

284 944

P.- 24.113

A 68.405
U.S. 191.174 - LJ(AMS)

- 8 FEB. 1963



284944

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI-
MEROS REDOX"

2.2.1.1.1

ebrcb



284944

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE POLIMEROS REDOX

Esta invención se relaciona con los polímeros conocidos como "Polímeros Redox" en cuanto ellos pueden ser reversiblemente oxidados y reducidos y al proceso para su preparación.

5. Más específicamente, se refiere a las resinas que se preparan haciendo reaccionar un copolímero halometilado ligado en cruz con las quinonas, hidroquinonas o los ésteres y ésteres de dialquilo inferior de las hidroquinonas. Cuando se usan los ésteres de dialquilo inferior de las hidroquinonas, los grupos dialquilo son retirados subsiguientemente de la mitad hidroquinónica.

10. El proceso de la presente invención está caracterizado porque se hace reaccionar en la presencia de un reactivo de Friedel-Crafts y a una temperatura entre 5° C,



284944

condensación que pueden ser reversiblemente oxidadas y reducidas.

5 En la patente U.S.P. 2.700.029, se demuestra que la vinilhidroquinona puede ser polimerizada por diferentes métodos para producir polivinilhidroquinona, la cual, como se indica a continuación, tiene características de redox. LA U.S.P. 2,906,376 presenta vinilhidroquinonas acetiladas y polímeros de la misma, y dichos polímeros también exhiben características de redox.

10 Los polímeros que contienen grupos redox también han sido propuestos por Sansoni, Patente Alemana Nº 1.005.734. Sin embargo, el método de Sansoni para prepararlas es completamente diferente a la del solicitante, y consiste en la diazotización del polímero fundamental y su subsiguiente reacción con la sal de diazonio y los colorantes de diazina.

20 Sansoni también indica que las quinonas e hidroquinonas se pueden usar para ligarlas a la cadena del polímero diazotizado. En contraste, el proceso del solicitante, como se afirma en la descripción detallada de aquí en adelante, comprende el hacer reaccionar los copolímeros halometilados ligados en cruz con las quinonas e hidroquinonas y los éteres de alquilo de las hidroquinonas.



284944

condensación que pueden ser reversiblemente oxidadas y reducidas.

5 En la patente U.S.P. 2.700.029, se demuestra que la vinilhidroquinona puede ser polimerizada por diferentes métodos para producir polivinilhidroquinona, la cual, como se indica a continuación, tiene características de redox. LA U.S.P. 2,906,376 presenta vinilhidroquinonas acetiladas y polímeros de la misma, y dichos polímeros también exhiben características de redox.

10 Los polímeros que contienen grupos redox también han sido propuestos por Sansoni, Patente Alemana Nº 1.005.734. Sin embargo, el método de Sansoni para prepararlas es completamente diferente a la del solicitante, y consiste en la diazotización del polímero fundamental y su subsiguiente reacción con la sal de diazonio y los colorantes de diazina.

20 Sansoni también indica que las quinonas e hidroquinonas se pueden usar para ligarlas a la cadena del polímero diazotizado. En contraste, el proceso del solicitante, como se afirma en la descripción detallada de aquí en adelante, comprende el hacer reaccionar los copolímeros halometilados ligados en cruz con las quinonas e hidroquinonas y los éteres de alquilo de las hidroquinonas.



Rao et.al. (Chem. Ind. (London) 1961,145) dan actualmente los detalles del uso de la hidroquinona en la reacción de Sansoni para producir una estructura polimérica de la fenil-quinon-hidroquinona. No obstante, el uso de la sal de diazonio da ligaciones en cruz adicionales e incontrolables, y el compuesto de Rao tiene la misma desventaja y las desventajas del compuesto de Sansoni, desventajas que ilustramos posteriormente.

La ventaja química de las estructuras poliméricas de hidroquinona-quinona descritas en esta solicitud, comparada con la estructura polimérica de fenil-hidroquinona-quinona descrita por Sansoni esta de una mayor reactividad debida a la aumentada disponibilidad de los sitios de reacción y a la aumentada reactividad de la reacción intermedia. Ambas estructuras tienen unidades estirilo a las cuales estan ligados los grupos redox hidroquinona-quinona. El material de Sansoni tiene el redox unido directamente a los anillos fenilo de las unidades estirilo mientras que los compuestos descritos en esta solicitud tienen puentes metileno entre el grupo redox y las unidad estirilo.

Estos puentes metileno separan los dos anillos aromáticos y son directamente responsables por la aumentada reactividad de nuestro compuesto, comparada con los compuestos de Sansoni. La estructura bifenilo del com-



284944

puestos de Sansoni, coloca los dos anillos fenilo a lo largo de un eje simple, haciéndolos estéricamente menos utilizables para la reacción que en el grupo hidroxilo en la posición meta del ligante bifenilo. Los compuestos descrito en este caso, teniendo un grupo metileno que separa los grupos aromáticos, coloca los dos anillos fenilo de manera tal que ellos forman un ángulo de aproximadamente 108 entre cada uno y el grupo metileno. Esta posición del grupo hidroquinolino a la unidad estirilo, hace a los dos grupos hidroxilo sitios fácilmente utilizables. Por consiguiente, los compuestos del solicitante tienen dos sitios de reacción estérica utilizables mientras que los compuestos de Sansoni tienen únicamente uno para la etapa inicial en la reacción de oxidación. Esta diferencia en el número de sitios utilizables de reacción para los compuestos del solicitante, hace de estos compuestos materiales más reactivos que los compuestos de Sansoni, hasta el grado que nuestros compuestos reaccionan hasta dos veces más rápido que los compuestos de Sansoni.

