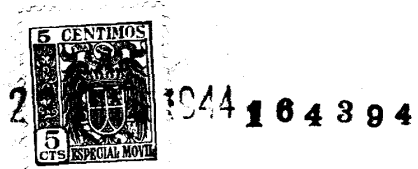
7º - Un procedimiento para condensar un sulfonato orgánico con sustitución de alpha-furilo, con un aldehído, virtualmente como se ha descrito y demostrado.

8º - Un procedimiento para la preparación de materiales de cationes activos.

25

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria cons-



ta de cuarenta y siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1944

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



13

3º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en el que se hace que se convierta en gel el producto de condensación mediante la adición de suficiente ácido para regular el pH a menos de como 4.

5

4º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en que dicho sulfonato orgánico es sulfonato 1-alpha-furilo-ketona.

10

5º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en que dicho sulfonato orgánico es 1-5-di-alpha-furilo-3-ketopentano-disulfonato-1,5.

15

6º - Un procedimiento según cualquiera de los puntos que preceden, en el cual se condensa el sulfonato orgánico con cuando menos un aldehído en un medio acuoso para producir una solución homogénea; y se añade un ácido mineral fuerte a dicha solución, en tal cantidad, que la relación molar entre el ácido y el sulfonato esté entre 1:4 y 3:1, y se calienta el gel a una temperatura entre como 50 y 200° C., por tiempo suficiente para que se insolubilice el gel.

20

7º - Un procedimiento para condensar un sulfonato orgánico con sustitución de alpha-furilo, con un aldehído, virtualmente como se ha descrito y demostrado.

25

8º - Un sulfonato alifático con sustitución de alpha-furilo, reaccionando e insolubilizado por cuando menos un aldehído, incluyendo furfural.

9º - Un sulfonato de 1-alpha-furilo-ketona, reaccionado e insolubilizado por cuando menos un aldehído

13 EN



incluyendo furfural.

10^a - Un producto de condensación insolubilizado de cuando menos un aldehído, incluyendo furfural, y 1,5-di- α -furilo-3-*tert*-butoxano-disulfonato-1,5.

5 11^a - Un producto de condensación insolubilizado, de cuando menos un aldehído, incluyendo furfural, y un sulfonato 1- α -furilo-3-*tert*-butoxano.

10 12^a - Un sulfonato orgánico con sustitución de α -furilo reaccionado e insolubilizado por cuando menos un aldehído, cuandoquiera que sea preparado según el procedimiento aquí particularmente descrito y descrito.

13^a - Un procedimiento para la preparación de materiales de reacción activa.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Dicha Memoria consta de cuarenta y siete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 ENE. 1944

L. A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder