

---P.--- 11.049.---  
596 S.

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

209647



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2, van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN METODO DE PREPARAR PRODUCTOS ORGANICOS  
MACROMOLECULARES CON PROPIEDADES DEBILMEN-  
TE BASICAS".

-----

El presente invento se refiere a la preparación de nuevos productos orgánicos macromoleculares con propiedades débilmente básicas, que pueden usarse como permutadores aniónicos.

5 En la Patente española Número 204.692, se describe y reivindica la preparación y uso de permutadores aniónicos fuertemente básicos, cuyas propiedades de permutación iónica son debidas a la presencia de grupos de sulfonio. Es-



209647

5     tos compuestos de sulfonio macromoleculares pueden obtenerse introduciendo grupos de sulfonio en un compuesto orgánico macromolecular o formándolos en él, o polimerizando o policondensando compuestos de sulfonio de bajo peso molecular para obtener productos de elevado peso molecular.

    Más particularmente, se llamó la atención sobre productos en los cuales el átomo de azufre de los grupos de sulfonio lleva al menos un grupo alcoxiarilo.

10     Además de tener una gran capacidad los compuestos resultantes parecen tener una resistencia inesperadamente grande por ejemplo a los álcalis. Para obtener una gran capacidad resultó ser de importancia llevar a cabo la preparación del permutador aniónico fuertemente básico a baja temperatura ya que de otro modo ocurrirían reacciones secundarias indeseables.

15     Se encontró, del modo más inesperado, que estos permutadores aniónicos fuertemente básicos, que contienen en el azufre de los grupos de sulfonio al menos un grupo alcoxiarilo, cuando se calientan en la forma básica en  
20     solución alcalina, a temperaturas entre 75 y 150°C, se convierten en una forma modificada que tiene propiedades débilmente básicas. La conversión se lleva a cabo preferentemente entre 100 y 140°C porque a 90°C, la conversión requiere un largo tiempo para ser completa, mientras que a 140°C se  
25     completa por lo común al cabo de 1 hora, mientras que por encima de 150°C ocurre disociación. La capacidad total del permutador en la forma débilmente básica resultó ser no me-

209647



nor que en la forma fuertemente básica y los productos re-  
sultantes son muy estables. Así, no se encontró disminu-  
ción en la capacidad cuando el nuevo permutador se calen-  
tó a 140°C durante más de 150 horas en una solución de  
5 NaOH al 4%, ni hubo disminución de capacidad después de  
prolongada inmersión en una solución de melaza a 90°C.

Pueden obtenerse productos análogos por poli-  
condensación de productos débilmente básicos de bajo pe-  
so molecular preparados calentando un hidróxido de tria-  
10 ril sulfonio uno de los grupos arílicos del cual, por lo  
menos, lleva un grupo alcoxi, en una solución alcalina, o  
haciendo reaccionar dióxido de azufre, un halogenuro de  
tionilo, un halogenuro de un ácido aril sulfínico, o un  
sulfóxido de diarilo con un compuesto alcoxi arílico a una  
15 temperatura mayor que aquélla a la cual se forman princi-  
palmente los compuestos fuertemente básicos de sulfonio  
terciario.

Estos productos débilmente básicos pueden con-  
vertirse en productos macromoleculares por polimerización,  
20 por ejemplo, cuando ocurren en ellos grupos alquénicos, o  
por policondensación, por ejemplo, con formaldehído o con  
una sustancia que dé formaldehído.

Por ejemplo, el producto débilmente básico ob-  
tenido tratando hidróxido de trianisil sulfonio con NaOH  
25 al 4%, pueden condensarse a 120°C durante 10 horas con para-  
formaldehído en ácido sulfúrico concentrado.

Al seguir examinando los permutadores aniónicos



5 fuertemente básicos que tenían por lo menos un grupo alcoxi  
arílico unido al átomo de azufre de los grupos de sulfonio,  
se encontró que en estos cuerpos fuertemente básicos tam-  
bién habían de encontrarse grupos débilmente básicos si la  
temperatura no se había mantenido suficientemente baja du-  
rante la preparación.

Sin embargo, estos grupos débilmente básicos  
no perturban la actividad de los grupos fuertemente bási-  
cos.

10 Si la preparación de los nuevos productos dé-  
bilmente básicos se inicia desde un compuesto de sulfonio  
macromolecular fuertemente básico que está ya en estado  
granular, este estado se conserva durante el tratamiento  
con lejía, siendo el único fenómeno perceptible una con-  
15 tracción considerable y, además, si el compuesto de sulfo-  
nio fuertemente básico está en forma de una placa u hoja  
(véase solicitud Número 209.575), la conversión a la for-  
ma débilmente básica puede efectuarse sin dificultad. Los  
productos obtenidos por policondensación de los monómeros  
20 débilmente básicos pueden fragmentarse a la forma de grá-  
nulos o escamas. La policondensación puede realizarse tam-  
bién después de que la mezcla de reacción ha sido dispersa-  
da en un medio inerte a esta reacción, para obtener el de-  
seado tamaño de grano. Finalmente, es posible colar o pren-  
25 sar la mezcla de reacción para formar placas o películas o  
darle la forma de otros productos en otras maneras adecua-  
das para sustancias artificiales, antes de que la reacción

**209647**

esté terminada.

