

209569

30 MAY. 1934



PATENTE DE INVENCION

Le. A 1538

209569

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de resinas artificiales
"utilizables para intercambio de aniones"

SOLICITANTES: Farbenfabriken B A Y E R, Aktiengesellschaft,
entidad alemana, domiciliada en LEVERKUSEN-
Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas artificiales utilizables para intercambio de aniones y está caracterizado porque éteres de oxicompuestos aromáticos, conteniendo por lo menos un átomo básico de nitrógeno, preferentemente en forma de un grupo cuaternario de amonio, o bien conteniendo aquellos grupos atómicos que facilitan la introducción de átomos básicos de nitrógeno en la molécula del éter, se condensan en medio ácido con aldehidos preferentemente formaldehido, sometiendo eventualmente los productos de condensación a un tratamiento ulterior con compuestos



por los que se introducen átomos básicos de nitrógeno en la molécula de resina.

- Grupos atómicos, por los que se pueden introducir átomos básicos de nitrógeno, son, por ejemplo, el grupo halogenometílico, enlazado al núcleo, o el grupo halogenometílico o halogenometilénico fijado en forma alifática y cuyo átomo de halógeno está activado, por ejemplo, por medio de un grupo de hidroxilo, libre o esterizado, sobre el átomo de carbono contiguo o bien mediante un grupo cetónico.
- 15.
20. Por tanto, en concepto de materias primas, para la obtención de los nuevos intercambiadores de aniones, se pueden citar por ejemplo, éteres alquilarílicos que contienen en la parte alifática del éter un átomo reactivo de halógeno tal como por ejemplo, bromuro fenoxietílico $C_6H_5OCH_2 \cdot CH_2Br$, o bien los productos de reacción de epiclorhidrina con mono y dioxibenzoles. Además, éteres alquilarílicos, halogenometilados en el núcleo aromático; éteres diarílicos y éteres cíclicos, o éteres cíclicos y aromáticos, que contienen otros grupos atómicos con átomos de halógeno activados, pudiendo citar como
- 25.
30. éteres adecuados, por ejemplo, anisol, fenetol, éteres difenílicos, bióxido difenilénico, óxido difenilénico.

- Para introducir grupos básicos en dichos éteres son adecuados, tanto aminas primarias y secundarias, como también aminas terciarias, alifáticas, así como poliaminas alifáticas, que pueden contener átomos terciarios de nitrógeno, o bien bases heterocíclicas que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno, y productos de hidrogenación de estas bases heterocíclicas, y cuyos átomos de nitrógeno pueden estar
- 35.



- alquilados. Particularmente importantes son intercambiadores
40. con grupos cuaternarios de amonio, porque con ellos pueden eliminarse tambien compuestos debilmente ácidos de las soluciones acuosas, tales como ácido carbónico, sulfuro de hidrógeno y ácido silícico, pudiendose intercambiar, hasta de soluciones neutras y alcalinas, aniones contra hidroxiliones.
45. Se obtienen estos intercambiadores mediante reacción de los compuestos arriba citados con bases terciarias. En concepto de dichas bases se emplean preferentemente aquellas de reducido peso molecular, aunque, como es lógico, tambien se prestan a este fin otras bases terciarias.
50. La condensación con formaldehido o sus polímeros, para obtener el cuerpo de resina, puede realizarse con las sales cuaternarias de amonio de los éteres aromáticos, y en este caso podrá resultar adecuado emplear conjuntamente un segundo componente de resina en concepto de "humector" que, por su parte,
55. no posee grupo atómico alguno, activa al intercambio, pero siendo en lo posible polifuncional en relación con el formaldehido. Compuestos adecuados de este tipo, son por ejemplo, éteres alquilarílicos, tales como éteres fenilometílicos, pirocatequinéticos, naftilometílicos o cíclicos, tales como, por
60. ejemplo, óxido difenilénico, dióxido difenilénico, así como hidrocarburos, como xilol, naftalina o bien sus mezclas, tales como por ejemplo, la fracción de la destilación del alquitrán de la hulla que hierve a 205-400° C., y que se encuentra en el mercado bajo la denominación de "aceite de antraceno". Pero,
65. como humectores se prestan tambien los productos de cloro-



metilación de compuestos adecuados. En este último caso y después de realizada la condensación, podrá ponerse en reacción el halogeno reactivo, eventualmente todavía presente en la resina, con bases orgánicas, introduciendo más grupos amino-
70. activos.

Pero, como hemos asimismo descubierto, la condensación con formaldehído podrá también realizarse mediante éteres aromáticos exentos de nitrógeno y que contienen átomos reactivos de halogeno. En este caso, la introducción de
75. grupos básicos, activos en el intercambio, y con ello la transformación en el intercambiador de aniones, se verifica entonces mediante calentamiento de la resina triturada junto con una base adecuada.