La segunda ventaja de tener los dos grupos aromáticos separados por el grupo metileno, es la de que el intermediario de la semiquinona reactiva de nuestros compuestos no es tan estable como los compuestos de Sansoni, por consiguiente, la segunda etapa de oxidación es

284944

8



mas rápida para nuestro compuesto que para los compues-
tos de Sansoni. La semiquinona tiene la estabilización
resonante de un simple electrón por el anillo aromático.
La semiquinona de los compuestos de Sansoni puede ser
5 estabilizada por resonancia en las estructuras mientras
que la semiquinona de nuestros compuestos puede ser es-
tabilizada por resonancia únicamente en uno de los gru-
pos aromáticos. El grupo metileno entre los grupos áro-
máticos impide la estabilización de la resonancia para
10 el grupo aromático estirilo. Así, la semiquinona de los
compuestos nuestros, tienen aproximadamente la mitad de
la estabilización por resonancia que la de los compues-
tos de Sansoni, y por consiguiente, la semiquinona de
nuestros compuestos es aún más reactiva intermediaria-
15 mente que la semiquinona de los compuestos de Sansoni.
La rata total de ventajas para nuestros compuestos es
por consiguiente computada en virtud de que cada etapa
es más rápida.

Cuando las resinas de la presente invención es-
20 tán en la forma reducida, pueden ser usadas como inhibi-
dores de polimerización para los monómeros etilénica-
mente no saturados. Cuando están en la forma oxidada,
pueden usarse con los coreaccionantes apropiados, como
catalizadores de polimerización para los monómeros e-
25 tilénicamente no saturados.



284944

Cuando están en la forma reducida, las resinas de la presente invención son valiosas para remover el oxígeno del agua, siendo tal agua usada generalmente en la alimentación de calderas. El oxígeno puede ser destruido por los sulfitos, etc, pero usando las resinas de la presente invención, no se le añaden sustancias extrañas al agua. Esto es particularmente importante cuando se operan calderas a presión muy altas.

El copolímero halometilado se prepara como se fijó en la U.S.P. 2,629,710 y la información se incorpora aquí como referencia. La incorporación preferida es un copolímero de estireno y divinilbenzeno, en la cual el contenido de divinilbenzeno puede ser de 1 a 55% del total de la mezcla de monómeros. Mientras que tales copolímeros son particularmente ventajosos desde el punto de vista económico y de su disponibilidad, otros monómeros monoetilénicamente no saturados pueden ser substituidos por todo o parte de estireno. Así, el vinil tolueno, p-metilestireno, y el vinilnaftaleno no pueden ser substituidos por el estireno. Parte del estireno puede ser reemplazado por ésteres alquílicos del ácido crílico o del metacrílico.

También pueden ser empleados otros divinilbenzenos ligados en cruz, tales como divinilpiridina, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, dialil-ftalatos,



284944

etilén-glicol diacrilato, etilén glicol dimetacrilato, divinilxileno, diviniletilbenzeno, divinilsulfona, polivinil o polialil éteres del glicol, del glicerol, del pentarritrol, del mono ó ditióderivados de glicoles, y del rezorcinol, divinilcetona, divinilsufuro, 5 alilacrilato, dialil carbonato, dialil maleato, dialil fumarato, dialil succinato, dialil malonato, dialil oxalato, dialil adipato, dialil sebacato, divinil sebacato, dialil tartuato, dialil silicato, trialil tricarbala- 10 to, trialil aconitrato, trialil citrato, trialil fosfato, N, N-metilendiacrilamida N, N-metilendimetacrilamida, N, N-etilendiacrilamida, 1, 2-bis(4-metilmetilen sulfonamido) etileno, trivilbenzeno, trivilnftaleno, y polivinilántracenos. Estos ligadores en cruz consti- 15 tuyen generalmente del 1% al 55% de la mezcla de monómeros.

Son tipos particularmente preferidos de polímeros, aquellos que poseen lo que es conocido como estructura macroreticular. Mientras que es frecuentemen- 20 te mencionado que todo gel de resinas intercambiadoras de iones tiene microporos, la porosidad importante en la resina estructurada macroreticularmente, no contribuye con tales microporos. Son los macroporos en el sentido verdadero y están caracterizados por su alta su- 25 perficie específica. Con las así llamadas convenciona-

- 9 -
284944



les o tipos de gel de resina, la superficie específica tal como es medida por método de "Brunnauer, Emmett & Teller, es siempre menor de $1 \text{ m}^2/\text{g}$., y está limitada a la superficie derivada de la geometría de las partículas. Con las resinas que poseen estructura macrorreticular, la superficie específica, también medida por el método de Brunnauer, Emmett & Teller, está siempre en exceso a $1 \text{ m}^2/\text{g}$., y puede ser tan alta como $300 \text{ m}^2/\text{g}$. El valor de la superficie específica depende de diferentes variables y es proporcional a la cantidad de ligamentos en cruz y de la cantidad de "precipitante" (se describe después) que es empleado; los valores más altos para la superficie específica son obtenidos con altos ligamentos en cruz y alto contenido de "precipitante".

Estas resinas son preparadas por polimerización de una mezcla de un monómero monoetilénicamente no saturado y de un monómero polietilénicamente no saturado en la presencia de una sustancia, designada como "precipitante", la cual es un solvente para la mezcla de monómeros pero que no hincha el polímero ligado en cruz que resulta ni es embebido por los mismos. A medida que prosigue la reacción de copolimerización y la cantidad de monómero en la mezcla disminuye, es establecido que el líquido añadido, no siendo capaz de di-



284944

solver el copolímero, forma canales diminutos de líquido dentro del total de las partículas sólidas. Cuando la copolimerización es completa y el líquido es retirado, las partículas tienen verdadera macroporosidad como se demuestra por las medidas de sus superficies específicas.

