

1960

A 46384
Case 809.606 IJ (AMS)



257595

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 25 de Abril de 1960, con el núm. 257.595.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, - Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS DE CAMBIO CATIONICO"

Este invento se refiere a la preparación de una resina cambiadora de cation del tipo ácido sulfónico que posee una estructura macro-reticular, por medio de un nuevo procedimiento y se refiere, asimismo, a la preparación directa de esteres mediante la reacción de ácidos orgánicos con olefinas en presencia de dicha resina. Un aspecto más de este invento se refiere al empleo de la resina cambiadora de cation del tipo ácido sulfónico en la catálisis de reacciones que se llevan a cabo en medios no acuosos y que se catalizan por el ion hidrógeno.

5

10

257595



La esterificación directa de olefinas con ácidos orgánicos puede descomponerse en dos problemas principales: (1) la reacción de esterificación de la olefina con el ácido; y (2) la separación del ester orgánico resultante del catalizador y/o del resto de la mezcla de reacción. Cuando se utiliza el tipo usual de catalizador ácido, por ejemplo, el ácido sulfúrico o el ácido bencenosulfónico, en la esterificación de isobutileno con ácido acético, el catalizador de ácido sulfúrico puede eliminarse de los productos orgánicos de reacción por lavado con agua. No resulta económico recuperar el ácido sulfúrico por concentración. Tampoco es económico desechar el ácido sulfúrico puesto que contiene ácido acético. Aunque el ácido sulfúrico puede separarse del ácido acético, el ácido acético está entonces tan diluido que no resulta económico concentrarlo. Estas dificultades se discuten con cierto detalle en Ind. Eng. Chem. 30, 55-8 (1938), y se han realizado una serie de intentos para vencer estas dificultades. Ninguna de las sugerencias que se han realizado para separar el ester de los catalizadores ácidos solubles son satisfactorias.

Se ha descubierto que se obtiene una serie de notables ventajas cuando se utiliza, en reacciones de esterificación que emplean olefinas y ácidos orgánicos, una resina ácida cambiadora de ión en lugar de los catalizadores usuales, solubles, fuertemente ácidos. Las ventajas que se obtienen mediante la aplicación de este nuevo procedimiento comprenden la facilidad de la reacción, la forma conveniente en la que puede separarse el catalizador de los productos de reacción, la falta de cuerpos de

257595



color producidos en el ester por la presencia del catali-
zador de resina, los aspectos económicos de reciclar el-
catalizador sólido de resina recuperado para su nuevo em-
pleo en una ulterior esterificación, y la falta de corro-
sión de la instalación metálica. Además, como la resina-
ácida cambiadora de ión puede separarse fácilmente del -
ácido acético sin transformar sin diluir dicho ácido, és-
te puede reciclarse sin ningún tratamiento adicional. Es
este procedimiento con resinas cambiadoras de ión tiene la
ventaja adicional, particularmente en el caso de los és-
teres alcohólicos terciarios, de permitir la eliminación
completa de ácidos fuertes de los ésteres antes de la pu-
rificación de los ésteres por los métodos usuales como,-
por ejemplo, la destilación. Estos ésteres alcohólicos -
terciarios son inestables en presencia incluso de trazas
de ácidos fuertes, particularmente a temperaturas eleva-
das. Si se utiliza un catalizador homogéneo, como el áci-
do sulfúrico, es prácticamente imposible eliminar todas-
las trazas de ácido fuerte sin neutralización y el ester
de alcohol terciario experimenta, en general, una em-
plia descomposición en la destilación. Empleando ácido -
sulfúrico como catalizador, el ácido alifático sin reac-
cionar no puede reciclarse sin purificación intermedia y,
por lo tanto, no pueden obtenerse rendimientos elevados.

El empleo de resinas cambiadoras de cation como ca-
talizadores para la reacción de olefinas y ácidos alifáti-
cos se ha indicado en la técnica anterior. Aunque su em-
pleo como sustituto de otros catalizadores, como el áci-
do sulfúrico, presenta efectivamente ventajas tales como
la facilidad de eliminación del catalizador del producto,

257595



etc., tiene también serias desventajas. Su actividad catalítica es menor que la de muchos catalizadores homogéneos utilizados ordinariamente y, frecuentemente, precisan tiempos de reacción prolongados a elevadas temperaturas. Esto es una desventaja, en particular, en la preparación de ésteres de alcohol terciario, en la que la reacción entre la olefina y el ácido para formar los ésteres correspondientes tiene tendencia a invertirse a temperaturas elevadas. Según se indicó en la técnica anterior, los rendimientos de ésteres varían del 17 % al 40 % cuando se emplean ácidos monocarboxílicos alifáticos con resinas cambiadoras de cation de la técnica anterior como catalizadores.

Es cierto, asimismo, que algunas de las reacciones que se catalizan por catalizadores ácidos homogéneos, no se catalizan por los cambiadores de cation del tipo sulfónico de la técnica anterior.

Se ha descubierto de modo sorprendente que la reacción de olefinas con ácidos carboxílicos en presencia de un catalizador de resina cambiadora de cation que contenga grupos ácido sulfónico puede efectuarse a bajas temperaturas, produciendo rendimientos elevados de ésteres, si las resinas cambiadoras de cation utilizadas como catalizadores se preparan por un procedimiento que dé lugar a resinas cambiadoras de cation que contengan grupos ácido sulfónico, que posean una estructura macro-reticular.

El término estructura "macro-reticular", tal como se utiliza aquí en la descripción, ejemplos y en las reivindicaciones, designa una estructura porosa, singular.



257595

De acuerdo con el presente invento, se consigue una resina cambiadora de catión adaptada para ser utilizada- como catalizador para reacciones que se lleven a cabo en medios esencialmente no acuosos y que se catalizan por -
5 ión hidrógeno, estando formado dicho catalizador por una resina cambiadora de catión, del tipo ácido sulfónico, - con enlaces tridimensionales y estructura macrorreticular, en la forma hidrógeno, que se halle esencialmente libre- de agua.

10 El invento proporciona, además, un procedimiento - para preparar la resina cambiadora de catión, que com--- prende la copolimerización de un monómero no saturado mo noetilénicamente, con un monómero polivinilidénico o con un éter polivinílico de un alcohol polivalente, en pre--
15 sencia de un "precipitante" que es un compuesto inerte - que actúa como disolvente para la mezcla de monómeros -- que se está copolimerizando, pero que no ejerce práctica mente ninguna acción disolvente sobre el copolímero con- enlaces tridimensionales obtenido, sulfonándose, a conti
20 nuación, dicho copolímero, y deshidratándose posterior-- mente, obteniéndose con ello la resina cambiadora de ca- tión del tipo ácido sulfónico.

El invento proporciona asimismo un procedimiento - para catalizar reacciones que se llevan a cabo en medios
25 no acuosos y que se catalizan por el ión hidrógeno, que- comprende poner en contacto un reactivo o una mezcla de- reactivos con una resina cambiadora de catión del tipo - ácido sulfónico, deshidratada, que posea una estructura- macro-reticular, separar dicha resina de la mezcla de --
30 reacción y recuperar el producto así formado.

257595



Las resinas cambiadoras de ión que contienen grupos ácido sulfónico presentan propiedades singulares e inesperadas.

Es necesario que los precipitantes formen una solución homogénea con el monómero. Otros requisitos son que los precipitantes deben ser incapaces de ejercer acción-disolvente o de ser embebidos por el copolímero en una medida apreciable, pues si no, las propiedades singulares antes citadas no se obtendrán en los copolímeros producidos. Una exigencia más es que los precipitantes deben ser químicamente inertes en las condiciones de polimerización, es decir, no deben reaccionar químicamente con ninguno de los productos reaccionantes ni con el medio de suspensión, si se utiliza. Una clase preferida de precipitantes comprende los que sean líquidos en las condiciones de la polimerización.

La determinación del precipitante más eficaz y de las cantidades necesarias para la formación de un copolímero particular con estructura macro-reticular puede variar de un caso a otro debido a los numerosos factores que entran en juego. Sin embargo, aunque no existe ninguna clase única ni "universal" de precipitantes aplicable a todos los casos, no es demasiado difícil determinar qué precipitantes serán eficaces en una determinada situación. Las exigencias de solubilidad con la mezcla de monómeros y de poca o ninguna solubilidad en el copolímero pueden ensayarse empíricamente, y las solubilidades de muchos monómeros y copolímeros son bien conocidas a partir de las publicaciones y libros de texto.

Los copolímeros con enlaces transversales son, ge-

257595



neralmente, insolubles, pero absorberán o embeberán lí-
quidos que podrían considerarse como buenos "disolventes".
Sumergiendo el copolímero de enlaces transversales en lí-
quidos y determinando el grado del hinchamiento, puede -
5 elegirse un precipitante adecuado. Todos los líquidos --
que sean disolventes de la mezcla de monómeros, que pro-
duzcan un hinchamiento inapreciable del copolímero, que-
sean químicamente inertes en las condiciones de la poli-
merización y que sean prácticamente insolubles en el me-
10 dio de suspensión, si es que se emplea, funcionarán como
precipitantes.

Como una guía más para la selección de un precipi-
tante apropiado, puede hacerse referencia a la bibliogra-
fía científica, por ejemplo, como se discute en Hilde-
15 brand y Scott, Solubility of Non-Electrolytes, tercera -
edición, N. Y., 1950. En general, puede afirmarse que de
ben existir diferencias suficientemente amplias en los -
parámetros de solubilidad del polímero y el disolvente,-
respectivamente, para que el precipitante sea eficaz y -
20 que, una vez que se haya localizado un precipitante efi-
caz, puede predecirse el comportamiento de muchos otros
líquidos por la posición relativa del polímero y precipi-
tante de referencia en las tablas publicadas, dentro de
la exactitud de dicha información publicada. Además, si-
25 el parámetro de solubilidad de un determinado polímero -
ocupa una posición intermedia en estas tablas, pueden --
ser eficaces disolventes tanto con parámetros superiores
como inferiores.