Los intercambiadores de uniones, obtenidos según este procedimiento, se distinguen sobre los cambiadores
80. conocidos por su mayor capacidad de fijar ácido silícico y por su mejor resistencia.

EjemPlo 1.

A una solución de 94 grs. de fenolen 94 grs. de
85. epiclorhidrina se agregan, a gotas y agitando, en el transcurso de unas dos horas, 180 cm.cúb. de una solución acuosa de trimetilamina al 37% vol., aumentando después en el transcurso de otras dos horas la temperatura lentamente hasta 100° C. A continuación se adicionan 60 grs. de paraformaldehído y,
90. después de remover durante aproximadamente 1/2 hora, 60 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 70% en peso. La temperatura sube de 65° a 98° C. y se obtiene una solución débilmente amarilla

30 MAY



95. clara, viscosa, que al calentarla durante la noche a unos 90° C. se solidifica formando un gel claro que puede cortarse con el cuchillo y que se secará a 110° C.

Después de remojar el cambiador triturado en agua y transformación en la base libre por medio de lejía de sosa cáustica, 100 cm.cúb. de cambiador absorben de una solución acuosa, diluida, de ácido clorhídrico, 76 milivales de HCl (1 milival = 1 cm.cúb. de n/l HCl).

100. Pero, la preparación de un cambiador de aniones no está de ningún modo limitada al modo de trabajo antes descrito, sino podrá variar entre amplios límites. Se podrá, por ejemplo, condensar primero fenol y epíclorhidrina bajo la influencia catalítica de escasas cantidades de trimetilamina anhidra y hacer reacción a continuación el producto de condensación con trimetilamina para obtener la base cuaternaria; o bien preparar primero óxido fenoxipropilénico y poner este en reacción con una amina terciaria para obtener la base cuaternaria; o finalmente se puede poner en reacción epíclorhidrina con trimetilamina, por ejemplo, mediante introducción de la base terciaria anhidra en una solución de epíclorhidrina, en un disolvente orgánico, tal como bencina, xilol, éter difenílico, y condensar con fenol el producto así obtenido, que se separa en forma de cristales blancos. Finalmente, en lugar de fenol pueden emplearse también otros mono o polioxicompuestos aromáticos, tales como resorcina y pirocatequina.

EJEMPLO 2.

120. 280 grs. de fenol cristalizado se funden mediante paso de trimetilamina gaseosa y luego se mezcla con 280 grs.



- de epíclorhidrina. Empezando a calentar a unos 70° C., la temperatura aumenta, sin aportar calor, hasta 125° C. llevándose por calentamiento hasta unos 150° C. sin que se presente ebullición. A continuación se deja enfriar y se introduce trimetilamina, refrigerando a 35-50° C. Para terminar la reacción
125. del producto de condensación fenol-epíclorhidrínico con la base terciaria, se agregan aún 100 cm.cúb. de solución de trimetilamina, llevando la temperatura lentamente (en el transcurso de 3 horas) a 118° C. A continuación se adiciona 180 grs. de
130. paraformaldehído y, a 60° C., 110 cm.cúb de ácido sulfúrico al 70% en peso. La temperatura sube lentamente a 102° C. y ahora resulta la mezcla de reacción claramente soluble en el agua. En el transcurso de 15 minutos se introducen a gotas 85 grs. de éter difenilico y luego se agregan otros 80 grs. de para-
135. formaldehído y 40 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 70% en peso. Al cabo de unos 20 - 30 minutos se vierte la solución viscosa a un recipiente cerrado y se calienta durante unas 16 horas a 90-95° C., solidificándose para formar un gel solamente poco turbio que se corta en rajitas y se calienta durante 20
140. horas abierto a 120° C. Se tritura el cambiador a un tamaño de granos de 0'5 - 1'5 mm., se remoja al agua, se transforma con lejía de sosa cáustica diluida en la base libre, y se elimina lavando el exceso de álcali.

- Filtrando una solución n/10 de sal común por
145. 100 cm.cúb. del cambiador, se forman por intercambio de iones de Cl contra iones de OH, 66 milivales de NaOH. Este rendimiento



intercambiador queda aumentado hasta 75 milivales de NaOH por 100 cm.cúb de cambiador, si se calienta éste a 100º C. a presión, con exceso de solución de trimetilamina acuosa.