Los compuestos que pueden causar esta estructura macrorreticula en las mezclas de monómero monovinilaromático-polivinilaromático, comprenden los alcanos (10) les con un contenido de carbono de 4 a 10, tales como el n-butanol, t-amilico y decanol. Los hidrocarburos superiores saturados, tales como el heptano y el isooctano, también dan el efecto deseado cuando se usan cantidades suficientes para producir la fase separatoria. Una preparación típica de resina de estructura macrorreticular, es la siguiente:

Se añadió una mezcla de estireno (131,6 g), divinilbenzeno técnico (38,4 g, conteniendo 50% de ingrediente activo), alcohol amílico terciario (87 g) y 1 (20) gramo de peróxido de benzilo, a una solución de 6.5 g de cloruro de sodio y 0.5 g de sal de amonio de un copolímero de anhídrido maleico comercial en 174 g de agua. La mezcla se agitó hasta que los componentes orgánicos se dispersaron en gotas finas y luego se calentó (25) té de 85° a 88° C., durante seis horas.

284944



Las perlas de polímero resultante se filtraron y se lavaron con agua y se libraron del exceso de agua y de alcohol amílico secándolas a temperatura elevada. El producto se obtuvo en la forma de partículas blancas, opacas, esferoidales o esféricas, dando 145 gramos. Cuando el producto así obtenido se arrojó entre un fluido tal como el hexano, se observó el desprendimiento de finas burbujas desde las partículas submergidas, debidas al desplazamiento del aire mantenido dentro del espacio vacío de la resina por el fluido orgánico.

En la ausencia de este material que causa la separación de fases, son obtenidos los llamados copolímeros convencionales, los cuales no poseen la estructura macroreticular y tienen muy baja superficie específica. Tales copolímeros, cuando se halometilan, pueden hacerse reaccionar con éteres de dialquilo de la hidroquinona o de las quinonas y las hidroquinonas, para formar los polímeros "redox".

Es evidente que las estructuras de estas resinas convencionales son marcadamente diferentes de las de los polímeros redox macroreticularmente estructurados, como lo evidencia la rata de reacción, con, por ejemplo, una solución de yodo. Dos resinas, una preparada usando un copolímero base de estireno-3%-divinilbenzeno en su forma convencional, y el otro preparado



284944

5 con una estructura macroreticular y con estireno-3%-di-
vinilbenzeno, polímero el cual se preparó en la presen-
cia de alcohol ter-amfílico al 46,5%, siendo converti-
dos a polímeros redox por el proceso de la presente in-
vención. Los dos tienen una última capacidad redox de
3.0 meq./g., de resina, pero, cuando el polímero macro-
reticularmente redox se colocó en solución acuosa de
yodo, redujo 3.0 meq. en 15 minutos de contacto, 4.0 meq.
en una hora y 4.2 meq. en dos horas. En contraste con
10 esto, el polímero redox basado en los geles convenciona-
les no muestra reacción apreciable en la primera media
hora de contacto y reduce 0.6 meq/g. en una hora y 1.1
meq. en dos horas y únicamente alcanza 4.0 meq/g. des-
pués de 24 horas. Estos y otros experimentos demues-
15 tran claramente una mayor velocidad proporcional de la
reacción de los copolímeros redox macroreticularmente
estructurados, los cuales representan la especificación
preferida de esta invención.

20 Los copolímeros son halometilados por trata-
miento con éter halometilo y cloruro de aluminio gene-
ralmente en solvente hinchador, tal como el dicloruro
de etileno. Mientras que se puede emplear el éter de
brometilo como agente halometilador, se prefiere el
éter clorometílico debido a su fácil disponibilidad y
25 economía. El copolímero halometilado se hace reaccio-



nar luego con dialquilbenzeno (tal como el éter dimetil-
hidroquinona), preferiblemente en un solvente que hinche
las perlas metiladas, siendo típico el dicloruro de etil-
leno. El intermediario dimetilado es luego fraccionado
5 con un agente tal como el yoduro de hidrógeno para dar
la hidroquinona. Mientras que se pueden usar otros pa-
ra-dialcozibenzeno, es preferido el compuesto dimetoxi
ya que está disponible a menor precio que los otros mis-
10 bros de la serie. Como el grupo dialcoxi no está presen-
te en el producto final, el grupo particular no es im-
portante desde el punto de vista químico.

Es necesario usar un catalizador para efectuar
la reacción de las quinonas, hidroquinonas, o de los é-
teres dialquílicos de las hidroquinonas. Como tales
15 funcionarían cualquiera de los reactivos de Friedel-
Crafts, frecuentemente conocidos como ácidos de Lewis.
Entre estos son típicos el cloruro de zinc, cloruro es-
tánnico, cloruro de aluminio, cloruro férrico y el tri-
fluoruro de boro. El cloruro de zinc representa el ca-
20 talizador preferido. La cantidad usada no es crítica;
entre aproximadamente 0.5% sobre el peso de los reac-
cionantes a aproximadamente 5% es la cantidad que se ha
encontrado como más adecuada.

La temperatura de la reacción puede variar de
35 5° C a 100° C y es frecuentemente conveniente el llevar-

284944



la a cabo a temperatura de reflujo. Así, usando como solvente el dicloruro de etileno, la temperatura de la reacción es de aproximadamente 90° C. Una escala preferida es la de 50 a 90° C.

5 Cuando los polímeros redox de la presente invención se deban usar en medio no-acuoso, es preferible que substancialmente todos los grupos halometilos de la cadena del polímero reaccionen con la benzoquinona, hidroquinona o los ésteres dialquílicos de las hidroquinonas.
10 nas. Esto da como resultado mayor capacidad de reducción-oxidación pero el polímero redox así formado tiende a ser hidrofóbico debido a la naturaleza de los grupos unidos a él.

