

8 JUL 1963

A 69.152
Case 191.714/221.356 JJ (AMS)



287194

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 19 de Abril de 1.963, con el núm. 287.194

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:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS HIDROFI
LOS"

Esta invención se refiere a polímeros conocidos
como polímeros "redox" o "intercambiadores de electrones",
puesto que pueden ser oxidados y reducidos reversiblemen-
te. Se refiere más específicamente, a resinas preparadas
5 por reacción de un copolímero reticulado halogenometilado,
con quinonas, hidroquinonas o éteres o ésteres de dialco-
hilo inferior de hidroquinonas, seguida por la adición de
grupos hidrófilos. Cuando se utilizan éteres dialcohílicos
de hidroquinonas, los grupos alcohilo se separan de la uni-
10 dad hidroquinona.



De acuerdo con la presente invención, se proporciona más específicamente, un procedimiento para la preparación de copolímeros redox hidrófilos, que comprende hacer reaccionar en presencia de un reactivo de Friedel - Crafts y a temperaturas comprendidas en el margen de 50 y 100°C, (A) un copolímero reticulado halogenometilado que contiene núcleos arileno con (B) quinonas del grupo que consiste en benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas o hidroquinonas, sus derivados éteres o diésteres de dialcohol inferior correspondientes a estas quinonas, teniendo cada uno de dichos compuestos por lo menos un hidrógeno en un anillo aromático disponible para sustitución, caracterizado por el hecho de que la reacción se realiza con una cantidad de compuesto (B) suficiente para que reaccione con un 97% a un 50% de los grupos halogenometilado del copolímero reticulado, y tratar seguidamente el producto resultante con una amina o un ácido glicólico.

Muchos de los polímeros redox de la técnica anterior, son hidrófobos lo que da como resultado bajas capacidades y bajas velocidades de reacción en los sistemas acuosos. Un objeto de esta invención es proporcionar polímeros redox que tengan grandes capacidades y grandes velocidades de reacción en soluciones acuosas y en otras soluciones polares.

Muchos de los polímeros redox de la técnica anterior, exhibían una estabilidad física y química insuficientes, siendo otro objeto de la presente invención proporcionar polímeros redox hidrófilos que se caracterizan por una elevada estabilidad física y química.

En la bibliografía, se describen una diversidad de



5
10
polímeros de oxidación-reducción reversibles, orgánicos, sintéticos y reticulados, con la característica común de que son hidrófobos. Para aplicaciones generales que implican el uso de polímeros redox, particularmente en medios no acuosos, son muy útiles los polímeros redox descritos en nuestra solicitud nº 284.944. Esto es especialmente cierto para los polímeros redox de estructura macroreticulada descritos en la solicitud arriba indicada, porque tienen mucha mayor reactividad que los polímeros redox con estructuras usuales del tipo de gel. Sin embargo, para uso en sistemas acuosos el carácter hidrófobo de estos polímeros redox constituye una limitación para su uso.

15
La ventaja de los polímeros de oxidación-reducción reversibles orgánicos sintéticos reticulados e hidrófilos descritos en esta solicitud, en comparación con los polímeros redox descritos anteriormente, está constituida por las velocidades de reacción y capacidades sorprendentemente elevadas encontradas.

20
25
30
En la técnica anterior se conocen polímeros redox que se caracterizan por ser hidrófilos. Cassidy describe en la patente U.S. número 2.700.029, copolímeros formados a partir de hidroquinona vinílica monómera y de piridina vinílica monómera. En la patente U.S. número 2.900.353 y en el J. Am. Chem. Soc., 78, 2525 (1956), Cassidy y Ezrin informan acerca de materiales que tienen propiedades combinadas de intercambio de electrones y de iones. Describen polímeros sulfonados de hidroquinona vinílica, caracterizado por ser hidrófilos y del "tipo que son insolubles en agua pero capaces de ser hinchados por ella". Luttinger y Cassidy informan en el J. Polymer Sci, 20, 417 (1956) y



22, 271 (1956), acerca del comportamiento intercambiador de iones e intercambiador de electrones de copolímeros de hidroquinona hidrófilos, en los que la hidrofilia se debe a la sulfonación del polímero redox.

5
La ventaja química de las estructuras polímeras macrorreticulares de hidroquinona-quinona descritas en esta solicitud, en comparación con las de la técnica anterior, no es solamente la mayor reactividad debida a la mayor disponibilidad de puntos de reacción, sino que es debida también a las velocidades mayores de difusión de los reactivos hasta los puntos de reacción.

10
Otra ventaja de las estructuras redox hidrófilas poliméricas descritas en esta solicitud, es la facilidad de preparación por adición de grupos redox fácilmente disponibles a matrices polímeras en lugar de a monómeros exóticos, hidroquinona vinílica y sus derivados, que se copolimerizan con monómeros que tienen características hidrófilas.

20
Cuando están en forma reducida, las resinas de la presente invención muestran una reactividad y capacidad aumentadas para separar oxígeno del agua en comparación con las resinas hidrófobas. Este agua exenta de oxígeno, se utiliza, generalmente, para la alimentación de calderas. El oxígeno puede ser destruido por los sulfitos, etc., pero utilizando las resinas de la presente invención, no se añaden sustancias extrañas al agua. Esto es especialmente importante cuando las calderas funcionan a presiones muy elevadas.