150. EJEMPLO 3.

0.75 moles de la sal cuaternaria de amonio, obtenido mediante reacción de bromuro fenoxietílico $C_6H_5OCH_2CH_2Br$ con trimetilamina, se calientan agitando conjuntamente con 40 grs. de éter difenílico, 60 grs. de paraformaldehído y 35 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 70% en peso, hasta la ebullición. Por lo pronto la temperatura se mantiene, sin necesidad de calentamiento exterior, durante algún tiempo a 108-109º C., manteniéndose así durante aproximadamente 1 hora. Calentando durante la noche en la cámara de baño maria a 90-95º C., la solución viscosa se solidifica, formando un gel sólido, algo turbio, que se calienta todavía durante 14 horas a 120º C. 100 cm.cúb. de cambiador triturado y remojado en el agua, regenerado con lejía de sosa cáustica y libre de álcali, libran de una solución diluida, neutra, de sal común 58 milivales de NaOH.

165. EJEMPLO 4.

En una emulsión de 170 grs. de éter difenílico y 35 grs. de paraformaldehído en 170 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 75% en peso, se introduce, agitando intensamente, cloruro de hidrógeno durante tanto tiempo - cuidando mediante refrigeración que la temperatura no exceda de 75º C - hasta que ya no queda absorbido más HCl. Este lapso de tiempo representa aproximadamente 1 hora. Al producto de clorometilación se agregan ahora 100 grs. de la sal amónica cuaternaria, obtenida mediante reacción de trimetilamina con éter clorometilodifenílico, así



175. como 120 grs. de paraformaldehido, calentando la mezcla, agitando. A unos 108° C. hierve la solución lechosa obtenida, volviéndose pronto más espesa y solidificándose formando un gel sólido, al calentar durante un tiempo prolongado a 90-95° C. Se tritura este gel y se calienta abierto durante 36 horas a 180. 100° C. 100 cm.cúb. de la resina, triturada a un tamaño de grano de 0'5 - 1'0 mm. y remojada, son capaces, después de un tratamiento con lejía de sosa cáustica y eliminación por lavado del exceso de álcali, de intercambiar desde una solución diluida de sal común, 17 milivales de iones Cl contra iones de hidroxilo. En cambio, si se calienta el cambiador con solución 185. de trimetilamina durante unas horas a presión hasta 100° C., el rendimiento de intercambio de 100 cm.cúb. de cambiador aumenta a 60 milivales.

EJEMPLO 5.

190. 170 grs. de éter difenílico, 60 grs. de paraformaldehido y 100 cms.cúb. de ácido sulfúrico al 70% en peso, se emulsionan mediante empleo de 10 grs. de emulgador, removiendo fuertemente, haciendo pasar durante 2 horas una fuerte corriente de cloruro de hidrógeno. La temperatura sube hasta 53° C. y luego 195. vuelve a descender lentamente. Una vez quede terminada la absorción de HCl, se agregan a la emulsión lechosa 75 grs. de paraformaldehido y en el transcurso de una media hora se calienta hasta 113° C. Se obtiene una masa blanca, en forma de pomada, que se calienta por lo pronto cerrado durante 16 horas a 90- 200. 95° C. y luego abierto a 100° C. Se tritura el producto de condensación a un tamaño de grano de 0'5 - 1'0 mm. y se calienta en autoclave a 100° C., con solución acuosa de



205. trimetilamina. 100 cm.cúb. del cambiador así obtenido, hinchado en agua, después de regenerado mediante lejía de sosa cáustica y separación del álcali por lavado, son capaces de intercambiar 50 milivales de iones de Cl contra iones de OH.

EJEMPLO 6.

210. A una mezcla de 128 grs. de naftalina, 65 grs. de paraformaldehído y 100 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 70%, se introduce cloruro de hidrógeno, removiendo fuertemente. Aumenta la temperatura y la naftalina se vuelve líquida. Al cabo de aproximadamente una media hora se adicionan 80 grs. de cloruro (trimetilo)-3-fenoxi-2-oxi-propilamónico, $C_6H_5OCH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2N(CH_3)_3 \cdot Cl$ y al cabo de otros 30 minutos, 90 grs. 215. de paraformaldehído. En el transcurso de una media hora se calienta a 105° C. y al alcanzar esta temperatura se termina la introducción de HCl. Una vez adquiriera la mezcla resinosa caracter viscoso, se calienta todavía unas 16 horas a 90° C. y se seca abierto a 100° C. Se tritura la resina sólida así 220. obtenida a un tamaño de grano de 0'5 - 1'5 mm., se lava con agua y después se calienta a presión a 100° C. con solución de trimetilamina, 100 cm.cúb. del cambiador, hinchado en agua y después de regenerarlo con lejía de sosa cáustica y lavado, son capaces de intercambiar en una solución acuosa de sal común, 225. 56 milivales de iones de cloro contra iones de hidroxilo.

EJEMPLO 7.