5 Cuando se desean usar los polímeros redox en medio acuoso o altamente polar, es deseable entonces introducir frecuentemente algunos grupos polares entre la cadena del polímero con el fin de aumentar la hidrofili-
15 cidad o humectabilidad como característica del polímero y también para hacerlo mas hinchable en el agua y otros
30 solventes polares.

Los grupos polares pueden ser introducidos haciendo reaccionar solamente la parte de los grupos halometilos en el polímero, con las quinonas e hidroquinonas o los ésteres dialquílicos o los ésteres de los mis-



284944

mos. Los restantes grupos halometilados pueden entonces ser aaminados por la manera usual con aminas primarias, secundarias o terciarias. El polímero resultante no solamente muestra propiedades redox, sino también es más fácilmente mojado e hinchado por el agua y otros solventes polares. Además, tiene capacidad intercambiadora de aniones y funciones como una resina combinada de redox-intercambiadora de aniones. Se pueden aaminar entre 3 a 50% de los grupos halometilo en el polímero básico, dando así una relación variable y controlable entre la rata de capacidad reducción-oxidación de la resina y la capacidad intercambiadora de aniones de la resina.

De una manera análoga, dejando disponibles algunos de grupos halometilados para posterior reacción, es posible introducir otros grupos polares en la cadena del polímero.

Así, los grupos halometilados remanentes se pueden hacer reaccionar con el ácido glicólico para formar un polímero redox con actividad intercambiadora catiónica del carboxilo. La presencia del grupo carboxílico también aumenta las propiedades humectantes y de hinchado de la resina en los líquidos polares tales como el agua.

En el caso de las resinas redox, las cuales po-

284944



seen actividad aniónica o carboxilica, y dependiendo de la composición de medio circundante en el cual hayan de ser usadas, es posible que el pH del medio sea alterado, cambiando así el potencial de oxidación-reducción del grupo redox.

Mientras que, para los propósitos de ilustración de aquí en adelante, debemos referirnos a la benzoquinona y a los éteres dialquílicos de la hidroquinona, como los reaccionantes añadirse al polímero fundamental, existen actualmente un gran número de quinonas, hidroquinonas y derivados quinónicos que funcionan satisfactoriamente. Así, tanto las orto, y para-benzoquinonas y las modificaciones de alquilo y halogeno-substituidas son reactivas mientras que contengan un hidrógeno en el anillo, utilizable para la reacción con el grupo cloroestilico. Esto significa que las benzoquinonas mono-d y tri-substituidas pueden ser empleadas. También pueden ser empleadas las alfa y beta-naftoquinonas, y nuevamente, pueden ser extensamente substituidas con grupos alquilo y halógenos mientras que contengan un hidrógeno utilizable en el anillo aromático, para la substitución. También pueden ser empleados las antraquinonas y las antraquinonas substituidas, en el proceso de la presente invención, con la limitación de que debe haber un hidrógeno en el anillo aromático el cual sea utili-



284944

zable para la substitución.

Las correspondientes hidroquinonas de las anteriormente anotadas quinonas, también son satisfactorias y algunas veces es deseable el proteger los grupos hidroxilo durante la reacción, empleando éteres de dialquilo o los ésteres. Los dibenzoatos de estas hidroquinonas también pueden ser empleados, siendo rotos los dos radicales benzólicos después de la adición a la cadena del polímero.

Son típicas entre las quinonas que pueden ser usadas, las siguientes: las toluquinona, 2,3-dimetilbenzoquinona, 2,5-dimetilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, 2,3,5-trimetilbenzoquinona, 2,5-difenilbenzoquinona, 2,5-diethylbenzoquinona, 2,6-diethylbenzoquinona, 2,6-difenilbenzoquinona, 5-terbutilbenzoquinona, *n*-amilbenzoquinona, dodecilbenzoquinona, etilbenzoquinona, 5-etiltoluquinonas, 6etil-toluquinona, 5-etil-*p* xiloquinona, hexadecilquinona, isopropilquinonas, fenilquinonas, *n*-propilquinonas, 5-propil-toluquinonas, fluoroquinonas, cloroquinonas, cloroquinonas, bromoquinonas, 2,3-dicloroquinonas, antraquinonas, 1-bromoantraquinonas, 1-cloroantraquinonas, 2-cloroantraquinona, 2,7-dicloroantraquinona, 2,7-dibromoantraquinona, 2-metil-antraquinona, 2-etilantraquinona, 1-aminoantraquinona, fenantraquinona,

284944



2-metil-1-nitroantraquinona, 4-bromo-1-metil-antraquinona, 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, 1,2-dihidroxi-antraquinona, 1,2-naftoquinona, 1,4-naftoquinona, 2-metil-naftoquinona, 2-aminonaftoquinona, y las mezclas de los mismos.

También pueden ser usadas las correspondientes hidroquinonas de las quinonas mencionadas en el anterior párrafo.

Así, puede verse que esta adición a los polímeros fundamentales clorometilados, es ampliamente aplicable a gran variedad de quinonas, hidroquinonas y los correspondientes compuestos derivados de los mismos. También queda claro que las hidroquinonas pueden estar en la forma de éteres de alquilo o ésteres de alquilo o en un éster aromático, tal como el benzoato.