25
30
Cuando las resinas de la presente invención están en forma reducida, pueden ser utilizadas como inhibidores

287194



de la polimerización para monómeros etilénicamente no saturados. Cuando están en forma oxidada, pueden ser utilizadas con los correaccionantes apropiados, como catalizadores de polimerización para monómeros etilénicamente no saturados.

5
10 El copolímero halogenometilado se prepara como se expone en la patente U.S. número 2.629.710, incorporándose aquí la información de ella como referencia. La realización preferida es un copolímero de estireno y divinilbenceno, en el cual el contenido en divinilbenceno puede ser de 1% a 55% de la mezcla de monómero total. Aunque tales copolímeros son especialmente ventajosos desde el punto de vista de su economía y disponibilidad, se puede sustituir todo o parte del estireno por otros monómeros monocilénicamente no saturados. Así, el estireno puede ser sustituido por el viniltolueno, alfa-metilestireno y vinilnaftaleno. Parte del estireno puede ser reemplazado con esterés alcohólicos del ácido acrílico o metacrílico.

15
20 También pueden emplearse agentes reticuladores distintos del divinilbenceno, tales como la divinilpiridina, diviniltoluenos, divininaftalenos, ftalato de dialilo, diacrilato de etilén-glicol, dimetacrilato de etilén-glicol, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, éteres polivinílicos o polialílicos de glicol, de glicerina, de pentaeritrita, de mono- o ditio-derivados de glicoles, y de resorcina, divinilcetona, sulfuro de divinilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, si



licato de dialilo, tricarballylato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N, N'-metilenodiacrilamida, N, N'-metilenodiametacrilamida, N, N'-metileno diacrilamida, N, N'-metileno-dimetacrilamida, N, N'-etilenodiacrilamida, 1,2-bis(alfa-metilmetileno sulfonamido) etileno, trivinilbenceno, trivinilnaftaleno y polivinilantracenos. Estos agentes reticuladores constituyen, generalmente, del 1 al 5% de la mezcla monómera.

Los tipos de polímeros particularmente preferidos son los que poseen lo que se conoce como estructura macrorreticular. Aunque se afirma frecuentemente que todas las resinas intercambiadoras de iones en estado de gel tienen microporos, tales microporos no contribuyen a la importante porosidad de la resina de estructura macrorreticular. Es macroporosa en el verdadero sentido y se caracteriza por una gran superficie específica. La superficie específica de las resinas usuales o de las llamadas de tipo gel, medida por el método de Brunnauer, Emmett y Teller, es siempre menor de 1 m², y está limitada a la superficie derivada de la geometría de las partículas. La superficie específica de las resinas que poseen estructura macrorreticular, medida también por el método de Brunnauer, Emmett y Teller, es siempre de más de 1 m²/g y puede ser tan elevada como de 300 m²/g. El valor de la superficie específica depende de varias variables y es proporcional a la cantidad de agente de reticulación y a la cantidad de "precipitante" (descrito a continuación) que se emplea; los valores más elevados de la superficie específica se obtienen para grandes contenidos de agente de reticulación y grandes contenidos de "precipitante".



Estas resinas se preparan por polimerización de una mezcla de un monómero monocetilénicamente no saturado y un monómero polietilénicamente no saturado, en presencia de una sustancia denominada "precipitante", que es un disolvente para la mezcla monómera pero que no hincha al, ni es absorbido por el, polímero reticulado así formado. A medida que avanza la reacción de copolimerización y disminuye la cantidad de monómero en la mezcla, se admite que el líquido añadido que no es capaz de disolverse en el copolímero, forma diminutos canales de líquido dentro de la partícula sólida total. Una vez completada la copolimerización y eliminado el líquido, la partícula tiene una verdadera macroporosidad como se demuestra por la medida de su superficie específica.

Los compuestos que pueden ser causa de esta estructura macrorreticular en las mezclas de monómeros monovinil-aromáticos y polivinilaromáticos, incluyen alcoholes con un contenido en carbono de 4 a 10, tales como n-butanol, alcohol t-amílico y decanol. Los hidrocarburos alifáticos saturados superiores, tales como heptano e isooctano, proporcionan también el efecto deseado cuando se utilizan en cantidades suficientes para provocar la separación de fases.

En las preparaciones se describen típicas preparaciones de resinas de estructura macrorreticular.

En ausencia de este material que provoca la separación de fases, se obtienen los copolímeros llamados usuales que no poseen estructura macrorreticular y que tienen una superficie específica muy baja. Cuando tales copolímeros están halogenometilados, pueden reaccionar



con éteres dialcohólicos de hidroquinonas o con quinonas o con hidroquinonas, para formar polímeros redox.

5: Los copolímeros se halogenometilan mediante tratamiento con éter halogenometílico y un reactivo de Friedel y Crafts, tal como cloruro de zinc o cloruro de aluminio, generalmente en un disolvente que produce hinchamiento, tal como dicloruro de etileno. Aunque se puede emplear como agente halogenometilante el éter bromometílico, se prefiere el éter clorometílico por su abundancia y baratura.

10 El copolímero halogenometilado se hace reaccionar a continuación con un dialcoxibenceno (tal como éter dimetílico de hidroquinona), preferiblemente en un disolvente que hinchará las esferillas halogenometiladas, siendo típico el dicloruro de etileno. El aducto dimetílico se escinde

15 seguidamente, con un agente tal como ioduro de hidrógeno, para dar la hidroquinona. Aunque se pueden utilizar otros para-dialcoxibencenos, se prefiere el compuesto dimetoxi porque es asequible y de coste más bajo que los otros miembros de la serie. Como el grupo dialcoxi no está presente

20 en el producto final, no es importante desde un punto de vista químico el grupo particular utilizado.