650 grs. de cloruro fenoxietilo-trimetilamónico $C_6H_5OCH_2CH_2-N(CH_3)_3 \cdot Cl$ obtenido mediante reacción de cloruro fenoxietílico con trimetilamina, se calientan juntamente con



230. 255 grs. de éter difenílico, 350 grs. de paraformaldehído y 730 cm.cúb. de ácido sulfúrico al 70%, agitando, a 60-70° C. Sin aportar más calor, la temperatura sube a 109° C. manteniéndose así durante unos 15 minutos, presentando ebullición al reflujo. El producto de condensación que ahora se ha vuelto viscoso,
235. se calienta durante 12 horas a 90° C. y se solidifica después formando un gel amarillo parduzco y débilmente turbio. Este gel se corta en rajás y estas se calientan durante 24 horas a 110° C. Se obtienen aproximadamente 1730 grs. de Xerogel. Se muele éste, se hincha en agua y se lava hasta que el ácido quede
240. ámpliamente eliminado. A continuación se introduce el cambiador húmedo en una solución de trimetilamina acuosa al 10-15%, utilizándose para el producto remojado, por cada 100 grs. de Xerogel molido unos 100-120 cm.cúb. de solución de trimetilamina. Se deja reposar durante la noche y se calienta al día siguiente
245. y agitando, a 95-100° C. destilando el exceso de trimetilamina. La capacidad asciende por 100 ml. de cambiador hinchado, a 72 milivales.

EjemPlo 8.

783 grs. de cloruro fenoxietílico

250. $C_6H_5OCH_2CH_2.Cl$ se condensan con 600 grs. de una mezcla de bases de polietileno-poliaminas, de un punto de ebullición a 150-200°C., mediante introducción de dicho cloruro en el transcurso de 30 minutos, agitando, a la base calentada a 100° C. La temperatura sube a 120-130° C. y se mantiene aún durante 1 hora,
255. una vez quede terminada la introducción. A continuación se agregan a gotas, lentamente 250 grs. de cloruro de etileno y



- se hierve agitando, al reflujo hasta que la temperatura del producto de reacción sube a 160° C. El cloruro de etileno produce la formación de puentes de etileno entre átomos de nitrógeno y por tanto un aumento del tamaño de moléculas. Se
260. deja enfriar la solución viscosa, se agregan 525 grs. de ácido sulfúrico al 50%, 250 grs. de solución acuosa de formalina al 30%, 375 grs. de paraformaldehído y 125 grs. de éter difenilico, calentando a unos 100° C, hasta que el paraformaldehído
- 265 quede por completo disuelto. A continuación se enfría a 60-70° C. se amasa bien con 600 grs. de ácido sulfúrico al 70% y se vierte sobre chapas esmaltadas, donde la solución se solidifica pronto formando un gel que se calienta primero a 90° C. y luego durante 24 horas a 110° C. Se obtienen unos 2470 grs. de
270. aerogel que se muele, criba y se introduce para su hinchamiento en solución saturada de sal común. El cambiador de aniones así obtenido se distingue sobre aquel preparado puramente a base alifática, por su buena resistencia de granos. También pueden obtenerse en forma similar cambiadores de aniones equivalentes,
275. partiendo de bases polietileno-poliamicas de mayor o menor punto de ebullición.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
280. hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con 6 de junio de 1952 n° F 9207 IVc/39 c., acogándose, por lo



285. tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de resinas artificiales utilizables para intercambio de aniones";
290. caracterizándose por lo siguiente:

- 1º.- Procedimiento para la obtención de resinas artificiales utilizables para intercambio de aniones, caracterizado porque éteres de oxicompuestos aromáticos, conteniendo por lo menos un átomo básico de nitrógeno, preferentemente en forma de un grupo cuaternario de amonio, o bien conteniendo aquellos grupos atómicos que facilitan la introducción de átomos básicos de nitrógeno en la molécula del éter, se condensan en medio ácido con aldehidos, preferentemente formaldehido, sometiendo eventualmente los productos de condensación a un tratamiento
295. ulterior con compuestos por los que se introducen átomos básicos de nitrógeno en la molécula de resina.
- 300.

- 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque mezclas de éteres conteniendo grupos básicos con aquellas que contienen grupos atómicos que reaccionan con bases orgánicas formando éteres, se condensan con formaldehido.
- 305.

- 3º.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y 2ª caracterizándose porque compuestos que no contienen ningún grupo activo-intercambiable, ni tampoco ningún grupo atómico susceptible de ser transformado en tal grupo activo, pero que en cuanto a su reactividad en relación con formaldehido resultan en lo posible polifuncionales, se introducen por condensación en dichos cambiadores.
- 310.

20.589

30 MAY



- 13 -

315. 4º.-"Procedimiento para la obtención de resinas artificiales utilizables para intercambio de aniones"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY 1953

PHARMA-FABRIKEN BAYER, Aktiengesellschaft.