Para efectuar la separación en fases se necesita -
30 una concentración mínima de cualquier precipitante deter

257595



5 minado. Esto es comparable a la observación de que mu-
chos sistemas líquidos que contengan dos o más componen-
tes son homogéneas cuando algunos componentes se hayan
presentes solamente en pequeñas cantidades; sin embargo,
si se sobrepasa la concentración crítica, tendrá lugar -
la separación en más de una fase líquida. La concentra-
ción mínima del precipitante en la mezcla que se polime-
riza habrá de hallarse en exceso sobre la concentración-
crítica. Las cantidades en exceso sobre dicha concentra-
10 ción crítica pueden variarse e influirán en cierta medi-
da sobre las propiedades del producto así formado.

Una concentración demasiado elevada del precipitan-
te puede ser perjudicial por razones prácticas, puesto -
que la velocidad de copolimerización puede disminuir y -
15 los rendimientos espacio-tiempo resulta bajos. En muchos
casos, la cantidad de precipitante empleada puede hallar-
se entre el 30 % y 60 % del peso total de la mezcla de -
monómeros y el precipitante.

La introducción del precipitante conduce a dos --
20 efectos, dependiendo indudablemente el segundo efecto --
del primero. Mediante la adición del precipitante a la -
fase de monómero, disminuye la solubilidad en la fase de
monómero de cualquier copolímero formado y el copolímero
se separa de la fase de monómero a medida que se forma.
25 Este fenómeno se conoce como "separación de fases". A me-
dida que disminuye la concentración del monómero en la -
masa que se polimeriza, debido a la polimerización, y a
medida que aumenta la concentración del copolímero resul-
tante, el precipitante es repelido más fuertemente por -
30 la masa de copolímero y, en realidad, es expulsado de la

257595



fase de copolímero, dejando una serie de canales microscópicos.

Estos canales microscópicos están separados y son distintos de los microporos que están presentes en todos los copolímeros de enlaces transversales, como es bien sabido por los peritos en la materia (véase Kunin, "Ion Exchange Resins", pág. 45 y siguientes, John Wiley & Sons, Ing., 1958). Aunque los citados canales son relativamente pequeños, en el sentido usual de la expresión, son grandes si se comparan con los microporos a los que se ha hecho referencia antes. Por consiguiente, según se indica en lo que sigue, el empleo de un precipitante da lugar a la formación de una estructura macro-reticular conveniente y singular. Se admite que este fenómeno de "expulsión de líquido" y la estructura macro-reticular resultante son los responsables de las propiedades singulares e inesperadas del copolímero resultante. Puesto que la rigidez de la masa de polímero en el momento de la expulsión del precipitante es un factor importante, no es sorprendente que las propiedades convenientes obtenidas aumenten al aumentar el contenido en polivinilideno, esto es, con grados crecientes de enlace transversal. Como ejemplo específico, utilizando un copolímero estireno-divinilbenceno sulfonado, el procedimiento del presente invento es apreciablemente menos eficaz por debajo de un 4 % a 6 % de contenido en divinilbenceno en el copolímero de lo que lo es con concentraciones superiores de divinilbenceno. Con este sistema específico, un intervalo de contenido en divinilbenceno de un 6 % a un 55 % aproximadamente producirá el efecto deseado, y los efectos -



preferidos se obtienen con un contenido en divinilbenceno desde un 10 % a un 25 % aproximadamente, referido al peso de la mezcla de monómeros.

5 Entre los precipitantes apropiados para los copolímeros de estireno-divinilbenceno que se prefieren como intermediarios para la obtención de los catalizadores de resinas cambiadoras de catión, tipo ácido sulfónico, del presente invento, se incluyen alcoholes con un contenido en carbono de 4 a 10, como el n-butanol, sec-butanol, alcohol terc-amílico, n-hexanol y decanol. También pueden funcionar como precipitantes en estos sistemas hidrocarburos alifáticos saturados superiores, como el heptano, isooctano y similares.

15 Para su empleo como catalizador en el procedimiento del presente invento, la resina cambiadora de catión preferida es la de tipo ácido sulfónico nuclear. Estas resinas pueden prepararse, por ejemplo, sulfonando un copolímero de estireno y un monómero polivinilidénico, como el divinilbenceno, trivinilbenceno, así como los éteres polivinílicos de alcoholes polivalentes, como divinoxietano y trivinoxipropano que se hayan preparado por el procedimiento indicado aquí anteriormente. El agente sulfonante puede ser ácido sulfúrico concentrado, oleum, trióxido de azufre o ácido clorosulfónico. Una preparación típica es la siguiente:

25 Una mezcla de estireno (121,6 g), divinilbenceno técnico (38,4 g, que contengan 50 % de ingrediente activo), 87 g de alcohol amílico terciario y 1 g de peróxido de benzoilo se agregó a una solución de 6,5 g de cloruro sódico y 0,5 g de la sal amónica de un copolímero comer-

30

257550

10



cial de estireno-anhídrido maleico en 174 g de agua. La mezcla se agitó hasta que los componentes orgánicos se dispersaron en forma de gotitas finas y, a continuación, se calentó a 86-88° C durante 6 horas.

5 Las perlas de polímero resultantes se filtraron y se lavaron con agua y se liberaron del exceso de agua y alcohol amílico por desecación a temperatura elevada. El producto se obtuvo en forma de partículas blancas, opacas, esféricas o esferoidales, en la cantidad de 145 g. Cuando el producto seco se introdujo en un flúido como el hexano, se observaron finas burbujas que ascendían desde las partículas sumergidas, debido al desplazamiento del aire retenido en los espacios vacíos de la resina por el flúido orgánico.

15 Este copolímero se convirtió en el derivado tipo ácido sulfónico calentando con agitación 75 g del copolímero con 750 g de ácido sulfúrico al 99 % a 118° C -122° C durante 6 horas. La mezcla se enfrió a continuación -- hasta unos 20° C y se diluyó con agua. El ácido diluido se separó por filtración y la resina se lavó con agua de sionizada hasta que estuvo libre de ácido.

20 El agua desionizada tenía una calidad de 10^6 ohm-cm, y se continuó el lavado hasta que el producto saliente del lavado tenía un valor de 10^6 ohm-cm.

25 Según se indicó aquí anteriormente, las proporciones de estireno a divinilbenceno pueden variarse ampliamente y pueden emplearse otros agentes polivinilidénicos de enlace transversal. La cantidad de precipitante puede variarse también en el intervalo anteriormente indicado y pueden emplearse con éxito otros precipitantes del ti-

30



257595

po citado aquí anteriormente.

Para su empleo como catalizadores en los procedimientos del presente invento, las resinas cambiadoras de catión tipo ácido sulfónico, citadas aquí anteriormente, deben deshidratarse antes de su empleo. Un método de deshidratación consiste en el secado a temperaturas elevadas y a presión reducida hasta que se obtiene un peso constante. Así, la desecación a 105° C-125° C, aproximadamente, a una presión de 5 a 10 mm, efectuará la deshidratación. La resina puede deshidratarse asimismo por destilación azeotrópica con un líquido orgánico, como por ejemplo un hidrocarburo aromático o alifático, hasta que no se obtenga agua en el destilado. Entre los hidrocarburos típicos se incluyen el heptano, iso-octano, tolueno y xileno, o mezclas de los mismos. El contenido exacto de agua de la resina deshidratada producida por cualquiera de estos procedimientos de deshidratación, es muy difícil de determinar, pero cualquier procedimiento producirá catalizadores que son eminentemente satisfactorios. La presencia de agua no solamente disminuye la actividad catalítica de la resina, sino que, frecuentemente, tiene tendencia a invertir el equilibrio de la reacción. Por razones análogas, es importante que los productos reaccionantes se sequen antes de la reacción. Pueden emplearse métodos usuales bien conocidos de desecación de los productos reaccionantes.

Pueden emplearse, asimismo, anhídridos de ácido para efectuar la eliminación del agua de la resina y/o de la mezcla de reacción. La cantidad de anhídrido utilizada debe ser equivalente al contenido en agua de la mez-

257595



cla de reacción, incluyendo la resina.

Además del estireno, pueden utilizarse otros hidrocarburos aromáticos monovinílicos junto con los compuestos polivinílicos para producir copolímeros de enlace transversal que posean estructuras macro-reticulares mediante el procedimiento indicado aquí en lo anterior. Dichos hidrocarburos aromáticos monovinílicos comprenden el -metilestireno, mono- y poli-cloroestirenos, viniltolueno, vinilanisol y vinilnaftaleno. Los copolímeros así formados pueden sulfonarse según se indicó aquí en lo anterior, deshidratarse y emplearse como catalizadores en los procedimientos del presente invento.

La proporción de moles de resina (un "mol" de resina se define como el peso en gramos de resina deshidratada por grupo ácido sulfónico) por mol de reaccionantes variará ampliamente, dependiendo de si se emplea un proceso discontinuo o continuo. Así, en un proceso discontinuo, las proporciones de moles de resinas a moles de mezcla de reaccionantes pueden variar de 0,001 : 1 a 0,25 : 1. Una proporción preferida es de 0,02 : 1 a 0,10 : 1. En procedimientos continuos, es difícil mencionar las proporciones, porque una carga de resina puede utilizarse durante períodos de tiempo prolongados para producir grandes cantidades de producto. Sin embargo, en una cualquier sección dada del reactor relleno, la relación del volumen de la resina al volumen de la mezcla de reaccionantes es, esencialmente, 1 : 1, ya que la resina, tal como se utiliza, tiene aproximadamente un 50 % de espacios vacíos.

Como ejemplos típicos de olefinas que reaccionarán

257595



5 con ácidos carboxílicos a bajas temperaturas en presencia de la resina cambiadora de catión específica del presente invento, se incluyen el isobutileno, trimetiletieno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-1-pentano, 2-metil-1-hexeno, 2-metil-1-heptano, 2-etil-1-buteno, metilenciclopropano, metilenciclobutano, metilenciclopentano, metilenciclohexano, metilencicloheptano, 1-metilciclohexeno, 1,4-dimetilciclohexeno y β -pineno.