Es necesario que se utilicen catalizadores para efectuar la reacción tanto de quinonas como de hidroquinonas o de éteres dialcohólicos de hidroquinonas, sirviendo para la función cualesquiera reactivos de Friedel

25 -Crafts conocidos frecuentemente como ácidos de Lewis. Son típicos de éstos, el cloruro de zinc, el cloruro estánnico, cloruro de aluminio, cloruro férrico y trifluoruro de boro. El cloruro de zinc representa el catalizador preferido. La cantidad utilizada no es crítica; se ha

30



encontrado adecuada una cantidad de 0,5% aproximadamente sobre el peso de las sustancias reaccionantes, hasta aproximadamente un 5% sobre el peso de las sustancias reaccionantes.

5 La temperatura de la reacción puede variar desde 5°C hasta 100°C y es conveniente con frecuencia operar a la temperatura de reflujo. Así, utilizando dicloruro de etileno como disolvente, la temperatura de reacción es de 90°C aproximadamente. Un margen preferido es desde aproximadamente 5°C hasta 90°C.

10 También se pueden preparar polímeros redox de estructura macrorreticular, tratando un copolímero de estructura macrorreticular que tiene grupos halogenometílicos unidos a él, con tioureas o sulfhidratos de metales alcalinos. Se desea frecuentemente aumentar las propiedades hidrófilas de estas resinas y se desea, algunas veces, para aplicaciones específicas, poseer capacidades intercambiables de aniones además de las propiedades redox.

15 Se pueden introducir grupos aniónicos por reacción de solamente una parte de los grupos halogenometílicos del polímero con estructura macrorreticular, con quinonas o hidroquinonas o éteres dialcohólicos o sus esteres, pudiéndose también introducir grupos iónicos en los polímeros redox macrorreticulares del tipo tio, para aumentar su "humectabilidad" y para comunicarles propiedades intercambiables de aniones. En este caso, algunos grupos halogenometílicos están también sin reaccionar como puntos de actividad redox y, por lo tanto, son asequibles a la aminación. El resto de los grupos halogenometílicos puede ser aminado, a continuación, de la forma usual, con una

287194



amina primaria, secundaria o terciaria. El polímero resul-
tante no sólo muestra propiedades redox, sino que es tam-
bién más fácilmente humedecido e hinchado por el agua y
por otros disolventes polares. Además, posee una capaci-
dad intercambiadora de aniones y funciona como una resina
que es en combinación intercambiadora de aniones y redox.
Se pueden aminor desde un 3% hasta un 50% de los grupos
halogenometilo del esqueleto del polímero, obteniéndose
así una relación regulable y variable entre la capacidad
de oxidación-reducción de la resina y la capacidad inter-
cambiadora de aniones.

De manera semejante, dejando disponibles algunos
de los grupos halogenometílicos para una reacción poste-
rior, es posible introducir en la cadena de polímero
otros grupos polares. Así, se pueden hacer reaccionar los
grupos halogenometílicos remanentes con ácido glicólico
para formar un polímero redox con actividad intercambiado-
ra de iones carboxílicos. La presencia del grupo carboxíli-
co aumenta también las propiedades humectantes y de hincha-
miento de la resina en los líquidos polares, tales como
agua.

Especialmente en el caso de los polímeros redox
de hidroquinona-quinona, además de añadir grupos polares
a los grupos halogenometílicos, pueden ser añadidos direc-
tamente al grupo redox o a la misma matriz polímera. El
tratamiento de un polímero redox de hidroquinona-quinona
con ácido clorosulfónico, sitúa los grupos de ácido sulfó-
nico directamente en el anillo de hidroquinona. Esto tie-
ne la ventaja adicional de introducir grupos hidrófilos
en la resina hidrófoba, sin utilizar grupos halogenometí-



licos y sin rebajar, por lo tanto, la capacidad redox potencial de la resina.

Las resinas redox que poseen actividad catiónica o aniónica y que dependen de la composición del medio circundante en el que se está utilizando la resina, pueden alterar el pH del medio, alternando así la potencia de oxidación-reducción del grupo redox.

Aunque con fines de ilustración, se ha hecho referencia en lo que antecede a la benzoquinona y a los éteres dialcohólicos de hidroquinona, como reactivos que se añaden al polímero de esqueleto clorometilado, realmente hay un gran número de quinonas, hidroquinonas y derivados quinónicos que funcionan satisfactoriamente. Así, son activas ambas benzoquinonas orto y para y las modificaciones sustituidas por alcohol y por halógeno, en tanto haya en el anillo un hidrógeno disponible para que reaccione con el grupo clorometilo. Esto significa que se pueden emplear las benzoquinonas mono-, di-, y tri-sustituidas. También pueden emplearse las alfa- y beta-naftoquinonas que pueden estar extensamente sustituidas con grupos halógeno y alcohol, en tanto haya un hidrógeno en un anillo aromático disponible para ser sustituido. También se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención las antraquinonas y antraquinonas sustituidas, con la limitación de que debe haber un hidrógeno en un anillo aromático el cual esté disponible para ser sustituido. Cuando se requieren derivados del ácido sulfónico para sustituir por completo los sistemas hidroquinona-quinona, el ácido clorosulfónico reaccionará con las unidades estirilo de la matriz polímera. Aunque esta reacción no es tan rápida co

287194



mo la de sulfonación de un grupo hidroquinona, se producirá la reacción para proporcionar un derivado del ácido sulfónico.