Los polímeros redox de la presente invención, particularmente las especificaciones preferidas de los macroreticularmente estructurados, están caracterizadas por su notable resistencia física y química. Ellos pueden sufrir ciclos repetidos de oxidación-reducción sin deteriorarse en sus propiedades físicas o químicas. Que esto es verdad, se demuestra por los siguientes pruebas:

Una muestra del producto dimetoxi quebrado se

284944



5 avalúo en un copolímero clorometilado macrorreticularmen-
te estructurado, conteniendo 3% de divinilbenzeno, pro-
bando su estabilidad mecánica usando un microciclador
con una solución acuosa de yodo como oxidante y una so-
lución de hidrosulfito de sodio como reductor. Durante
un período de aproximadamente 140 horas, las perlas se
reciclizaron ligeramente mas de dos mil veces. Un ciclo
completo dura aproximadamente cuatro y medio minutos y
consiste de los siguientes pasos:

- 10 1) adición de agua desionizada, suficiente pa-
ra cubrir las perlas;
- 2) filtración al vacío para remover todo el
agua;
- 15 3) adición de solución de yodo, suficiente pa-
ra cubrir completamente las perlas;
- 4) filtración al vacío para retirar la solu-
ción de yodo.
- 30 5) adición de agua desionizada para lavar las
perlas hasta que estén libres de la solución residual
de yodo;
- 6) filtración al vacío para retirar el agua de
lavado;
- 7) adición de hidrosulfito de sodio acuoso; y

284944



8) filtración al vacío para retirar la solución de hidrosulfito.

El ciclo se repite comenzando desde el No. 1.

5 El peso inicial y el final de la resina seca en la forma reducida quedó entre los tres miligramos entre uno y otro, esto es, peso inicial: 2.0011 g; pero final 2.0032 g. Como se observa en el examen microscópico, las perlas no se pulverizan, rajan o parten durante las series de ciclos de oxidación-reducción.

10 La forma oxidada de las resinas redox de la presente invención, esto es, la forma quinónica, es fácilmente reducida por tratamiento con un agente reductor tal como con solución acuosa de bisulfito de sodio al 10%. También puede usarse el tiosulfato de sodio.

15 forma reducida, o hidroquinónica de estas resinas redox, pueden ser fácilmente oxidadas a la forma quinónica por tratamiento con soluciones de agentes oxidantes tales como yodo, cloruro cérico, sulfato cérico, sulfato férrico, permanganato de potasio, etc.

20 La interconvertibilidad de las dos formas de resinas redox es bien conocida en el arte y no constituye parte de la presente invención.

Las capacidades redox dadas en los siguientes



ejemplos, son evaluadas para determinar la cantidad de yodo que es reducido por la forma hidroquinónica para formar la resina. Las capacidades son expresadas en miliequivalentes por yodo reducido por gramo (peso seco) de resina.

Los polímeros redox de los Ejemplos I a VII se prepararon usando un copolímero fundamental "convencional". Estos copolímeros se prepararon por suspensión-copolimerización de una mezcla de estireno y divinilbenzono sin usar un líquido como solvente para la mezcla de monómeros y el cual no es embebido y que no hincha el copolímero así producido.

Los ejemplos VIII a XXIII se prepararon usando un copolímero que tiene una estructura macroreticular, el cual se preparó por copolimerización de una mezcla de estireno y divinilbenzono en la presencia de un líquido que es solvente para la mezcla de monómero y que no será embebido, no hinchará el copolímero. La preparación típica de copolímeros macroreticularmente estructurados, se describirá en detalle más adelante. Estos copolímeros macroreticularmente estructurados están caracterizados por su alta porosidad y su alta superficie específica, y los polímeros redox que están basados en ellos, representan, las especificaciones preferidas de la presente invención. Debido a su alta superficie

284944



8 FEB

específica, están caracterizados por su rápida rata de acción y su alta capacidad.

El área superficial de las resinas redox macrorotculares descritas en esta invención, es de por lo menos 10 a 500 veces más grande que la descrita para las tipo resina-tipo gel.

Los siguientes ejemplos fijan ciertas especificaciones bien definidas de las reivindicaciones de esta invención. No obstante, no deben considerarse como limitaciones de la misma, ya que pueden hacerse muchas modificaciones de la misma sin apartarse del espíritu y objetivos de esta invención.

Si no se especifica de otra manera, todas las partes deben considerarse como partes en peso. Todas las temperaturas son centígrados si no se indica lo contrario.

EJEMPLO I

Se añaden a un frasco de un litro y tres bocas, de fondo redondo, dotado de un agitador, condensador de reflujo y termómetro, 152.6 g. de policlorometilado (estireno-divinilbenzeno) preparado de un copolímero de estireno-divinilbenzeno conteniendo 3% de divinilbenzeno,



284944

por métodos convencionales, clorometilando con éter clorometílico.

Contenía 21.7% de cloro. Se añadieron docecientos ml. de dicloruro de etileno y 152.0 gramos de p-dimetoxibenzeno a las perlas del polímero clorometilado. La mezcla se agita durante varios minutos y se añaden 2.7 gramos de cloruro de zinc (polvo recientemente fundido). La mezcla de reacción se calienta con agitación continua, a temperatura de reflujo, 90°C, durante 24 horas. Al principio del período de calentamiento, las perlas toman un color carmelita oscuro y retienen este color durante todo el período de reflujo. Durante la reacción se desprende cloruro de hidrógeno. Al final del período de reflujo, el cloruro de etileno es extraído. Las perlas se lavan en cloruro de etileno y luego se lavan con agua. Las perlas pierden ahora el color carmelita que tenían durante el período de reflujo y de nuevo adquieren un color pajizo. Para asegurar la remoción del p-dimetoxibenzeno sin reaccionar, se emplea destilación por arrastre de vapor hasta retirar todas las impurezas volátiles residuales de las perlas. El producto de reacción seco, contiene 17.3% metoxilo, 1.57% cloruro residual y 1.44% de cenizas. La ruptura de los grupos étericos protectores, puede efectuarse

284944



se en las perlas secas o directamente en las perlas mo-
jadas después de drenar el agua de la destilación al
vapor. A las perlas se les añaden 300 g. de ácido yod-
hídrico al 47%. Esta mezcla se agita y se calienta a
5 temperatura de reflujo, 110° C. durante 16 horas. Las
perlas se drenan, se lavan con agua hasta que los la-
vados sean neutros a pH de papel y se secan a peso con-
stante. Esta reacción da 196.6 g. de polímero poli(vi-
nilbenzilhidroquinona) redox ligado en cruz. La capa-
10 cidad redox es de 4.2 meq./g.