10 Como ejemplos de ácidos carboxílicos saturados o no saturados que pueden utilizarse para la reacción con las olefinas en la preparación de ésteres se citarán el ácido oxálico, fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valeriánico, caprílico, pelargónico, laúrico, mirístico, palmítico, estearico, pivalico, trietilacético, dipropilacético, neopentilacético, neopentildimetilacético, oxálico, malónico, succínico, glutárico, 15 adípico, pimélico, sebácico, acrílico, metacrílico, crotonico, angélico, tíglico, undecilénico, oleico, ciclohexancarboxílico, pinónico, ciclopropancarboxílico, benzoi- 20 co, toluico, mesitílico, durílico, α -naftóico, β -naftoico, fenilacético, *p*-tolilpropiónico, β -naftilacético, *p*-clorobenzoico, *m*-metoxifenilacético, piperonílico, verátrico, ftálico, isoftálico, tereftálico, naftálico, *m*-bromobenzoico, homoverátrico, cinámico, dihidrocinámico, 25 octahidrocinámico, tetrahidrobenzoico, endometilentetrahidrobenzoico, metoxiacético, etoxipropiónico, butoxibutírico, fenoxiacético, 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4,5-triclorofenoxiacético, cianacético, cloroacético, α , α -dicloropropiónico, α , β , β -tricloroacrílico, triclorocrotónico, dicloroacético, α -bromopropiónico, trimési-

257595



co, fumárico, maleico, itacónico, citracónico, aconítico, mucónico y acetilendicarboxílicos.

5 Las proporciones de las olefinas a los ácidos pueden variarse en amplios límites y estar todavía dentro del alcance del presente invento. Puesto que se ha admitido que un doble enlace reacciona con un grupo carboxilo, las proporciones de los reaccionantes deben expresarse como proporciones de dobles enlaces en la olefina a los grupos carboxilo en el ácido. Si se desea efectuar una reacción del ácido lo más completa posible, debe utilizarse un exceso de olefina. Pueden emplearse proporciones de moles de doble enlace a moles de grupo carboxílo-
10 tan elevadas como 10 : 1. Debe observarse, sin embargo, que un exceso tan elevado de olefina puede dar lugar a una polimerización del exceso de olefina, que no es conveniente. Si se desea efectuar una reacción de la olefina lo más completa posible, pueden emplearse proporciones tan elevadas como 10 moles de grupo carboxílico por mol de doble enlace. En general, proporciones de moles de doble enlace a moles de grupo carboxílico de aproximadamente 1,5 : 1 a 1 : 1,5 son adecuadas, constituyendo la relación molar 1 : 1 la forma preferida de realización.

25 La temperatura de reacción necesaria para obtener conversiones satisfactorias dependerá de las olefinas y ácidos específicos empleados. Dependerá, asimismo, en cierta medida, del período de reacción permitido, como en el caso de los procesos discontinuos o continuos. Es satisfactoria una temperatura de reacción desde unos -20°
30 a unos 50° C, siendo el intervalo preferido de 0° a 20° C.

257595



En muchos casos, la reacción es fuertemente exotérmica y la temperatura deseada puede mantenerse solamente mediante enfriamiento exterior.

5 El tiempo de reacción necesario es un valor variable, que depende de los productos reaccionantes específicos empleados y de la temperatura utilizada, teniendo la temperatura el efecto más importante para determinar el tiempo de la reacción. Así, en el caso de procesos continuos, un tiempo de contacto tan pequeño como 5 segundos-
10 producirá conversiones satisfactorias. El límite superior en el tiempo de reacción está determinado por las velocidades relativas de la reacción de esterificación y las velocidades de reacción de las reacciones indeseadas, como las que provocan polimerización de uno o ambos productos reaccionantes o la degradación o polimerización de
15 los productos deseados.

Según se indica en los ejemplos que siguen, el proceso puede realizarse en forma de proceso discontinuo, en el que la olefina se añade lentamente a una mezcla agitada del ácido y de la resina cambiadora de catión del tipo ácido sulfónico en la forma ácida deshidratada. Una vez completa la reacción, la resina cambiadora de catión se separa de la mezcla de reacción por filtración, centrifugación, etc., el ácido y la olefina sin reaccionarse separan del ester y se reciclan al recipiente de reacción. Si fuese necesario, el ester puede purificarse todavía por destilación, pero las purezas de los ésteres producidos por el procedimiento del presente invento son frecuentemente tan elevadas que no es necesaria una nueva purificación.
20
25
30

25 1595



Puede emplearse un proceso continuo haciendo pasar una mezcla de la olefina y del ácido a través de un reactor de lecho fijo que está relleno con la resina sulfónica cambiadora de catión en la forma ácida deshidratada.

5 El reactor se mantiene a la temperatura deseada por enfriamiento. Es posible hacer un proceso semejante completamente continuo mediante el empleo de una instalación de destilación continua en la que la olefina y el ácido sin reaccionar se separen del producto y se reciclen continuamente con las adiciones necesarias de ácido y olefina nuevos. El ester se separa asimismo de forma continua de la instalación de destilación.

10

En algunos casos, debido al carácter muy exotérmico, no es posible diseñar una instalación práctica de lecho fijo que pueda mantenerse a la temperatura necesaria. En estos casos, es frecuentemente conveniente emplear un proceso de lecho fijo y reactor agitado en combinación - en el que la mayor parte de la exotermia se disipa en el reactor agitado, que puede mantenerse fácilmente a la --

15

20 temperatura necesaria mediante enfriamiento interno y/o externo, completándose la reacción en el reactor de lecho fijo. Otras formas de realización del procedimiento serán evidentes para los peritos en la materia.

Como la reacción es un proceso en equilibrio, la - extensión de la reacción, es decir la conversión en el - ester deseado, es una función de la concentración de los productos reaccionantes. Por lo tanto, es conveniente emplear la máxima concentración posible de los productos - reaccionantes y, como consecuencia de esto, solamente se emplean disolventes cuando es necesario. Pueden ser nece

25

30

257595



sarios disolventes si el ácido es sólido y/o es insoluble en la olefina. Si el ácido tiene solamente un pequeño grado de solubilidad en la olefina, puede emplearse como disolvente exceso de olefina y reciclarse después de separado de la mezcla de reacción. Si el ácido no posee solubilidad suficiente en la olefina, pueden emplearse disolventes que sean químicamente inertes en las condiciones de reacción. Entre los disolventes típicos se incluyen el dioxano, hidrocarburos halogenados, como el cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y dicloroetano. Pueden emplearse asimismo hidrocarburos aromáticos como el benceno y el tolueno, como asimismo el éter dietílico y éteres alifáticos sustituidos.

La presión empleada no es crítica, pero se prefiere emplear una presión que mantenga los productos reaccionantes en estado líquido. La presión atmosférica es, generalmente, satisfactoria, pero, cuando se emplean olefinas de bajo punto de ebullición, como el isobutileno, puede emplearse una presión aumentada hasta 5 atmósferas. No existe ningún inconveniente en emplear presiones tan elevadas como de 1000 atmósferas. Sin embargo, las presiones superiores a la atmosférica se emplean principalmente para mantener los productos reaccionantes en fase líquida, y sólo secundariamente para aumentar la velocidad de la reacción.

Los ésteres preparados mediante los procedimientos del presente invento, son, generalmente, compuestos comerciales bien conocidos con aplicaciones perfectamente establecidas. Así, los ésteres de ácidos grasos inferiores son valiosos como disolventes para lacas y para la-

257595



preparación de soluciones de otras resinas, cuyas soluciones pueden utilizarse como impregantes, adhesivos, recubrimientos, etc.

5 Los ésteres acrílico, metacrílico y etacrílico son monómeros polimerizables bien conocidos que pueden ser polimerizados solos o mezclados con otros monómeros polimerizables, no saturados etilénicamente, produciendo una gran variedad de plásticos. Así, el poli(acrilato de terc-butilo) es un polímero muy duro y pequeñas cantidades -
10 del mismo pueden utilizarse junto con acrilatos más blandos para endurecer la película y aumentar, así, el punto de reblandecimiento. Estos monómeros acrílicos, sólo o mezclados con otros monómeros no saturados monoetilénicamente, pueden copolimerizarse con compuestos polivinilidénicos, produciendo copolímeros de enlace transversal que
15 pueden ser hidrolizados dando cambiadores de catión de tipo ácido carboxílico o sometidos a aminólisis produciendo cambiadores de anión, tal como se ha indicado en la técnica anterior.

20 Las resinas cambiadoras de catión del tipo ácido sulfónico que presentan estructuras macro-reticulares son catalizadores muy superiores para una gran variedad de reacciones catalizadas por ión hidrógeno que ocurren en medios esencialmente no acuosos. En comparación con -
25 las resinas cambiadoras de catión de tipo ácido sulfónico de la técnica anterior, las resinas que presentan estructura macro-reticular catalizarán reacciones eficazmente a temperaturas muy inferiores y con tiempos de -
30 reacción mucho más cortos, produciendo rendimientos más elevados en productos de pureza elevada. Existen algunas

257595



de las reacciones que se llevan a cabo en medios esencialmente no acuosos y se catalizan por ión hidrógeno que -- son eficazmente catalizadas por los cambiadores de catión tipo ácido sulfónico con estructura macro-reticular que no son catalizadas en absoluto por las resinas sulfónicas cambiadoras de catión de la técnica anterior.

Por otra parte, como es posible emplear concentraciones de compuestos polivinilidénicos muy superiores, -- que actúan como formadores de enlaces transversales, es posible una resistencia física y química muy superior en las resinas sulfónicas cambiadoras de catión con estructura macro-reticular, sin sacrificar las propiedades catalíticas muy eficaces que presentan. Esta resistencia -- esencialmente superior a la degradación, física o química, permite su empleo prolongado con pérdidas despreciables de características catalíticas o de funcionamiento.

Las diferencias en la eficacia catalítica entre -- las resinas cambiadoras de catión de tipo ácido sulfónico de la técnica anterior y las resinas cambiadoras de -- catión de tipo ácido sulfónico que presentan estructura macro-reticular, no son tan pronunciadas en medios acuosos como lo son en medios esencialmente no acuosos. Sin embargo, las diferencias en la resistencia a la degradación física y química que existen en medios no acuosos -- se obtienen también en medios acuosos. Esto produce una importante ventaja económica para las resinas con estructura macro-reticular desde el punto de vista de su empleo repetido.