5 También son satisfactorias las hidroquinonas correspondientes a las quinonas arriba mencionadas, siendo a veces conveniente proteger los grupos hidroxilo durante la reacción empleando los éteres dialcohólicos o los esteres dialcohólicos. También pueden emplearse los dibenzoatos de estas hidroquinonas, escidiéndose los dos radicales benzoilo después de la adición a la cadena de polímero.

10 Son típicas de las quinonas que pueden ser utilizadas, las siguientes: Toluenoquinona, 2,3-dimetilbenzoquinona, 2,5-dimetilbenzoquinona, 2,6-dimetilbenzoquinona, 2,3,5-trimetilbenzoquinona, 2,5-diethylbenzoquinona, 2,6-diethylbenzoquinona, 2,5-difenilbenzoquinona, 2,6-difenilbenzoquinona, 5-butilo terciario benzoquinona, n-amilbenzoquinona, dodecilbenzoquinonas, etilbenzoquinonas, 5-etiltoluenoquinona, 6-etiltoluenoquinona, 5-etil-p-xilenoquinona, hexadecilquinonas, isopropilquinonas, fenilquinonas, n-propilquinonas, 5-propiltoluenoquinonas, fluoroquinonas, 20 cloroquinonas, bromoquinonas, 2,3-dicloroquinona, antraquinonas, 1-bromoantraquinonas, 2-bromoantraquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona, 2,7-dicloroantraquinona, 2,7-dibromoantraquinona, 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona, 1-aminoantraquinona, fenantraquinona, 2-metil-1-nitroantraquinona, 4-bromo-1-metilaminoantraquinona, 1-amino-4-hidroxi-antraquinona, 1,2-dihidroxi-antraquinona, 1,2-naftoquinona, 1,4-naftoquinona, 2-metilnaftoquinona, 2-amino-naftoquinona, y sus mezclas.



También pueden utilizarse las hidroquinonas correspondientes a las quinonas indicadas en el párrafo precedente.

5. Se ve así que esta adición a las cadenas del esqueleto de los polímeros clorometilados se puede aplicar ampliamente a una gran variedad de quinonas, hidroquinonas y los compuestos sustituidos correspondientes a ellas. También está claro que las hidroquinonas pueden estar en forma de éteres alcohólicos o esteres alcohólicos, o en
10 forma de un éster aromático, tal como benzoato.

La forma oxidada de la resina redox de la presente invención, es decir la forma quinónica, se reduce fácilmente por tratamiento con un agente reductor, tal como bisulfito sódico acuoso al 10%. También puede utilizarse
15 tiosulfato sódico. La forma reducida, o hidroquinona, de estas resinas redox puede ser fácilmente oxidada a la forma quinónica por tratamiento con las soluciones de agentes oxidantes tales como iodo, cloruro cérico o sulfato cérico, sulfato férrico, permanganato potásico, etc.

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

Las capacidades redox que se dan en los ejemplos siguientes, se determinan por cálculo de la cantidad de
25 ión cérico que es reducido por la forma hidroquinónica de la resina. Las capacidades se expresan en miliequivalentes, de ión cérico reducido por gramo (peso en seco) de resina.

30 Las preparaciones I a IV describen diversos copolímeros de estructura macrorreticular que fueron prepara-

287194



dos por copolimerización en presencia de un líquido que era disolvente para la mezcla monómera y que no hincharía ni sería embebido por el copolímero. La preparación de copolímeros de estructura macrorreticular típicos se expone en lo que antecede. Estos copolímeros de estructura macrorreticular se caracterizan por su elevada porosidad y su gran superficie específica, y los polímeros redox basados en ellos representan la realización preferida de esta invención. Debido a su gran superficie específica, se caracterizan por rápidas velocidades de reacción y grandes capacidades.

Las diferencias que existen entre las formas hidrófoba e hidrófila de las diversas resinas con respecto a la velocidad de reacción, se exponen claramente en la Tabla I.

De los datos presentes en esta tabla son evidentes varios factores. En todos los casos, tanto si la resina tiene una estructura macrorreticular o si es de una estructura usual del tipo de gel, la forma hidrófoba de la resina muestra una velocidad de reacción más baja. Así, la resina A que era una resina de 3% de divinilbenceno y estireno clorometilado que había reaccionado subsiguientemente para reemplazar el cloro con quinona o hidroquinona, muestra al cabo de 10 minutos una capacidad de solamente 0,52 meq./g de resina seca. En contraste, la misma resina que había sido tratada con ácido clorosulfónico para situar grupos de ácido sulfónico en la cadena de polímero, mostró una capacidad de 2,44 meq./g de resina seca al cabo de 10 minutos de contacto. La misma resina en la que se habían aminado los grupos residuales clorometilo, mos-



tró una capacidad de 2,04 meq./g de resina seca.

La comparación de las resinas de estructura macro
rrreticular con las usuales del tipo gel, demuestra (Resina
A frente a Resina D, ambas para el mismo contenido de
5 agente de reticulación) que la velocidad de reacción es
mucho más baja para la resina convencional, tanto en la
forma hidrófoba como en la hidrófila.