Los productos resultantes se adaptan muy bien para separar aniones fuertemente ácidos desde soluciones. En particular, su empleo en la desmineralización de zumos azucarados debe mencionarse. En contraposición a los permutadores aniónicos débilmente básicos usualmente empleados para esta finalidad, no se forman productos de descomposición, ni incluso cuando se usan durante largo tiempo los permutadores.

Las películas o membranas formadas a partir de los nuevos productos pueden emplearse ventajosamente en electrolisis o electrodiálisis.

Por consiguiente, el presente invento se refiere a un método de preparar nuevos productos orgánicos macromoleculares que tienen propiedades débilmente básicas cuyo método se caracteriza porque un compuesto macromolecular fuertemente básico que contienen grupos de alcoxi aril sulfonio se calienta en estado básico en una solución alcalina a temperaturas entre 75 y 150°C o el producto macromolecular se forma por policondensación de un compuesto de azufre débilmente básico que se prepara calentando un hidróxido de sulfonio triarílico del cual por lo menos uno de los grupos arílicos lleva un grupo alcoxi, en una solución alcalina, o haciendo reaccionar dióxido de azufre, un halogenuro de tionilo, un halogenuro de un ácido aril sulfínico o un sulfóxido diarílico con un compuesto alcoxi arílico a una temperatura mayor que aquélla a la cual se forman principalmente los compuestos de sulfonio



209647

terciario fuertemente básicos.

Además, el invento se refiere a la aplicación de estos nuevos productos para intercambiar aniones desde soluciones.

5                    Como aplicación especial puede mencionarse la desmineralización de agua y soluciones de productos orgánicos tales como zumos azucarados.

                  También es posible usar el permutador aniónico en otros medios tales como alcoholes, éteres, esteres y  
10                    halógeno alcanos, para combinar iones orgánicos disueltos en ellos.

                  El invento se seguirá explicando con ayuda de los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

15                    25 partes en volúmen de un permutador iónico fuertemente básico preparado de acuerdo con la Patente española Número 204.692 a partir de 10 partes en peso de cloruro de trianisil sulfonio y 1 parte en peso de paraformaldehido con ayuda de ácido sulfúrico concentrado  
20                    a una temperatura menor de 80°C se llevan al estado básico por tratamiento con lejía de sosa y se calientan luego con 25 partes en volúmen de una solución de sosa cáustica al 4% a 120°C durante 10 horas. Durante este tratamiento, la resina se contrae a 13 partes en volúmen. El  
25                    permutador aniónico débilmente básico resultante tiene una capacidad de 1100 m eq/litro. La resina que constituía el

23 JUN  
209647  
5 CENTIMOS

material de partida tenía una capacidad de 500 m eq/litro en grupos fuertemente básicos.

La resina resultante consistía, según se comprobó, en granos duros de porosidad bastante baja. Sin embargo, pareció que la aptitud de la resina para el lavado era ampliamente suficiente.

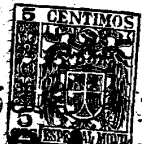
### EJEMPLO 2.

25 partes en volúmen de un permutador aniónico fuertemente básico preparado de acuerdo con el ejemplo 1 de 8 partes en peso de cloruro de trianisil sulfonio y 1 parte en peso de paraformaldehído, pero a una temperatura ligeramente superior a causa de lo cual el permutador contiene 350 m eq/litro de grupos fuertemente básicos y 350 m eq/litro de grupos débilmente básicos, se calentaron con 25 partes en volúmen de sosa cáustica al 4% a 125°C durante 10 horas. Durante este proceso la resina se contrae a 19,5 partes en volúmen. La capacidad en grupos débilmente básicos resultó ser de 770 m eq/litro, al paso que se estableció la presencia de sólo cantidades muy pequeñas de grupos fuertemente básicos.

El producto consistía en granos duros con una gran resistencia mecánica. En comparación con el producto obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, la velocidad de difusión y la aptitud para el lavado del nuevo producto resultaron ser considerablemente mayores.

### EJEMPLO 3.

100 partes en peso de  $AlCl_3$  pulverulento seco



23  
209647

se disuelven en 108 partes en peso de anisol, elevándose la temperatura a 75°C. Luego, se añaden lentamente 44 partes en peso de cloruro de tionilo y la temperatura se mantiene a 75°C durante 2 horas. La masa viscosa se vierte en 500 partes en peso de agua, durante lo cual el compuesto de  $AlCl_3$  se descompone y se separa cloruro de trianisil sulfonio. El producto bruto resultante se purifica por extracción con agua caliente y se seca luego. El rendimiento es de 80 a 90%.