Los catalizadores empleados en los ejemplos siguientes se preparan según se indicó anteriormente en esta so



257595

licitud. Los catalizadores indicados en la tabla I son copolímeros de estireno-divinilbenceno preparados en presencia de precipitantes. La concentración de agente de enlace transversal, divinilbenceno, varía dentro de amplios límites y la concentración se expresa como porcentaje del peso de mezcla total de monómeros. La cantidad y la naturaleza del precipitante varían asimismo y la concentración se expresa como porcentaje del peso de la fase orgánica total, esto es, peso de la mezcla de monómeros más precipitante. En la tabla I, "TAA" es alcohol amílico terciario, "IO" es iso octano y "SB" es alcohol butílico secundario.

TABLA I

<u>Catalizador</u>	<u>Concentración divinilbenceno %</u>	<u>Precipitante</u>
A	20	35% TAA
B	10.5	42% TAA
C	20.5	50% IO
D	20	42% IO
E	12.5	40% IO
F	6	40% SB
G	20	50% IO
H	55	50% SB
I	50	35% TAA

Los ejemplos siguientes dan cuenta de algunas realizaciones definidas bien conocidas de la aplicación de este invento. Amenos que se especifique otra cosa, todas las partes son partes en peso. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas son centígradas.

Ejemplo I



257595

Una mezcla de ácido metacrílico (86 partes) y Catalizador A (10 partes) se introduce en un reactor y se deja estar durante la noche a temperatura ambiente. Se enfría el reactor y se añade isobutileno (56 partes) en forma líquida a la mezcla agitada. Durante el período de 10 minutos necesario para esta adición, el reactor y su contenido se enfrían a -5° . Después de esto, la temperatura se mantiene a 0° -1° enfriando el reactor en un baño de hielo; se separan muestras de vez en cuando, de manera que pueda seguirse el progreso de la reacción por su curso. Se deja que el isobutileno sin reaccionar se evapore de estas muestras y el residuo se ensaya (1) por titulación con solución de hidróxido sódico N/10 para determinar el ácido metacrílico sin reaccionar y (2) por medio de cromatografía de gases.

Gráfica de reacción típica

Tiempo de reacción (horas)	Acido metacrílico %	Ester bruto %	Conversión %
1	52.5	47.5	32.7
2	38.3	61.7	47.1
3	31.8	68.2	---
4.5	25.3	74.7	---
6	23.2	76.8	---
7	23.5	76.5	64.2

La determinación cuantitativa del producto bruto por cromatografía de gases indica que, además del ácido metacrílico y metacrilato de butilo terciario que se obtienen, se observan asimismo pequeñas cantidades de otros productos. Entre éstos se encuentran el diisobutileno (4,2 %), trisobutileno (1,9 %) y alcohol butílico-



257595

terciario (0,6 %).

5 Cuando una muestra de la mezcla de reacción se de-
ja estar en contacto con el catalizador a temperatura am
biente durante la noche, puede aislarse poco o ningún me
tacrilato de butilo terciario, ya que ha tenido lugar la
inversión completa de cualquier ester formado, debido al
prolongado contacto con el catalizador a temperatura am
biente. Se observa la recuperación cuantitativa del áci-
do metacrílico y todo el isobutileno introducido inicial
10 mente puede encontrarse en forma de mezcla de di-, tri-
y tetraisobutilenos. Puede deducirse de los datos que la
adición del ácido metacrílico al isobutileno es muy rápi-
da en presencia de este catalizador y que el equilibrio-
se alcanza a 02 unas 5 horas después de combinarse ini-
15 cialmente los productos reaccionantes.

Ejemplo II

20 Los experimentos siguientes se realizaron repitien-
do exáctamente los procedimientos del ejemplo I, pero —
utilizando en las respectivas operaciones los catalizado-
res D, E, F, G, H e I, en lugar de A. La tabla siguiente
presenta los datos obtenidos en términos del porcentaje-
de conversión al cabo de 2 horas y de 7 horas, en rela-
ción a la naturaleza del catalizador. Los datos para es-
25 tas operaciones son los siguientes:

257595



Catalizador	% conversión 2 horas	% conversión 7 horas
D	40.7	62.3
E	19.6	47.4
5 F	9.5	23.0
G	35.2	59.2
H	16.0	37.7
I	18.2	42.0

Ejemplo III

10 Se preparó una resina cambiadora de ión ordinaria-
en la forma siguiente:

15 Un copolímero estireno-divinilbenceno, preparado -
utilizando 1 % de divinilbenceno en lugar del 8 % al 10%
ordinario de divinilbenceno, se sulfonó de acuerdo con -
el procedimiento usual (ácido sulfúrico concentrado, --
120° C, 6 horas). Este material se lavó a fondo con agua,
se secó y se pulverizó de modo que atravesase la malla 40.
Finalmente, la resina pulverizada se secó a 110-115° (2-
mm) durante 16 horas. Esta resina sulfónica cambiadora -
20 de catión deshidratada se utilizó como catalizador en la
reacción que se indica a continuación:

25 Una mezcla de ácido metacrílico (86 partes) y el -
catalizador seco (10 partes) se deja estar durante la no
che a temperatura ambiente. La mezcla se enfría a conti-
nuación a 0° y se agrega isobutileno durante 10 minutos-
a una temperatura entre -5° y 0°. La mezcla de reacción-
se agita y se enfría a 0° durante las 7 horas siguientes.
Al cabo de 7 horas a 0°, no pueden detectarse en el cro-
matograma de gases más que trazas de metacrilato de buti-
30 lo terciario. Al cabo de 7 horas, el isobutileno se deja

257595



5 evaporar de una muestra alícuota. El residuo es ácido me-
tacrílico 97,4 % puro. La mezcla de reacción se pasa a -
un recipiente a presión y se deja estar durante 23 horas
a 25-30°. En este momento, se había alcanzado una conver-
sión de 16,2 % de metacrilato de butilo terciario.

Ejemplo IV

10 Una mezcla de ácido acético (60 partes) y Cataliza-
dor D (10 partes) se introduce en un reactor a temperatu-
ra ambiente. A la mezcla agitada se le añade isobutileno
líquido (56 partes) que se enfría previamente a -40° C.
Durante el transcurso de la adición, la temperatura de -
la mezcla de la reacción cae a 5°. Se aplica entonces en
15 friamiento exterior. La mezcla de reacción se mantiene a
0° y se toman muestras cada hora para ensayar su conver-
sión en ester butílico terciario de la manera usual. Al-
cabo de una hora, la conversión en acetato de butilo ter-
ciario es del 74 %; al cabo de 2 horas, la conversión al-
canza un valor de equilibrio de 80,6 %.

20 De un modo semejante, el trimetiletileno produce -
acetato de amilo terciario con buen rendimiento y el -
1,1-dietiletileno se convierte en acetato de 1-metil-1-
etilpropilo con excelente rendimiento pero con baja con-
versión.

Ejemplo V

25 Acido undecilénico (73,7 partes), Catalizador C -
(4 partes) e isobutileno (22,4 partes) se introducen en-
un autoclave y se dejan estar a temperatura ambiente du-
rante 16 horas. En estas condiciones, el 36,5 % del áci-
do undecilénico se convierte en undecilenato de butilo -
30

257595



terciario y se forman asimismo pequeñas cantidades de isobutileno, diisobutileno, triisobutileno, tetraisobutileno y alcohol butílico terciario.

Ejemplo VI

5
10
15
20
25

Acido oxálico (13,5 partes), Catalizador A (3 partes) y éter dietílico (40 partes en volúmen) se colocan en un autoclave y se enfrían a -20° . Se añade a la mezcla isobutileno (33,6 partes). El autoclave se cierra herméticamente y se deja que la mezcla de reacción se caliente a temperatura ambiente con agitación durante un período de 2,5 horas. Todo el ácido oxálico se disuelve y la mezcla de reacción se calienta. Se enfría a continuación a temperatura ambiente. El autoclave se enfría en un baño de hielo y se abre. El catalizador se separa por filtración y el precipitado se lava con éter. Los filtrados orgánicos combinados se lavan con agua y, a continuación, con solución de carbonato sódico al 10 %. Los extractos etéreos combinados se liberan de disolvente y el producto, el oxalato de butilo terciario, p.f. 68 a 70° , se obtiene con un rendimiento del 44,5 % del teórico. La tercera parte del ácido oxálico introducido se recupera en los lavados acuosos, de manera que el rendimiento, teniendo en cuenta el ácido oxálico recuperado, es del 68%.

Ejemplo VII

30

Una mezcla de ácido malónico (15,6 partes), Catalizador A (3 partes) y éter dietílico (40 partes) se enfría a -20° en un autoclave y se introduce isobutileno líquido (33,6 partes). El autoclave se cierra hermética-



257595

5 mente y se agita a temperatura ambiente durante 2,5 horas, en cuyo momento se ha disuelto completamente el ácido malónico sólido. La mezcla de reacción se enfría y se filtra, el filtrado se lava con agua y, a continuación, con solución de carbonato sódico al 10 %. El filtrado se seca sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se elimina a presión reducida. El aceite residual se destila a presión reducida dando el malonato de butilo terciario, p.e. 102-103° (15 mm). Rendimiento 36 %, $n_D^{25} = 1,4059$.

Ejemplo VIII

15 Una mezcla de ácido benzoico (18,3 partes), Catalizador A (3 partes), éter (40 partes en volumen) e isobutileno (16,8 partes) se agita en un autoclave a temperatura ambiente durante 2,5 horas. El reactor se enfría y se pone en comunicación con la atmósfera y la mezcla de reacción se filtra para separar el catalizador. El filtrado se lava con agua y, a continuación, con una pequeña cantidad de solución de hidróxido sódico al 10 %.

20 La mezcla se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se destila a presión reducida en presencia de trazas de carbonato potásico. El producto, el benzoato de butilo terciario, 14,6 partes, rendimiento 55 %, tiene un p.e. de 80° a 85° (5 mm).