EJEMPLO II

Se procesa de acuerdo con el ejemplo 1, con la
excepción de que el dimetoxibenzeno se hace reaccionar
con perlas de poli(estireno-divinilbenzeno) clorometila-
do a temperaturas ambiente durante 24 horas. El pro-
15 ducto de reacción seco, da 187 gr. de material interme-
dio conteniendo 11,85% metoxilo, 4,88% cloruro residual,
y 0.43% cenizas. Se rompió con HI como en el ejemplo 1,
y dió una capacidad redox de 3.1 meq./g.

EJEMPLO III

A un frasco de un litro, fondo redondo y tres
30 bocas, dotado con un agitador, condensador de reflujo y

284944



termómetro, se añaden 50.0 g. de perlas de poli(estire-
divinilbenzeno) clorometilado (conteniendo 5% divinil-
benzeno y preparados por clorometilación con éter clo-
rometílico y una solución de 55.0 g. de 2,5-dimetoxiso-
5 lueno en 100 ml. de dicloroetileno, y la mezcla se agi-
ta durante media hora a temperatura ambiente. Se di-
solvió un gramo de cloruro de zinc en 3 ml. de dicloru-
ro de etileno y se le añadió. La mezcla de reacción
se pone a reflujo con agitación durante 24 horas a 92.
10 C. al final del período de reflujo, el dicloruro de
etileno se drena. Las perlas se lavan con dicloruro de
etileno y luego con agua. Las perlas pierden ahora el
color carmelita que tenían durante la reacción y de
nuevo son pajizas. Para asegurar la remoción del dime-
15 toxitolueno sin reaccionar, se emplea una destilación
de vapor retirando todas las impurezas volátiles resi-
duales de las perlas. El producto de reacción seco
contiene 15.60% metoxilo, y menos de 1% de cenizas. La
ruptura de los grupos éteres puede ser efectuada en
20 las perlas secas directamente o en las perlas mojadas,
después de drenarlas del agua de la destilación de va-
por. A las perlas se le añaden 300 gramos de ácido
yodhídrico de 47%. Esta mezcla se agita a temperatura
de reflujo, 110° C. durante 16 horas. Las perlas se
35 drenan del ácido, se lavan con agua hasta que los lava-



dos son neutros al papel pH y se secan a peso constante. Se rompen con yoduro de hidrógeno como en el ejemplo 1, y dan una capacidad redox de 2.9 meq./g.

EJEMPLO IV

Se añaden a un frasco de un litro, fondo redondo y tres bocas, dotado de agitador, condensador de reflujo y termómetro, 50 g. de poli(estiren-divinilbenzeno)clorometilado, en perlas conteniendo 3% de divinilbenzeno con 80 g. de p-benzoquinona en 325 ml. de dicloruro de etileno. A esto se añade un gramo de cloruro de zinc. La mezcla de reacción se somete a reflujo con continuo agitación durante 18 horas a 92° C. Al final del periodo de reflujo se drena el dicloruro de etileno. Las perlas se lavan con dicloruro de etileno y luego con agua. Para asegurar la remoción de la p-benzoquinona sin reaccionar y el dicloruro de etileno remanente, se emplea la destilación al vapor para retirar todas las impurezas volátiles residuales de entre las perlas. El producto, una mezcla de poli(vinilbenzilhidroquinona) ligada en cruz y poli(vinilbenzoquinona) ligada en cruz, es aislado por filtración y secado a peso constante. El tratamiento de la mezcla con agentes oxidantes da poli(vinilbenzilbenzoquinona), mientras que el tratamiento con agente reductor da la poli(vinilbenzilhidroquinona). Esta reacción da 62.5 g. de material. La



capacidad redox es de 2.8 meq./g.

284944

EJEMPLO V

Se repite el procedimiento de acuerdo con el ejemplo 4, con la excepción de que se hace reaccionar la p-benzoquinona con perlas clorometiladas durante únicamente cuatro horas a temperatura ambiente. El producto de la reacción, seco, da 64.0 g. de material que tiene una capacidad redox de 0.9 meq./g.

EJEMPLO VI

El mismo procedimiento de acuerdo con el ejemplo 4 con la excepción de que se usa cloruro de aluminio como catalizador en reemplazo del cloruro de zinc. Esta reacción da 44.0 g. de producto. La capacidad redox es de 2.6 meq./g.

EJEMPLO VII

El procedimiento del ejemplo 4, con la excepción de que se usa cloruro férrico como catalizador en reemplazo del cloruro de zinc. Esta reacción da 63.0 g. de producto. La capacidad redox es de 2.3 meq./g.