10. 100 partes en peso de este monómero se disolvieron en 100 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado y se enfriaron a 0°C. Luego, se añadió con vigorosa agitación una solución de 10 partes en peso de paraformaldehído en 50 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado enfriado a 0°C. Enfriando, la temperatura se mantuvo por debajo de 80°C. El gel resinoso resultante se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas, como resultado de lo cual se obtuvo un endurecimiento secundario. Posteriormente, la resina se trituroó, se tamizó al tamaño de grano deseado (0,6 a 2 mm.) y se lavó con lejía sódica 1N y agua hasta que el producto estaba libre de sulfato.

25 El permutador aniónico obtenido resultó tener prácticamente sólo grupos débilmente básicos. La capacidad ascendió a 660 m eq/litro. La resistencia mecánica fué muy buena, como lo fué la aptitud para el lavado.

La hinchazón del permutador aniónico durante la transición del estado de sal al estado básico ascendió



23  
209647

a un máximo de 5%.

Si la preparación del monómero se hubiera realizado a 0°C en lugar de a 75°C, se habría obtenido un permutador aniónico fuertemente básico.

5 EJEMPLO 4.

450 partes en peso de cloruro de trifenil sulfonio siruposo, fuertemente básico, preparado haciendo reaccionar  $\text{SO}_2$  y  $\text{AlCl}_3$  sobre fenetol a 0°C, se agitaron con 500 partes en peso de una solución caliente al 4% de sosa cáustica. El hidróxido de sulfonio formado no se disuelve en ella. El líquido acuoso se decanta y el tratamiento se repite en un autoclave con 250 partes en peso de una solución al 4% de sosa cáustica a 120°C durante 10 horas.

El producto siruposo débilmente básico resultante se neutralizó con ácido sulfúrico y las sales obtenidas se secaron en el vacío.

Las sales anhidras se disolvieron luego en ácido sulfúrico concentrado y se condensaron con paraformaldehído en la forma descrita en el Ejemplo 3.

El producto resultante contenía prácticamente sólo grupos débilmente ácidos y tenía una capacidad de 700 m eq/litro. El producto pareció muy fácil de lavar y muy resistente contra el calentamiento y lejías.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 5 de Junio de 1952, bajo el Número 170.102, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.



209647

-----  
--- N O T A ---  
-----

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

- 5                    1º. Un procedimiento de preparar nuevos productos orgánicos macro-moleculares con propiedades débilmente básicas, caracterizado por que un compuesto macromolecular fuertemente básico que contiene grupos de alcoxi aril sulfonio se calienta en estado básico en solución alcalina a temperaturas entre 75 y 150°C o se efectúa una  
10                    policondensación con un compuesto de azufre débilmente básico que se prepara calentando un hidróxido de triaril sulfonio un grupo arílico del cual, por lo menos, lleva un grupo alcoxi en solución alcalina, o haciendo reaccionar  
15                    dióxido de azufre, un halogenuro de tionilo, un halogenuro de un ácido aril sulfínico o un sulfóxido de diarilo con un compuesto alcoxi-arílico a una temperatura mayor que aquélla a la cual los compuestos de sulfonio ter-



209647

ciario fuertemente básicos se forman principalmente.

2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que un permutador aniónico fuertemente básico, preparado por policondensación de una sal de trialcoxi aril sulfonio, se calienta en estado básico con lejía diluída a una temperatura entre 75 y 150ºC.

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que un hidróxido de trialcoxi aril sulfonio se convierte a una temperatura entre 75 y 150ºC con ayuda de lejía diluída para formar un producto débilmente básico que se policondensa para formar una resina.

4º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por que una sal de trialcoxi aril sulfonio se prepara a una temperatura elevada y el producto resultante se policondensa para formar una resina.

5º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 4º., caracterizado por que el material de partida es un producto macromolecular en forma de granos, hojas o placas, por que durante la policondensación, se forman granos, hojas o placas.

6º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º., caracterizado por que la condensación se realiza en un medio indiferente, en el cual se divide la



23 JUN

209647

mezcla de reacción para obtener el tamaño de grano deseado.

7º. Producto granular preparado por el procedimiento de acuerdo con los puntos 5º. y 6º.

5 8º. Hojas o placas preparadas por el procedimiento de acuerdo con el punto 5º.

9º. Un método de permutar aniones en soluciones con ayuda de permutadores aniónicos débilmente básicos, caracterizado por que para ello se usa un producto macromolecular preparado por el procedimiento según los puntos 1º. a 6º.

10 10º. Un método de desmineralizar zumos azucarados con ayuda de permutadores aniónicos débilmente básicos, caracterizado por que para ello se usa un producto macromolecular preparado por el procedimiento según los puntos 1º. a 6º.

11º. Un método de preparar productos orgánicos macromoleculares con propiedades débilmente básicas.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

23 JUN. 1953

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

M/L/L.