25 De un modo análogo, el 2-metil-1-buteno y el ácido benzoico producen el benzoato de amilo terciario, el isobutileno y el ácido 2-naftoico producen el 2-naftoato de butilo terciario, el trimetiletileno y el ácido fenilacético producen fenilacetato de amilo terciario y el ácido ciclohexancarboxílico y el isobutileno producen ciclohe-

30



2575

xancarboxilato de butilo terciario.

Ejemplo IX

5 2-metil-1-hexeno (9,8 partes), ácido cloroacético-
(14 partes), Catalizador A (2 partes) y cloroformo (10 -
partes) se mezclan y se calientan a 50° durante 5 horas.
La mezcla se filtra, se lava con agua y se seca sobre --
sulfato magnésico. Por destilación a presión reducida en
10 presencia de una pequeña cantidad de carbonato potásico-
se obtiene el cloroacetato de 1,1-dimetilpentilo. De una
manera análoga, se prepara el β - metoxipropionato de bu-
tilo terciario a partir del isobutileno y del ácido β -me-
toxipropiónico, el fenoxiacetato de butilo terciario a -
partir de isobutileno y ácido fenoxiacético y el cianace-
15 tato de butilo terciario a partir de isobutileno y ácido
cianoacético.

Ejemplo X

Se hace burbujear isobutileno por una mezcla agita-
da de ácido fórmico (208 partes) y Catalizador A (2 par-
20 tes). El gas se introduce por medio de un tubo de disper-
sión de gases a una velocidad de un mol por hora. Prácti-
camente no aparece nada de isobutileno en un condensador
de nieve carbónica que se conecta al respiradero del con-
densador. Todo el gas se absorbe cuantitativamente al in-
25 troducirlo hasta que la reacción es casi completa. Se ne-
cesita un enfriamiento intermitente para mantener la tem-
peratura por debajo de 50° C. Cuando se ha absorbido ---
aproximadamente el 75 % de la cantidad teórica de isobu-
tileno, tiene lugar el paso directo de gas isobutileno.
30 Cuando se ha hecho pasar a través de la mezcla el 90 % -



257595

de la cantidad teórica de isobutileno, se absorbe el 92% de la cantidad introducida a 42° y a temperatura superior. La temperatura se rebaja a 20° y el sistema se satura con isobutileno y se agita a dicha temperatura durante 30 minutos. El catalizador se separa por filtración y el filtrado se lava primeramente con agua helada, a continuación con solución de bicarbonato sódico saturada en frío. La capa orgánica se separa y se destila produciendo formiato de butilo terciario con un rendimiento del 80 %. Este resultado ha de compararse con el 43 % de rendimiento descrito en la técnica antigua, y utilizando los catalizadores de permutación usuales.

La reacciones que se indican a continuación son -- ejemplos típicos de una gran variedad de reacciones catalizadas eficazmente por las resinas cambiadoras de catión de tipo ácido sulfónico que poseen estructura macro-reticular.

ADICION DE ACIDOS CARBOXILICOS A OLEFINAS QUE PRODUZCAN ESTERES ALCOHILICOS SECUNDARIOS

Las condiciones que se necesitan para catalizar la adición de ácidos carboxílicos a olefinas que den lugar a ésteres alcohílicos secundarios son considerablemente más rigurosas que las que se necesitan para llevar a cabo la adición de ácidos carboxílicos a olefinas que produzcan ésteres alcohílicos terciarios. El empleo de resinas cambiadoras de catión macro-reticulares en la forma ácida ha permitido la adición de ácidos carboxílicos a estas olefinas menos reactivas, produciendo rendimientos significativamente superiores y tiempos de reacción más cortos, en condiciones más suaves, que los que pueden ob



257595

5 tenerse en la técnica anterior con las resinas cambiadoras de ión. Los ejemplos siguientes ilustran el alcance del procedimiento y, en algunos casos, presentan comparaciones directas de las actividades relativas de los catalizadores cambiadores de ión ordinarios y macro-retículas.

Ejemplo XI

10 Una mezcla de ácido metacrílico (86 partes), hidróquinona (0,5 partes), benzoquinona (0,5 partes) y Catalizador A (10 partes) se introducen en un autoclave. El autoclave se pone a presión con etileno a 140 kg/cm², se cierra herméticamente y se calienta a 160° C con agitación. La reacción tiene lugar en el transcurso de 2 horas a 150-160° C. El autoclave se enfría y se deja escapar el etileno no reaccionado. El residuo se filtra para separar el catalizador y el filtrado se destila a presión reducida. El producto, metacrilato de etilo, p.e. - 117,5-119,5° (760 mm), n²⁵_D 1,4115, se obtiene con un rendimiento del 80 % referido al ácido metacrílico que se ha consumido en el proceso.

20 De una manera totalmente análoga, se prepara el acrilato de isopropilo a partir de propileno y ácido acrílico, el acetato de isopropilo a partir de propileno y ácido acético y el 2-etilhexoato de isopropilo a partir de propileno y ácido 2-etilhexoico.

25 Cuando se emplean ácidos carboxílicos sólidos, es totalmente factible introducir una mezcla formada previamente de propileno y el ácido carboxílico, o alternativamente, emplear el ester isopropílico como parte de la alimentación con objeto de poder bombear la alimentación

30

257595



5 en forma líquida. Es posible, asimismo, bombear el ácido en estado fundido en el reactor. De este modo, puede prepararse el benzoato de isopropilo a partir de propileno y ácido benzoico; el adipato de isopropilo puede obtenerse de propileno y ácido adípico; y el itaconato de isopropilo puede obtenerse a partir de propileno y ácido itacónico.

Ejemplo XII

10 En otro experimento, una mezcla de octano-1 (22,4- partes), ácido acético (12 partes) y Catalizador A (2 partes) se agita y se calienta a 100° C. De vez en cuando, se separan muestras de la mezcla de reacción y se titulan para averiguar el ácido acético inalterado. El descenso en la concentración de ácido por gramo de mezcla de reacción es función de la velocidad a la que se forma el acetato de octilo secundario en esta reacción. Se lleva a cabo, al mismo tiempo, un experimento análogo en el que se utiliza como catalizador una resina cambiadora de ión ordinaria (AMBERLITE IR-112, un copolímero de estireno-divinilbenceno sulfonado, con 4,5 % de divinilbenceno, suministrada por Rohm & Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania) en forma de ión hidrógeno, deshidratada. Una representación gráfica de los datos que se obtienen indica que pueden calcularse constantes de velocidad de segundo orden aproximadas para la primera parte de la reacción. La constante de velocidad para el sistema catalizador macro-reticular es el triple de la resina usual. Además, cuando se utiliza la resina de la técnica anterior, la reacción cesa prácticamente cuando la conversión ha tenido lugar en solamente un 39 % del valor teórico. El

15

20

25

30

257595



correspondiente punto de equilibrio, en el caso del catalizador macro-reticular, se halla a un 73,5 % de conversión, representando este último número muy probablemente la concentración real de equilibrio.

5 Cuando se utiliza dodeceno-1 en una reacción análoga, se encontró, asimismo, que la relación de las constantes de velocidad era aproximadamente 3. Asimismo, se observó un punto de corte en el caso de la preparación de acetato de dodecilo secundario, que es mucho más bajo
10 para la resina de la técnica anterior que para la especie macro-reticular. Cuando se utiliza en estos experimentos ácido metacrílico en lugar de ácido acético, la relación de las constantes de velocidad se eleva de 3 a más de 30. Esto indica que los ácidos carboxílicos de peso molecular superior son mucho más sensibles a las características estructurales de los catalizadores en cuestión que los primeros términos de la serie.

15 Una mezcla de octadeceno-1, ácido acrílico y Catalizador A, en una relación molar 1 : 1 : 0,05, se calienta a 110° durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfría y se lava con solución de carbonato sódico diluida. La capa orgánica se destila a presión reducida produciendo acrilato de octadecilo secundario con rendimiento elevado, referido al ácido acrílico consumido, pero con una
20 conversión baja referida al ácido acrílico cargado.

25 De una manera análoga, el 11-tricoseno reacciona con ácido acrílico a 110° durante 8 horas, produciendo acrilato de tricosanilo secundario, tal como se indica por el espectro infrarrojo de la mezcla de reacción resultante después de eliminar el ácido carboxílico sin
30 --

257595



transformar mediante extracción con solución de hidróxido sódico diluída.

De una manera análoga, el ciclopenteno reacciona con ácido acético en presencia del Catalizador C a una relación molar de los productos reaccionantes de 1 : 1 : 0,05, produciendo un rendimiento elevado de acetato de ciclopentilo. La reacción se lleva a cabo a reflujo y está prácticamente completada en 2 horas. Análogamente, el ciclohexeno produce propionato de ciclohexilo cuando se pone en contacto una mezcla de ciclohexeno y ácido propiónico de una manera análoga con Catalizador D y el norborneno reacciona con ácido acrílico produciendo, de una manera análoga, acrilato de norbornilo.

FORMACION DE LACTONA

Los ácidos carboxílicos de cadena abierta, en los que se halle presente un doble enlace en la posición β , γ - ó γ, γ - con respecto al grupo carboxilo, o los compuestos que puedan convertirse en estos productos intermedios, se ciclizan con facilidad dando las correspondientes γ -lactonas cuando se calientan en presencia de una resina sulfónica cambiadora de catión de estructura macro-reticular en la forma ácida deshidratada. Así, el ácido 4-pentenoico produce la γ -valerolactona, el ácido 3-butenico produce la γ -butirolactona, el ácido 4-metil-4-pentenoico produce la γ -metil- γ -valerolactona; el ácido 4-metil-4-hexenoico produce la γ -etil- γ -valerolactona; el ácido 4-fenil-3-butenico produce la γ -fenil- γ -butirolactona; y el ácido 5-fenil-4-pentenoico produce la γ -bencil- γ -butirolactona. Por otra parte,-

257595



cuando se calienta el 4-pentenoato de metilo con ácido acético en presencia de resinas sulfónicas cambiadoras de catión con estructura macro-reticular en la forma ácida deshidratada, produce acetato de metilo y γ -valerolactona. Asimismo, el 4-pentenoato de etilo produce propionato de etilo y γ -valerolactona cuando se calienta con el catalizador de resina y ácido propiónico. El ácido 10-undecenoico (ácido undecilénico), por calefacción-prolongada con resinas cambiadoras de catión macro-reticulares en la forma ácida, experimenta la migración del doble enlace de la posición terminal. Finalmente, cuando el doble enlace ha alcanzado la posición γ, δ -, puede tener lugar la ciclación y se origina la γ -n-heptil- γ -butirolactona.