TABLA I

REACTIVIDADES COMPARATIVAS DE POLIMEROS REDOX HIDROFOSOS E HIDROFILOS

Polímero Redox	Agente de reticulación (%)	Tiempo de contacto con Ce^{IV} 0,1 N en H_2SO_4 1N (Las capacidades están en mec./g de resina seca)		
		10 min.	1 hr.	4,3 hr.
A-hidrófoba	3	0,52	0,71	1,27
A-sulfonada	3	2,44	7,28(1,5 hr.)	11,94
A-aminada	3	2,04	4,63	8,76
B-hidrófoba	3	—	3,90	5,40 (4 hr.)
B-sulfonada	3	—	4,63	8,76
C-hidrófoba	20	1,38	1,74	2,24
C-sulfonada	20	—	1,99	2,76
C-aminada	20	1,88	3,89	6,17
D-hidrófoba	3	0,10	—	0,14 (4 hr.)
D-aminada	3	1,23	3,15	4,60 (4 hr.)

Las resinas A, B y C tienen estructura macrorreticular, mientras que la resina D tiene la estructura usual de tipo gel.





El área superficial de las resinas redox macrorreticulares descritas en esta invención es de por lo menos 10 a 500 veces mayor que la de las resinas usuales de tipo gel descritas en la técnica anterior. La velocidad de reacción de las resinas macrorreticulares es también de por lo menos 10 a 500 veces mayor que la de las resinas usuales de tipo gel.

Los siguientes ejemplos exponen ciertas realizaciones bien definidas de la aplicación de esta invención. Sin embargo, no han de ser consideradas como limitaciones de la misma, ya que se pueden efectuar muchas modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de esta invención.

Preparación I

Una mezcla de 121,6 gramos de estireno, 38,4 gramos de divinilbenceno (grado técnico conteniendo 50,3% de ingrediente activo), 87,0 gramos de alcohol amílico terciario y 1,0 gramos de peróxido de benzilo, se carga a una solución de 6,5 gramos de cloruro sódico y 0,5 gramos de la sal amónica de un copolímero de estireno-anhídrido maleico en 174 gramos de agua. La mezcla se agita hasta que se dispersan los componentes orgánicos en forma de finas gotas y, seguidamente, se calienta a 86°C-88°C durante seis horas. Los gránulos de polímero resultantes se filtran, se lavan con agua y se liberan del exceso de agua y de alcohol amílico por secado a temperatura elevada. El producto se obtiene en forma de partículas esféricas, opacas, blancas, con un peso de 145 gramos. Este copolímero se clorometila como se ha descrito en la Patente U.S.A. número 2.629.710.

287194



Preparación II

5 Se empleó el procedimiento de la Preparación I, con la excepción de que se cargan 182,4 gramos de estireno, 27,8 gramos de trivinilbenceno (conteniendo 97,3% de ingrediente activo), 130,5 gramos de alcohol amílico terciario y 2,0 gramos de peróxido de benzoilo, a una solución de 9,8 gramos de cloruro sódico y 0,8 gramos de sal amónica de un copolímero comercial de estireno-anhídrido maleico, en 261 gramos de agua. La reacción proporciona 189,2 gramos de partículas esféricas, opacas y blancas, que se clorometilizan como se describe en la patente U.S.A. número 2.629.710.

10

Preparación III

15 Se empleó el procedimiento de Preparación I con la excepción de que los monómeros reaccionantes fueron 137,8 gramos de vinil tolueno y 88,7 gramos de dimetacrilato de etilén-glicol.

Preparación IV

20 Se empleó el procedimiento de preparación I con la excepción de que los monómeros reaccionantes utilizados fueron 198,3 gramos de vinilnaftaleno y 38,4 gramos de divinilbenceno (conteniendo 50,3% de ingrediente activo).

25

Preparación V

30 En un matraz de fondo redondo, de un litro de capacidad, y provisto de tres bocas, equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se añaden 152,6 gramos de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno)



clorometilado preparadas por métodos usuales, por clorometilación con éter clorometílico, a partir de un copolímero de estireno y divinilbenceno que contenía 3% de divinilbenceno. Contenia 21,7% de cloro. A los gránulos de polímero clorometilado se añaden 200 ml de dicloruro de etileno y 152,0 gramos de p-dimetoxibenceno. 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 la temperatura de reflujo de 90°C, durante veinticuatro horas. Al principio del período de calentamiento, los gránulos toman un color pardo oscuro, conservando este color a lo largo de todo el período de reflujo. Durante la reacción se desprende cloruro de hidrógeno. Al final del período de reflujo, se escurre el dicloruro de etileno. Los gránulos se lavan en dicloruro de etileno y, seguidamente, se lavan con agua. Los gránulos pierden ahora el aspecto pardo que tenían durante el período de reflujo, y tienen de nuevo un color tostado. Para asegurar la eliminación del p-dimetoxibenceno sin reaccionar, se utiliza una destilación con vapor para eliminar todas las impurezas volátiles residuales de los gránulos. El producto de reacción seco contenía 17,3% de metoxilo, 1,57% de cloruro residual y 1,44% de cenizas. La escisión de los grupos éter protectores puede realizarse sobre los gránulos secos o directamente sobre los gránulos húmedos después de escurrir el agua procedente de la destilación con vapor. A los gránulos se añaden 300 gramos de ácido iodhídrico de 47%. Esta mezcla se agita y se calienta a la temperatura de reflujo, 110°C, durante 16 horas. Los gránulos se escu



5 rren, se lavan con agua hasta que las aguas de lavado son neutras al papel pH, y se secan hasta peso constante. Esta reacción proporcionó 196,6 g de polímero redox de poli(vinilbencilhidroquinona) reticulado. La capacidad redox fue de 4,2 meq./g.