EJEMPLO VIII

A un frasco de un litro, fondo redondo y tres bocas, dotado de agitador, condensador de reflujo y ter-

284944



mómetro, se añadió 75.0 g. de poli(estireno-divinilben-
zeno) clorometilado macrorreticularmente estructurado,
preparado de un copolímero de estireno-divinilbenzeno
conteniendo 3% de divinilbenzeno por clorometilación
5 con éter clorometílico. Contiene 20.65% de cloruro y
tiene un área superficial de 9.0 m²/g. y una porosidad
de 36%. Se le añadió una solución de 100 g. de 2,5-di-
metilbenzoquinona en 375 ml. de dicloruro de etileno
agitando. Cuando las perlas se disuelven completamen-
10 te, se le añaden 1.90 g de cloruro de zinc. La mezcla
de reacción se calienta a reflujo, luego el reflujo y
la agitación se continúan durante 24 horas a 81° C.
Después de enfriar la mezcla de reacción, la solución
de dicloruro de etileno se drenó y las perlas se lava-
15 ron tres veces con dicloruro de etileno fresco. Las
últimas trazas de dicloruro de etileno y de benzoqui-
nona se retiran por arrastre de vapor. La destilación
se continúa hasta que se obtiene un destilado incoloro
acuoso, durante un periodo de media hora. Las impure-
20 zas no volátiles se retiran por extracción de las per-
las con etanol caliente durante 8 horas en un extrac-
tor Soxhlet. El producto se seca a peso constante a
80° C.

Los resultados analíticos para esta prepara-
ción muestran un producto que tiene una capacidad redox
35 de 4.3 meq./g.

284944



EJEMPLO 9

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo 8 con la excepción de que se añaden 58.0 g. de 2,3,5-trimetilbenzoquinona en 190 ml. de dicloruro de etileno a 52.0 gramos de las perlas anteriormente descritas, con 1.50 g de cloruro de zinc como catalizador.

Los resultados analíticos para esta preparación muestran un producto que tiene una capacidad redox de 3,9 meq./g.

EJEMPLO 10

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que se añaden 122.0 g de 2-metil-antraquinona en 457 ml. de dicloruro de etileno a 75.0 g de las perlas anteriormente descritas con 1.90 g. de cloruro de zinc como catalizador. La capacidad redox de este material es de 2.9 meq./g.

EJEMPLO 11

A un frasco de dos litros, tres bocas y fondo redondo, dotado de agitador, condensador de reflujo y termómetro, se añaden 75.0 g. de poli(estireno-divinilbenzeno) clorometilado macrorreticularmente estructurado, preparado de un copolímero estirenodivinilbenzeno que contiene 20% de divinilbenzeno por clorometilación



con éter clorometílico. Contiene 13.07% de cloruro y tiene un área superficial de 60.3 m²/g. y una porosidad de 38%. La preparación se efectuó exactamente como la del ejemplo 8. La capacidad redox de este material es de 3.2 meq./g.

EJEMPLO 12

El procedimiento se hace de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que se añadieron 122.0 g. de 2-metilantraquinona en 373 ml. de dicloruro de etileno a 75.0 g. de las perlas anteriormente descritas, con 1.90 g. de cloruro de zinc como catalizador. La capacidad redox de este material es de 2.6 meq./g.

EJEMPLO 13

Se añaden en un frasco de quinientos ml. tres bocas y fondo redondo, dotado de agitador, condensador de reflujo y termómetro, 30 gramos de poli(estireno-divinilbenzeno) clorometilado, preparado con copolímero de estireno-divinilbenzeno que contiene 3% de divinilbenzeno por clorometilación con éter clorometílico. Contiene 20.23% de cloruro y tiene una porosidad de 51% y una área superficial de 25 m²/g. se añadieron 50 g. de hidroquinona, 1.0 g de cloruro de zinc y 200 ml. de dioxano a las perlas y la mezcla resultante se calentó a reflujo con agitación constante durante 16 horas.



Después de enfriar la mezcla de reacción, la solución de dioxano se retiró por filtración y las perlas se lavaron con agua seguida de lavado con metanol. Las perlas drenadas se lavaron durante 4 horas con etanol en un extractor Soxhlet para remover las últimas trazas de hidroquinona sin reaccionar. El producto se secó a peso constante a 120° C. para dar un material que tiene una capacidad redox de 6.0 meq./g. y contiene 82.27% C, 6.44% H, 1.51% de cloro residual y sin cenizas.

EJEMPLO 14

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo 8 con la excepción de que se añaden 40 g. de benzoquinona y 250 ml. de dicloruro de etileno a 30 g. de poliestireno-divinilbenzeno clorometilado, conteniendo 50% de divinilbenzeno; El producto contiene 10.66% de cloruro y tiene una porosidad de 30% y una área superficial de 250 m²/g. El catalizador usado es de 1.36 g. de cloruro de zinc. Los resultados analíticos para la preparación muestra un producto que tiene 77.05% de C, 6.37% de H, 4.35% cloruro residual y 0.29% de cenizas.

EJEMPLO 15

El procedimiento se realiza de acuerdo con el



ejemplo 1, con la excepción de que se añaden 40 gramos de benzoquinona y 250 ml. de cloruro de etileno a 30 gramos de las perlas anteriormente descritas, con 1.36 g. de cloruro de zinc. El intermediario de reacción seco, contiene 81.37% C, 7.44% H, 4.37% cloruro residual, 4.59% metoxilo y 0.45% cenizas. Los grupos metoxilo se rompieron con ácido yodhídrico al 47% como se describió en el ejemplo 1.

EJEMPLO 16

El procedimiento se realiza como en el ejemplo 13, con la excepción de que se añaden 40 gramos de hidroquinona y 250 ml. de dioxano a los 30 gramos de las perlas anteriormente mencionadas con 1.36 g. de cloruro de zinc. La capacidad redox del producto final es de 5.7 meq./g.

EJEMPLO 17

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo 1, usando poliestiren-divinilbenzeno clorometilado, preparado de un copolímero de estireno-divinilbenzeno que contiene 20% de divinilbenzeno. El copolímero clorometilado contiene 14.90% de C y tiene un área superficial de 45 m²/g. y una porosidad de 45%. El producto intermedio de reacción seco, contiene 9.48% de metoxilo, 3.21% de cloruro residual y sin cenizas. Los grupos ma-



5 textil se rompieron con ácido yodhídrico al 47% como se describió en el ejemplo 1. La capacidad redox del producto final es de 2.6 meq./g.