De una manera análoga, el ácido oleico produce la γ -tetradecil- γ -butirolactona.

En los ejemplos que siguen se describen ilustraciones de estas reacciones.

Ejemplo XIII

Una mezcla de ácido acético (66 partes), 4-pentenoato de metilo (114 partes), y Catalizador A (5 partes) se coloca en el calderín de una columna de destilación y se calienta a reflujo total. A una temperatura del calderín de unos 90°, el acetato de metilo (p.e. 54°) destila tan rápidamente como se forma. La temperatura del calderín se mantiene por debajo de 130° durante todo el transcurso de la operación. Cuando se ha recogido en el colector el 95 % de la cantidad teórica de acetato de metilo, el residuo se filtra y el filtrado se destila a presión re-

257595



ducida para dar γ -valerolactona en un 88 % del rendimiento teórico (p.e. 2052, 760 mm, D. 1,074. De una manera análoga, el 4-metilpentenoato de metilo produce γ -metil- γ -valerolactona y acetato de metilo con un 93 % de rendimiento.

5

Ejemplo XIV

Acido 4-pentenoico (100 partes) y Catalizador A (3 partes) se calientan a 100° C durante 4 horas. La reacción puede seguirse mediante la determinación del índice de refracción a intervalos determinados o por titulación de una parte alicuota para el ácido carboxílico sin reaccionar. Cuando la conversión del ácido carboxílico es casi completa, el producto se decanta del catalizador y se destila a presión reducida, produciendo γ -valerolactona con rendimiento casi cuantitativo, cuando se corrige teniendo en cuenta el material que queda en contacto con el catalizador.

10

15

ALCOHILACION DE PRODUCTOS AROMATICOS

En los ejemplos siguientes se describen ilustraciones de dichas reacciones.

20

Ejemplo XV

Una mezcla de tolueno (92 partes) y Catalizador A (7,5 partes) se introduce en un autoclave oscilante de acero inoxidable. Se cierra el autoclave y se introduce propileno (41 partes) en la mezcla de reacción. Se aplica entonces calor y se mantiene una presión máxima de 21 kg/cm² a 100°. En este momento, se interrumpe la calefacción y se observa que la temperatura asciende lentamente

25

30



257595

a 120°. La presión desciende hasta 17,5 kg/cm² a 112° y, al cabo de 11 minutos, asciende a 7 kg/cm² a 120°. El reactor se enfría entonces y se elimina la presión. La mezcla de reacción se separa del catalizador por filtración, y el filtrado se destila a presión reducida. El producto (38 partes) tiene un punto de ebullición de 176-177° (760 mm), n_D^{25} 1,4907. Se obtienen productos de punto de ebullición alto que hierven a 130-135° (50 mm) (11 partes), n_D^{25} 1,4919, y p.e. 156°-159° (50 mm) (5,5 partes), n_D^{25} 1,4912. Los espectros de absorción en el infrarrojo de estas tres fracciones se examinan cuidadosamente. La fracción principal de producto contiene cantidades importantes de orto-isopropiltolueno (orto-cimeno) y menores cantidades de meta- y para-isopropiltoluenos. El producto en el intervalo de ebullición intermedio es, principalmente, 2,4-diisopropiltolueno; el producto de punto de ebullición superior es, principalmente, 2,4,6-triisopropiltolueno.

Ejemplo XVI

Tolueno (36,8 partes), tetrapropileno (33,6 partes), Catalizador A (2 partes) y ácido acético glacial (0,6 partes) se calientan durante 6 horas a reflujo a 123°. El catalizador se separa por filtración y el filtrado se libera de materiales de partida sin reaccionar por calefacción a una temperatura de destilación en el calderín de 205° a la presión atmosférica. El residuo se destila a presión reducida dando el producto p.e. 160°-176° (25 mm). El producto es equivalente al obtenido de la manera usual mediante la alcoholación del tolueno con tetrapro-

257595



5 pileno en presencia de ácido sulfúrico concentrado, como lo demuestra el examen del espectro de absorción en el infrarrojo. El producto obtenido de este modo, mediante el empleo de catalizadores de resinas cambiadoras macro-reticulares tiene un intervalo de ebullición bastante -- más reducido que el que se obtiene ordinariamente cuando se emplea ácido sulfúrico.

10 Estos resultados deben compararse con la experiencia de Loev y Massengale (J. Org. Chem. 22, 988 (1957), quienes describieron su imposibilidad de alcohilar hidrocarburos aromáticos cuando se emplean como catalizadores resinas cambiadoras de catión tipo ácido sulfónico de la técnica anterior.

15 ALCOHILACIÓN DE FENOLES

20 Se ha llevado a cabo una comparación directa de la reactividad de una resina sulfónica cambiadora de catión, macro-reticular, en la forma ácida deshidratada, con la forma ácida deshidratada de una resina sulfónica cambiadora de catión en la alcohilación de fenol con diisobutileno, de acuerdo con los métodos descritos por Loev y Massengale (J. Org. Chem. 22 (1957)). Se llevaron a cabo experimentos paralelos tal como se describe en los ejemplos siguientes.

25 Ejemplo XVII

30 Fenol (94 partes), diisobutileno (124 partes) y la forma ácida deshidratada del catalizador de resina sulfónica cambiadora de catión (0,75 partes) se colocaron en un matraz de 3 bocas de 500 ml, seco, y se calentó a 70-

257595



75° en atmósfera de nitrógeno seco. El catalizador se se
 paró por filtración de la mezcla de reacción caliente y-
 el p-terc-octilfenol (p.e. 140-180°/20 mm) se destiló de
 la mezcla de reacción a presión reducida. Los resultados
 5 de estos ensayos comparativos se indican en la tabla II.

TABLA II

CATALIZADOR	TIEMPO DE REACCION (HORAS)	% RENDIMIENTO ³
Resina B ¹	1	7,3
10 Resina B	8	59
Resina B ⁴	8	53
Catalizador A ²	1	57

NOTAS:

15 1 - La resina B es la forma ácida deshidratada de una-
 resina cambiadora de catión preparada sulfonando -
 un copolímero estireno-divinilbenceno que contiene
 4,5 % de divinilbenceno (AMBERLITE IR-112, ROHM &-
 HAAS COMPANY, Philadelphia, Pennsylvania EE. UU)

2 - Catalizador A: Véase tabla I.

3 - "Rendimiento", tal como se utiliza aquí se define-
 como

20
$$\frac{\text{moles de p-terc-octilfenol}}{\text{moles de fenol originalmente cargados}} \times 100$$

4 - Estos datos son los indicados por Loev y Massengale.

Los datos expuestos en la tabla II indican clara-
 mente la marcada superioridad del cambiador sulfónico de
 catión con estructura macro-reticular sobre un cambiador
 25 de catión sulfónico típico de la técnica anterior. Es, -
 por lo menos, ocho veces tan activo como un catalizador-
 para la adición de diisobutileno a fenol. Estos datos --
 (como son operaciones aisladas) no indican la resistencia
 30 superior de la resina de estructura macro-reticular a la

257595



degradación física y química. El catalizador A contiene-
20 % de divinilbenceno y, por consiguiente, es una resi-
na con muchos enlaces transversales. Dichas resinas de -
estructura macro-reticular con muchos enlaces transversa
les presentan excelente resistencia a la degradación fí-
sica y química, lo cual, según se indicó aquí anterior-
mente, es una ventaja económica muy real, debido a la vi-
da mucho más larga del catalizador durante su uso repeti-
do.

Otra propiedad de las resinas sulfónicas cambiadoras de catión con estructura macro-reticular es la elevada selectividad que presentan cuando se utilizan como catalizadores para la alcoholación de fenoles con octenos y monenos. Con una relación de olefina a fenol de, aproximadamente, 1 : 1, se obtiene solamente una cantidad -- inapreciable del fenol disustituído. Sin embargo, de modo sorprendente, si se utiliza un gran exceso de olefina (desde unos 2 a unos 5 moles de olefina por mol de fenol), se obtienen rendimientos excelentes del fenol disustituído. Un experimento típico en el que se utiliza una relación molar 5 : 1 de moneno a fenol, en el que el fenol disustituído constituye más del 75 % del producto fenólico, se describe en el ejemplo siguiente.

Ejemplo XVIII

Se introducen en un reactor fenol (47 partes) y Catalizador A (17,3 partes) y se calienta a 40°. Se añaden lentamente trómero de propileno (292 partes), después de lo cual la temperatura de reacción asciende a 60° y, a continuación, desciende hasta 53° cuando la adición se -

257595



completa. Durante el transcurso de 30 minutos, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva a 70° y, a continuación, la mezcla se calienta durante 2 horas a 70 - 75°. La mezcla de reacción se filtra mientras se halla -
 5 caliente y el filtrado se destila a 15 mm, dando la fracción A a 50° (131 partes); fracción B a 145° (7 partes); fracción C a 195° (42,5 partes); fracción D a 195-210° - (14 partes); fracción E a 210-225° (111 partes); residuo
 10 (22 partes) y dímero de moneno (20,5 partes). La fracción D y la fracción E juntas contienen 120 partes de dinonilfenol y 5 partes de mono-nonilfenol. Por consiguiente, el 98 % del fenol cargado se encuentra como nonil- o dinonilfenol y la proporción de di a mono-alcoholfenol -
 15 es de, aproximadamente, 4 : 1.