Preparación VI

10 En un matraz de fondo redondo, provisto de tres bocas y de 1 litro de capacidad, equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se añaden 50,0 g de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno) clorometilado (que contenía 3% de divinilbenceno y había sido preparado por clorometilación con éter clorometílico), a una solución de 55,0 g de 2,5-dimetoxitolueno en 100 ml de dicloruro de etileno, y se agita la mezcla durante media
15 hora a la temperatura ambiente. Se añade 1 g de cloruro de zinc disuelto en 3 ml de dicloruro de etileno. Con agitación continua, se pone a reflujo la mezcla de reacción durante 24 horas a 92°C. Al final del período de reflujo, se
20 escurre el dicloruro de etileno. Los gránulos se lavan en dicloruro de etileno y, seguidamente, se lavan con agua. Los gránulos pierden ahora su aspecto pardo que habían tenido durante la reacción, volviéndose de nuevo de color tostado. Para asegurar la eliminación de dimetoxitolueno sin reaccionar, se emplea una destilación con vapor para
25 eliminar todas las impurezas residuales volátiles de los granos. El producto de reacción seco contenía 15,60% de metoxilo y menos de un % de cenizas. La escisión de los grupos éter de protección puede ser efectuada sobre los
30 gránulos secos o directamente sobre los granos húmedos,



después de escurrir el agua procedente de la destilación con vapor. A los gránulos se añaden 300 g de ácido iodhídrico del 47%. Esta mezcla se agita y calienta a la temperatura de reflujo, 110°C, durante 16 horas. Se escurre el ácido de los gránulos, se lavan con agua hasta que las aguas de lavado son neutras al papel pH, y se secan hasta peso constante. Tienen una capacidad redox de 2,9 meq./g.

Preparación VII

10 En un matraz de fondo redondo, provisto de tres bocas y de 1 litro de capacidad, equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se añaden 50 g de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno) clorometilado que contenía 3% de divinilbenceno, con 80 g de p-benzoquinona en 325 ml de dicloruro de etileno. Se añade 1 g de 15 cloruro de zinc. Con agitación continua, se pone a reflujo la mezcla de reacción durante 18 horas a 92°C. Al final del período de reflujo, se escurre el dicloruro de etileno. Los gránulos se lavan en dicloruro de etileno y, 20 seguidamente, se lavan con agua. Para asegurar la eliminación de la p-benzoquinona sin reaccionar y del dicloruro de etileno remanente, se emplea una destilación con vapor para eliminar todas las impurezas volátiles residuales de los gránulos. El producto, una mezcla de poli(vinilbencilhidroquinona) reticulada y poli(vinilbencilbenzoquinona) 25 reticulada, se aísla por filtración y se seca hasta peso constante. El tratamiento de la mezcla con agentes oxidantes, proporciona poli(vinilbencilbenzoquinona), mientras que el tratamiento con un agente reductor, proporciona 30 poli(vinilbencilhidroquinona). Esta reacción dio 82,5 g



de material. La capacidad redox fue de 2,8 meq./g.

Preparación VIII

5. En un matraz de fondo redondo, provisto de tres bocas y de 2 litros de capacidad, equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se añadieron 75,0 g de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno) clorometilado de estructura macrorreticular, preparadas a partir de un copolímero de estireno-divinilbenceno que
10 contenía 3% de divinilbenceno, por clorometilación con éter clorometílico. Contenia 20,65% de cloruro, tenía un área superficial de 8,0 m²/g y una porosidad de 36%. Se añadió con agitación una solución de 100 g de 2,5-dimetilbenzoquinona en 375 ml de dicloruro de etileno. Una vez
15 solvatados por completo los gránulos, se añadieron 1,90 g de cloruro de zinc. La mezcla de reacción se calentó a reflujo, seguidamente se agitó y se continuó el reflujo durante 24 horas a 81°C. Después de enfriar la mezcla de reacción, se escurrió la solución de dicloruro de etileno
20 y se lavaron los gránulos tres veces con dicloruro de etileno nuevo. Las últimas trazas de dicloruro de etileno y de benzoquinona fueron eliminadas por destilación con vapor. La destilación se continuó hasta que se obtuvo un destilado acuoso e incoloro, durante un período de media hora.
25 Las impurezas no volátiles fueron eliminadas por extracción de los gránulos con etanol caliente durante 8 horas en un extractor de Soxhlet. El producto se secó hasta peso constante a 80°C.

30 Los resultados analíticos de esta preparación, de mostraron que el producto tenía una capacidad redox de



4,3 miliequivalentes/gramo.

Preparación IX

5 A un matraz de fondo redondo, provisto de tres bocas, y de dos litros de capacidad, equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un termómetro, se añadieron 75,0 gramos de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno) clorometilado de estructura macrorreticular, preparados a partir de copolímero de estireno-divinilbenceno que
10 contenía 20% de divinilbenceno, por clorometilación con éter clorometílico. Contenía 13,07% de cloruro, tenía un área superficial de 60,3 m²/g y una porosidad de 38%. La preparación se efectuó exactamente igual que la preparación VIII. La capacidad redox de este material fue de 3,2
15 miliequivalentes/g.