EJEMPLO 18

5 Se procede de acuerdo con el ejemplo 8 con la excepción de que las perlas clorometiladas descritas en el ejemplo 17 fueron las usadas. El producto final contiene 79.80% C, 6.56% H, 8.25% cloruro residual, 0.16% cenizas y 17.3% de benzoquinona.

EJEMPLO 19

10 Se procede de acuerdo con el ejemplo 13 con la excepción de que se usan las perlas clorometiladas descritas en el ejemplo 17. La capacidad redox del producto final es de 2,5 meq./g.

EJEMPLO 20

15 Se procede de acuerdo con el ejemplo 1, usando poliestireno divinilbenzeno clorometilado, preparado de un estireno-divinilbenzeno copolimerizado, conteniendo 20% de divinilbenzeno. El copolímero clorometilado contiene 12.5% cloruro y un área superficial de 80 m²/g. y una porosidad de 30%. El producto intermedio de reacción seco, contiene 8.78% metoxilo,
20 2.37% cloruro residual y 0.45% cenizas. Los grupos me-

284944-8



toxilo se rompieron con 47% de ácido yodhídrico como se describió en el ejemplo 1. La capacidad redox del producto final es de 2.6 meq./g.

EJEMPLO 21

Se procede de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que se usaron las perlas clorometiladas descritas en el ejemplo 20. El producto final contiene 80.04% de C, 6.31% H, 5.20% cloruro residual, sin cenizas y 28.2% de benzoquinona.

EJEMPLO 22

Se procede de acuerdo con el ejemplo 13, con la excepción de que se usan las perlas clorometiladas descritas en el ejemplo 20. La capacidad redox del producto final es de 2.3 meq./g.

EJEMPLO 23

Se procede de acuerdo al ejemplo 1, usando el poliestireno-divinilbenzeno clorometilado descrito en el ejemplo 8. El producto intermedio seco de la reacción, contiene 18.6% de metoxilo, 0.80% de cloruro residual y 0.39% de cenizas. Los grupos metoxilo se rompieron con ácido yodhídrico como en el ejemplo 1. La capacidad redox del producto final es de 4.3 meq./g.

EJEMPLO 24

284944

Se procede de acuerdo con el ejemplo 8, con la excepción de que se usan 80 gramos de benzoquinona en 325 ml. de dicloruro de etileno. Los resultados analíticos de esta preparación muestran que el producto tiene 74.50% C, 5.62% H, 6.27% cloruro residual, sin cenizas y 45.6% de benzoquinona.

EJEMPLO 25

Se procede de acuerdo con el ejemplo 4, usando el poli(stireno-dialil-maleato) clorometilado descrito en el ejemplo 27. Contiene 12.75% cloruro.
10 La capacidad redox del producto de reacción es de 2,8 meq./g.

EJEMPLO 26

El procedimiento se realiza de acuerdo con el ejemplo 4, usando el poli(vinilnaftaleno-divinilbenzeno) clorometilado descrito en el ejemplo 1, contiene
15 9% de cloruro. La capacidad redox del producto de reacción es de 1.3 meq./g.

284944-8



Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. con fecha 2 de mayo de 1962 bajo el número 191.714, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la preparación de polímeros redox que exhiben estabilidad física y química - elevada y alta capacidad y velocidades elevadas de reacción, caracterizado porque se hace reaccionar, en presencia de un reactivo de Friedel-Crafts y a una temperatura que varía entre 500. y 1000C., (A) un copolímero entrelazado halometilado que contiene núcleos arílicos con (B) - quinonas procedentes del grupo que consiste en benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas o hidroquinonas, - sus éteres dialcohólicos inferiores o sus derivadoséster, que corresponden a estas quinonas, cada uno de los citados compuestos tiene por lo menos un hidrógeno en un anillo aromático que está disponible para su sustitución.

15 2.- Un procedimiento de conformidad con la - - cláusula 1, caracterizado por el hecho de que el reactivo de Friedel-Crafts es cloruro de zinc.



- 37 - 284944

3.- Un procedimiento de conformidad con la --
cláusula 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el men-
cionado componente (A) de la mezcla de polimerización es
un copolímero entrelazado halogenado que contiene mi-
5 clocos de arilano y posee una estructura macrorreticular.

4.- Un procedimiento de conformidad con cual-
quiera de las cláusulas 1 a 3, caracterizado por el he-
cho de que el mencionado componente (A) de la mezcla de
polimerización es un polímero entrelazado de (1) estire-
10 no, alfa-metilostireno, viniltolueno o naftaleno y (2) -
un monómero polietilénicamente insaturado.

5.- Un procedimiento de conformidad con la --
cláusula 4, caracterizado por el hecho de que el copolí-
mero entrelazado es un copolímero de estireno y divinil-
15 benceno.

6.- Un procedimiento de conformidad con cual-
quiera de las cláusulas 1 a 5, caracterizado por el he-
cho de que el mencionado derivado éter dialcohílico in-
ferior de hidroquinona es el derivado éter dimetilico.

7.- Un procedimiento de conformidad con cual-
quiera de las cláusulas 1 a 6, caracterizado por el he-
cho de que se utiliza un derivado éter dialcohílico in-
20 ferior o un derivado diéster de hidroquinona como el --
componente (B) de la mezcla de polimerización, los gru-
pos dialcohólicos inferiores o grupos dicarboalcoxi en -
25



- 38 - 284944

el polímero formado sea reemplazado subsiguientemente por hidrógeno.

8a.- Un procedimiento para la preparación de polímeros redox.

5

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 FEB 1963

P. A.

Director General de Investigaciones Científicas

10