La tabla siguiente presenta los datos obtenidos en experimentos realizados a diferentes temperaturas y con diferentes relaciones molares, utilizando catalizador A, trimero de propileno y fenol:

RELACION MOLAR	INTERVALO DE TEMP.	TIEMPO (HORAS)	FRACCION C (PARTES)	FRACCION E (PARTES)
2:1	70-75	2	71	55
2:1	110-115	2	70	59
3:1	110-115	2	71	78
3:1	110-115	4	57	97
5:1	60-65	10 minutos	64	14
5:1	70-75	2	42.5	111

POLIMERIZACION DE OLEFINAS

Las resinas cambiadoras de catión de tipo ácido -



257565

sulfónico descritas aquí anteriormente funcionan asimismo muy eficazmente como catalizadores de la polimerización de olefinas. Los ejemplos siguientes dan los detalles de dicha reacción:

5

Ejemplo XIX

10

15

20

(a) Una mezcla de isobutileno (11,2 partes) y catalizador A (2 partes) se pesa en un autoclave a -20° . El autoclave se cierra y se deja que se caliente lentamente a la temperatura ambiente. Al cabo de 15 minutos a temperatura ambiente, el autoclave se templea y al cabo de 25 minutos está caliente (esto es, a unos 60° C). La reacción es completa y la mezcla vuelve a la temperatura ambiente al cabo de 45 minutos. Se abre el reactor y se elimina la presión. Una pérdida de solamente 0,5 partes en peso indica que más del 95 % del isobutileno que ha sido cargado se ha convertido en polímeros. Los productos son di, tri y tetraisobutilenos en relaciones en peso de 1 : 2 : 1. No se halla presente ningún producto que hierve a temperatura superior a la del tetraisobutileno. La presencia de pequeñas cantidades de ácido acético o de acetato de butilo terciario aumenta la velocidad de polimerización por encima de la indicada aquí.

25

30

(b) Análogamente, una mezcla de monenos (tripropileno) p.e. 134-137 μ (760 mm) y Catalizador A (5 partes) se calienta a 130° durante 8 horas. El índice de refracción asciende de n_D^{25} 1,4200 a n_D^{25} 1,4400 al final de este período. Durante las primeras dos horas tienen lugar las tres cuartas partes de este cambio. La mezcla se enfría y se filtra y el filtrado se destila produciendo --

257595



los nonenos recuperados (37,5 partes); una fracción intermedia, p.e. 71-145° (20 mm), 7,5 partes; la fracción de producto p.e. 145-176° (20 mm), 53 partes, n_D^{25} 1,4523, y el residuo (6 partes).

5 Cuando se repite esta operación, utilizando un período de reacción de 16 horas y ácido acético (5 partes) como coadyuvante, se obtienen 57 partes del producto p.e. 140-180° (20 mm).

10 CONDENSACION DE CETONAS

Ejemplo XX

15 Una mezcla de metilhexilcetona (256 partes) y Catalizador A (10 partes) se hierve a reflujo en un aparato provisto de un separador de agua Dean-Stark. La temperatura del calderín asciende de 145° a 163° en 50 minutos, en cuyo momento se han separado 9 partes de agua. Esto corresponde al 50 % de la cantidad teórica. La mezcla se filtra y se destila dando 7-metilpenta-dec-7-en-9-ona, p.e. 120-130° (2,0 mm), y se obtiene con un rendimiento del 20 76 % referido a la metilhexilcetona consumida. La relación de producto a residuo es de 3,2. El residuo es casi totalmente una mezcla de isoforonas C_{24} , p.e. 200° (1 mm).

Ejemplo XXI

25 Una mezcla de ciclohexanona (100 partes) y Catalizador A (1 parte) se hierve a reflujo durante 20 minutos. Durante este tiempo, la temperatura del calderín asciende desde 130° a 158° y se separa agua (4,2 partes). La mezcla de reacción se enfría y se filtra y el filtrado 30 se destila a presión reducida produciendo 2-ciclohexenil

257595



ciclohexanona, p.e. 100-105° (1,4 mm), 33 partes, n_D^{25} 1,5035. La relación de producto a residuo es 4,7, lo que corresponde a un rendimiento del 82 % referido a la ceto na utilizada.

5

Ejemplo XXII

Una mezcla de n-butiraldehído (100 partes) y Catalizador A (1 parte) se hierve a reflujo, utilizando un separador Dean-Stark para hacer posible la separación -- del agua en el transcurso del período de reflujo. Al cabo de una hora, se separa agua (8 partes) y la temperatura del calderín ha ascendido de 74 a 95° durante este período. Se obtiene 2-etilhex-2-enal, p.e. 175-180° (760 mm), n_D^{26} 1,4485, con una conversión del 63 % y un 85 % de rendimiento. La relación de producto a residuo es de 5,9.

15

ACILACION DE OLEFINAS

Ejemplo XXIII

Una mezcla de diisobutileno (224 partes), anhídrido acético (224 partes) y Catalizador A (10 partes) se agita a temperatura ambiente durante 5 horas, y a continuación se deja estar durante la noche. Al cabo de 20 minutos, la mezcla inicial de dos fases líquidas se consolida dando una fase única. En este momento, el índice de refracción es n_D^{25} 1,3983 y una parte alícuota de 0,4 ml. precisa 30,8 mm de solución de hidróxido sódico 0,1N para la neutralización hasta el punto final con fenolftaleína. Después de dejar estar durante la noche a temperatura ambiente, el índice de refracción ha ascendido hasta n_D^{25} 1,4038 y una parte alícuota de 0,4 ml. precisa -- 29,1 ml. de solución de hidróxido sódico 0,1N para la --

30

257595



neutralización. La mezcla se calienta entonces a 50° du-
rante una hora y a 60° durante 21 horas. En este momento,
él índice de refracción es n_D^{25} 1,4091 y el valor de titu-
lación es de 27,5 ml. La resina se separa por filtración
5 y el filtrado se destila a la presión atmosférica para e-
liminar el diisobutileno, ácido acético y anhídrido acé-
tico inalterados. El material que hierve por encima de -
145° (760 mm) se destila a 50 mm dando el producto p.e.-
110°-112° (50 mm), 85 partes. El producto es la 3,5,5-
10 trimetilhept-3-en-2-ona, compuesto que ha sido preparado
anteriormente mediante catálisis homogénea pero que nun-
ca ha sido preparado anteriormente utilizando la catáli-
sis de cambio iónico.

ACILACION DE AROMATICOS

Ejemplo XXIV

(a) Una mezcla de anisol (54 partes), anhídrido --
acético (51 partes) y Catalizador A (5 partes) se calien-
ta durante 8 horas a 130-140°. La mezcla refluye a 140°.
20 El catalizador se separa por filtración y el filtrado se
destila dando p-metoxiacetofenona, p.e. 142°-146° (20 -
mm), n_D^{25} 1,5519, 27,5 partes, que cristaliza por enfria-
miento. Los datos analíticos y el espectro infrarrojo es
tán de acuerdo con la estructura de p-metoxiacetofenona-
25 para este producto de reacción. El rendimiento fué del -
37 % referido al anisol cargado. El examen del espectro-
infrarrojo del residuo indicó que la reacción secundaria
principal en este proceso conduce a la formación de tris
-(p-metoxifenil)benceno. Se ha demostrado que es princi-
30 palmente el derivado 1,3,5-trisustituído, impurificado -

257595



con algo de producto 1,2,4.

(b) Cuando se refluje anhídrido acético (51 partes) con xileno (53 partes) durante 12 horas a 127°, el producto p.e. 125-130° (10 mm), n_D^{25} 1,5210 es dimetilacetofenona. El espectro infrarrojo es totalmente concordante con esta fórmula para el producto de reacción. Nuevamente quedó un residuo de punto de ebullición elevado que se demostró contenía tris-(dimetilfenil) benceno.

Ejemplo XXV

Se añadió gota a gota anhídrido acético (51 partes) sobre fenol (47 partes) y Catalizador A (5 partes) calentados a 110°. La adición es completa a los 35 minutos y no se observa reacción exotérmica durante toda la adición. Cinco minutos después de que la adición del anhídrido es completa, han desaparecido totalmente las trazas de anhídrido del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantiene a 130° durante 8 horas y a continuación se hierve a reflujo durante otras 8 horas; la temperatura desciende entretanto de 145 a 136°. El catalizador se separa por filtración, y el filtrado se destila a presión reducida. El producto principal recuperado es acetato de fenilo, p.e. 92-98° (19 mm), 34 partes, n_D^{26} 1,5178. Del residuo se obtiene una fracción, p. e. 135-153° (1,5 mm), 4,5 partes, n_D^{26} 1,5553. Esta fracción se solidifica y el sólido cristalino se separa por filtración. El sólido tiene p.f. de 104° a 105° y, por recristalización, se demuestra que es idéntico a la p-hidroxiacetofenona por su espectro infrarrojo y por su punto de fusión. En la fracción de acetato -

257595



de fenilo se halla presente algo de orto-hidroxiacetofenona.

DESCOMPOSICION DE HIDROPEROXIDO DE CUMENO EN FENOL Y ACETONA

5

Ejemplo XXVI

Una mezcla de acetona (25 partes) y Catalizador A (2 partes) se calienta a reflujo y se añade gota a gota, a reflujo, una solución al 70 % de hidroperóxido de cumeno (44 partes). La adición requiere 3,5 horas. Las exploraciones del espectro infrarrojo de vez en cuando en el curso de la adición indican que se halla ausente la cresta del hidroperóxido a 12,0 micras. Esto supone que la conversión del hidroperóxido en fenol y acetona tiene lugar con la misma rapidez con que se verifica la adición. El catalizador se separa por filtración y la mezcla de reacción se destila dando acetona; cumeno, 11,5 partes, y fenol, 13,5 partes, p.e. 180-184°. El rendimiento en fenol fué de 17,6 partes, 93 % referido al hidroperóxido de cumeno inicialmente presente.