Preparación X

En un matraz de fondo redondo, provisto de tres bocas, de 500 ml. de capacidad, equipado con un agitador,
20 un condensador de reflujo y un termómetro, se añadieron 30 gramos de gránulos de poli(estireno-divinilbenceno) clorometilado, preparados a partir de un copolímero de estireno-divinilbenceno que contenía 3% de divinilbenceno por clorometilación con éter clorometílico. Contenía 20,2% de
25 cloruro, tenía una porosidad de 51% y un área superficial de 25 m²/g. Se añadieron a los gránulos hidroquinona (50 gramos), 1,0 gramos de cloruro de zinc y 200 ml de dioxano, y se calentó a reflujo la mezcla resultante con agitación constante, durante 16 horas. Después de enfriar la
30 mezcla de reacción, se eliminó la solución de dioxano por



filtración y se lavaron los gránulos con agua, seguido por un lavado con metanol. Los gránulos escurridos fueron lavados durante 4 horas con etanol caliente en un extractor de Soxhlet, para eliminar las últimas trazas de hidroquinona sin reaccionar. Se secó el producto hasta peso constante a 120°C, para obtener un material con una capacidad redox de 6,0 miliequivalentes/gramo, y que contenía 82,27% de C, 6,44% de H, 1,51% de cloruro residual y nada de cenizas.

10

Preparación XI

Se empleó el procedimiento de preparación VII, con la excepción de que se añadieron 40 gramos de benzoquinona y 250 ml de dicloruro de etileno, a 30 gramos de poliestirenodivinilbenceno clorometilado, preparado a partir de un copolímero de estireno y divinilbenceno que contenía 50% de divinilbenceno. Contenía 10,66% de cloruro, tenía una porosidad de 30% y un área superficial de 250 m²/gramo. El catalizador utilizado fue 1,36 gramos de cloruro de zinc fundido. Los resultados analíticos de esta preparación, demostraron que el producto tenía 77,05% de C, 6,37% de H, 4,35% de cloruro residual y 0,29% de cenizas.

15

20

Preparación XII

Se llevó a cabo el procedimiento de acuerdo con la Preparación I, con la excepción de que se añadieron 40 gramos de dimetoxibenceno y 250 ml de dicloruro de etileno, a 30 gramos de los gránulos arriba descritos, con 1,36 gramos de cloruro de zinc. El compuesto intermedio

30

287194



de la reacción seco, contenía 81,37% de C, 7,44% de H, 4,37% de cloruro residual, 4,59% de metoxilo y 0,45% de cenizas. Los grupos metoxilo fueron escindidos con 47% de ácido iodhídrico, como se describe en la Preparación VI.

5.

Preparación XIII

Se llevó a cabo el procedimiento de acuerdo con la Preparación X, con la excepción de que se añadieron 40 gramos de hidroquinona y 250 ml de dioxano a 30 gramos de los gránulos arriba descritos con 1,36 gramos de cloruro de zinc. La capacidad redox del producto final fue de 3,7 miliequivalentes/g.

10

Preparación XIV

Se llevó a cabo el procedimiento de acuerdo con la Preparación V, utilizando un poliestireno-divinilbenceno clorometilado, preparado a partir de un copolímero de estireno y divinilbenceno que contenía 20% de divinilbenceno. El copolímero clorometilado contenía 14,90% de C, tenía un área superficial de 45 m²/g y una porosidad de 45%. El compuesto intermedio de la reacción seco, contenía 9,48% de metoxilo, 3,21% de cloruro residual y nada de cenizas. Los grupos metoxilo fueron escindidos con ácido iodhídrico del 47%, como se describe en la preparación VI. La capacidad redox del producto final fue de 2,8 miliequivalentes/g.

15

20

25

Preparación XV

Se llevó a cabo el procedimiento de acuerdo con la Preparación VIII, con la excepción de que se utilizarón

30



los gránulos clorometilados descritos en la Preparación XIV. El producto final contenía 79,89% de C, 6,56% de H, 8,25% de cloruro residual, 0,16% de cenizas y 17,3% de aducto de benzoquinona.

5

Preparación XVI

Se llevó a cabo el procedimiento de acuerdo con la Preparación V, utilizando un poliestireno-divinilbenceno clorometilado preparado a partir de un copolímero de estireno-divinilbenceno que contenía 20% de divinilbenceno. El copolímero clorometilado contenía 12,5% de cloruro, tenía un área superficial de 80 metros cuadrados/gramo y una porosidad de 30%. El compuesto intermedio de la reacción seco, contenía 8,78% de metoxilo, 2,37% de cloruro residual y 0,45% de cenizas. Los grupos metoxilo fueron escindidos con ácido iodhídrico del 47%, como se describe en la Preparación VI. La capacidad redox del producto final es de 2,6 milliequivalentes/gramo.

10

15

Ejemplo I

Se hincharon en 750 ml de dicloruro de etileno, durante una hora, 130 gramos de un aducto de hidroquinona, preparado por el método descrito en la Preparación X, en el que se había dejado sin reaccionar un 2,32% de cloruro. Se eliminó el exceso de dicloruro de etileno de los gránulos hinchados, mediante filtración. Se añadieron aproximadamente 100 gramos de hielo a los gránulos en un matraz que se enfrió hasta 0°C. A esta mezcla se añadió una suspensión de 500 ml de trimetilamina 24,5% en agua, y 250 gramos de hielo aproximadamente. La mezcla de reacción se

20

25

30



agitó durante 20 horas. Durante las primeras seis horas, se mantuvo la reacción a 0°C, y se dejó que llegara lentamente a 14°C al final de las veinte horas. Después de añadir 500 ml de agua a la mezcla de reacción, se calentó la suspensión. La mezcla de reacción se calentó hasta que la temperatura del destilado alcanzó 100°C, recogándose 500 ml adicionales de destilado a 100°C. Así, se eliminó de los gránulos todo el dicloruro de etileno y trimetilamina residuales. Para conservar la movilidad o fluidez de la suspensión durante la destilación, se añadió agua mediante un embudo de goteo. Se secó una parte de la suspensión y este producto contenía 79,86% de C, 6,12% de H, 0,81% de cloruro total, 0,53% de N y 0,23% de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox de 2,04 miliequivalentes/g (en seco) después de cuatro horas.