20

Este sencillo procedimiento de reflujo de acetona dando un 93 % de rendimiento de fenol referido al hidroperóxido de cumeno ha de compararse con la técnica anterior. En el primero de los dos ejemplos de la técnica anterior, una muestra de 200 ml de solución de cumeno que contenía 30 g de hidroperóxido de cumeno se calentó con 20 partes de Zeo-Karb-H (un cambiador de catión de tipo ácido sulfónico preparado por sulfonación de carbón) a 90° durante 1 hora. Se obtuvo un rendimiento en fenol del 56,8 %. En el segundo ejemplo de la técnica anterior, 200 ml de la solución que contenían 31 g de hidroperóxido

30



de cumeno en cumeno se hicieron pasar a través de una -
columna cargada con carbón sulfonado. La columna se ca-
lentó exteriormente a 95-100° y el tiempo de permanencia
de la mezcla de la columna fué de dos horas. Se convir-
5 tió en fenol el 51 % del peróxido en la solución. Es evi-
dente que el procedimiento presente es muy superior al -
de la técnica anterior.

REACCION DE VON FECHMANN

10

Ejemplo XXVII

Resorcina (11 partes), acetoacetato de etilo (13-
partes), Catalizador A (2 partes) e isooctano (20 partes
en volumen) se hierven en un reactor provisto de una co-
15 lumna de fraccionamiento. Se separan por destilación eta-
nol y agua durante el transcurso del período de reacción
de 7 horas. La temperatura del calderín asciende de 74 a
115° durante este período. Se separa un total de 6 par-
tes en volumen. El producto cristaliza y se recristaliza
20 desde alcohol hirviente. Se forma 4-metil-7-hidroxicum-
arina, 12 partes, p.f. 179° a 180°. La técnica anterior -
describe el empleo de 50 moles por ciento de catalizador,
AMBERLITE IR-120H pulverizada, una resina usual cambiado
ra de catión de tipo ácido sulfónico de la técnica ante-
25 rior que contiene 8,5 % de divinilbenceno (procedente de
ROHM & HAAS COMPANY, Philadelphia, Pennsylvania), para -
llevar a cabo la misma reacción y reacciones similares.

La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en E.U.A., el 29 de Abril de 1.959, bajo el número-
30 809.606, se acoge a los beneficios del artículo 51 del -



257535

vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5

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

10

1º.- Un procedimiento para la preparación de resinas de cambio catiónico destinadas a usarse como catalizadores para reacciones que son conducidas en medios sustancialmente no acuosos y catalizadores por ión hidrógeno, caracterizado por copolimerizar un monómero monoetilénicamente insaturado con un monómero de polivinilideno o con un éter polivinílico de un alcohol polivalente en presencia de un "precipitante" que es un compuesto inerte que actúa como disolvente para la mezcla de monómeros que se está copolimerizando pero que en esencia no ejerce acción disolvente sobre el copolímero de enlaces cruzados obtenido, siendo luego dicho copolímero sulfonado y posteriormente deshidratado, obteniendo de este modo la resina de permutación catiónica del tipo de ácido sulfónico.

15

20

25

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicha mezcla de monómeros comprende de 45 % a 94 % en peso de la misma de dicho monómero monoetilénicamente insaturado y 6 % a 55 % en peso de la misma de dicho monómero de polivinilideno.

30

3º.- Un procedimiento según los puntos 1 ó 2, ca-

257595



racterizado porque dicho monómero monoetilénicamente insaturado es estireno o un estireno sustituido, dicho monómero de polivinilideno es divinilbenceno o trivinilbenceno, y dicho éter polivinílico de un alcohol polivalente es divinoxietano o trivinoxipropano.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque dicho "precipitante" es uno que es líquido en las condiciones de polimerización.

5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de "precipitante" empleada fluctúa entre 30 y 60 % del peso total de la mezcla de monómeros y el "precipitante".

6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado porque dicho "precipitante" es un alcohol que tiene de 4 a 10 átomos de carbono o un hidrocarburo alifático superior saturado.

7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado porque la sulfonación del copolímero de enlaces cruzados se efectúa por un agente de sulfonación, tal como ácido sulfúrico concentrado, oleum, trióxido de azufre o ácido clorosulfónico.

8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado porque el copolímero de enlaces cruzados sulfonados se deshidrata secándolo a temperatura elevada y a presión reducida hasta que se alcance un peso constante.

9º.- Un procedimiento según el punto 8, caracterizado porque el secado se efectúa a una temperatura entre 105º C y 125º C a una presión de 5 a 10 mm.

10º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun

257595

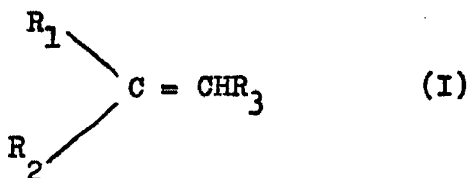


5 tos 1 a 8, caracterizado porque el copolímero de enlaces cruzados sulfonado se deshidrata por destilación azeotrópica con un líquido orgánico, tal como un hidrocarburo aromático o alifático, hasta que no se obtenga agua en el destilado.

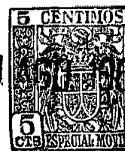
10 11^o.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado porque el copolímero de enlaces cruzados sulfonado se deshidrata poniéndolo en contacto con un anhídrido de ácido para eliminar el agua que contiene.

15 12^o.- Un procedimiento para catalizar reacciones que se conducen en medios no acuosos y que son catalizadas por el ión hidrógeno, caracterizado por poner en contacto un reactivo o una mezcla de reactivos con una resina de permutación catiónica del tipo de ácido sulfónico-deshidratada que posea una estructura macroreticular según se describe en el punto 1^o, separar dicha resina de la mezcla de reacción y recuperar el producto así formado.

20 13^o.- Un procedimiento según el punto 12, que supone la preparación de ésteres orgánicos por esterificación directa de olefinas en presencia de una resina de permutación catiónica, caracterizado por hacer reaccionar a una temperatura que fluctúa entre -20^o C y 50^o C y en presencia de una resina de permutación catiónica del tipo de ácido sulfónico deshidratada que posea una estructura macroreticular: (1) una olefina que contenga de 4 a 25 8 átomos de carbono y con la fórmula general:



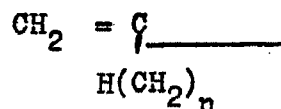
257595



5 donde R_1 y R_2 tomados aisladamente representan respectivamente un grupo metilo o etilo; R_3 tomado aisladamente representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o etilo; R_1 y R_2 tomados colectivamente representan una cadena alifática de 4 a 5 miembros; y R_1 y R_3 tomados colectivamente representan una cadena alifática de 3 a 4 miembros; y (2) un ácido carboxílico saturado o insaturado - que tenga la fórmula general



10 donde R_4 es un átomo de hidrógeno, un grupo de ácido carboxílico, un grupo hidrocarburo o un grupo que tenga la fórmula



15 donde n es un entero de 0 a 2 y z es igual a 1 ó a 2, - con el requisito de que cuando R_4 es hidrógeno o un grupo de ácido carboxílico, z es igual a 1 solamente, y luego extraer la resina de cambio catiónico de la mezcla de reacción y recuperar el ester así formado, o recuperar -
20 el ester después de que ha sido separado de la resina de cambio catiónico.

25 142.- Un procedimiento según el punto 13, caracterizado porque la esterificación se efectúa por medio de un procedimiento discontinuo o continuo.

30 152.- Un procedimiento según el punto 14, caracterizado porque en el caso en que la esterificación se efectúe por medio de un procedimiento discontinuo, las relaciones de moles de permutador catiónico a moles de mezcla reaccionante varían desde 0,001 : 1 a 0,25 : 1.

257595



162.- Un procedimiento según el punto 14, caracterizado porque, en el caso en que la esterificación se --
efectúe por medio de un procedimiento continuo, se hace-
pasar una mezcla que comprende dicha olefina y dicho áci-
do a través de un reactor de lecho fijo relleno con di--
cha resina de permutación catiónica, lo que da por resul-
tado la formación de una mezcla que comprende el ester -
formado y la olefina y el ácido no reaccionados, que lue-
go se hace pasar a una unidad de destilación continua en
la cual la olefina y el ácido no reaccionados se separan
del ester y se devuelven continuamente al ciclo al reac-
tor de lecho con las adiciones necesarias de olefina y -
ácido nuevos mientras el ester se retira continuamente -
también de la unidad de destilación.

172.- Un procedimiento según el punto 16, caracte-
rizado, porque, en cualquier sección dada de dicho reac-
tor de lecho de relleno, la relación del volumen de la -
resina de cambio catiónico al volumen de la mezcla de --
reacción es esencialmente de 1 : 1.

182.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos 13 a 17, caracterizado porque la relación de esteri-
ficación se lleva a cabo a una presión que fluctúa desde
la presión atmosférica hasta una presión de 5 atmósferas.

192.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos 13 a 18, caracterizado porque las relaciones de mo-
les de doble enlace en la olefina a moles de grupo carbo-
xílico en el reactivo ácido flúctua desde 1,5 : 1 a --
1 : 1,5.

202.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-
tos 13 a 19, caracterizado porque dicho reactivo olefíni



257595

16 MAR 1960

co es isobutileno y dicho reactivo ácido es ácido fórmico, ácido oxálico, ácido acético, ácido acrílico, ácido-metacrílico o ácido itacónico.

5

21º.- Un procedimiento según el punto 12, caracterizado porque los reactivos son una olefina que tiene de 2 a 25 átomos de carbono y un ácido carboxílico y el producto obtenido es un ester alcohílico secundario.

10

22º.- Un procedimiento según el punto 21, caracterizado porque dicha olefina es una alfa-olefina, tal como etileno.

23º.- Un procedimiento según el punto 12, caracterizado porque los reactivos son una olefina y un hidrocarburo aromático, y el producto obtenido es un hidrocarburo aromático alcohilado.

15

24º.- Un procedimiento según el punto 23, caracterizado porque dicho hidrocarburo aromático es fenol y el producto obtenido es un alcohil-fenol.

20

25º.- Un procedimiento según el punto 12, caracterizado porque dicho reactivo es una olefina o una mezcla de olefinas y el producto obtenido es una olefina u olefinas polimerizadas.

26º.- Un procedimiento según el punto 12, caracterizado porque dicho reactivo es hidroperóxido de cumenoque, al calentar, se descompone en fenol y acetona.

25

27º.- Un procedimiento para la preparación de resinas de cambio catiónico.

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



257595

Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro hojas -
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABO. 1960

Alberto de Arce
Por Pedro