Ejemplo II

Se hincharon 93 gramos de un aducto de hidroquinona preparado por el método descrito en la Preparación K, en 800 ml de dicloruro de etileno. La suspensión se enfrió con un baño de agua y hielo hasta 0°C, y se añadieron gota a gota 40,5 g de ácido clorosulfónico. La temperatura de reacción se mantuvo por debajo de 5°C. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 2 horas, se dejó llegar lentamente hasta la temperatura ambiente durante un período de una hora y, seguidamente, se calentó a 80°C durante 2 horas. El cloruro de ácido sin reaccionar fue descompuesto con agua, separándose las fases líquidas de los gránulos por filtración. Se añadió un litro de agua a los gránulos y se calentó la suspensión en un aparato de des-



5
tilación, hasta que el destilado alcanzó los 100°C, para
eliminar así todo el dicloruro de etileno. Los gránulos
se lavaron con agua para eliminar todo el ácido sin reac-
cionar. Se secó una parte de la suspensión, y este produc-
to contenía 66,99% de C, 5,36% de H, 3,43% de Cl (proce-
dente de los grupos halometilo sin reaccionar), 3,88% de
S y 3,30% de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox de 2,44 miliequivalentes/gramo (en seco) después de
10 estar en contacto con ion cérico durante 10 minutos, 7,28
miliequivalentes/gramo (en seco) después de una hora, y
10,91 miliequivalentes/gramo (en seco) después de cuatro
horas.

Ejemplo III

15 Se trataron como se describe en el Ejemplo II, 30
gramos de un aducto de 2,5-dimetilhidroquinona preparado
por el método descrito en la Preparación X. El producto
contenía 63,52% de C, 5,15% H, 4,53% S, 1,95% Cl, y 3,10%
de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox de 2,27
20 miliequivalentes/gramo (en seco), después de estar en con-
tacto con ion cérico durante 10 minutos, 6,13 miliequiva-
lentes/gramo (en seco) después de una hora, 10,69 milie-
quivalentes/gramo (en seco) después de 4,3 horas, y 15,51
miliequivalentes/gramo (en seco) después de 27 horas.

25 Ejemplo IV

Cincuenta gramos de un aducto de benzoquinona pre-
parado por el método descrito en la Preparación XI, fue-
ron combinados con 30 gramos de sulfuro de dimetilo, 200
30 ml de dicloruro de etileno, 100 gramos de metanol, y 50



gramos de agua, calentándose la mezcla resultante a refluj
jo con agitación constante, durante 12 horas. Se añadió a
los gránulos un litro de agua, y se calentó la suspensión
en un aparato de destilación, hasta que el destilado al-
canzó los 100°C. Después de enfriar, se añadieron los grá
nulos escurridos a la solución de 25 gramos de hidróxido
sódico y 15 gramos de ácido tioglicólico en 100 ml de
agua. La suspensión fue puesta a reflujo durante 12 horas,
con agitación constante. El producto se lavó con 3 litros
de agua, seguidos por 500 ml de ácido clorhídrico al 37%,
seguidamente otra vez con agua hasta que las aguas de la-
vado no dieron un ensayo de cloruro positivo con nitrato
de plata. Esta resina tenía una capacidad redox de 2,30 mi
liequivalentes/gramo (en seco), después de estar en con-
tacto con ion cérico durante 10 minutos, 4,60 miliequiva-
lentes/gramo (en seco) después de una hora, y 7,50 milie-
quivalentes/gramo (en seco) después de cuatro horas.

Ejemplo V

150 gramos del copolímero de poli(estireno-divi-
nilbenceno) clorometilado utilizado en la Preparación
XIV, fueron combinados con 110 gramos de hidroquinona,
750 ml de dioxano y 20 gramos de cloruro de zinc, y se ca
lentaron a reflujo durante 12 horas. La solución caliente
en dioxano se eliminó por filtración y los gránulos se la
varon por dos veces con dioxano caliente. El dioxano fue
reemplazado por 500 ml de dicloruro de etileno, siguiéndo
se el procedimiento descrito en el Ejemplo II. El produc-
to contenía 76,52% C, 6,21% H, 2,70% Cl, 2,63% S y 1,03%
de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox de 1,88



5 miliequivalentes/g. (en seco) después de estar en contacto con ion cérico durante diez minutos, 3,89 miliequivalentes/g (en seco) después de una hora, 6,17 miliequivalentes/g (en seco) después de 4,3 horas, y 9,31 miliequivalentes/g (en seco) al cabo de 27 horas.

Ejemplo VI

10 Se empleó el procedimiento del Ejemplo V, con la excepción de que se hicieron reaccionar 50,0 gramos de aducto de benzoquinona preparados por el método descrito en la Preparación VII, que contenían 17,85% de cloruro sin reaccionar, con una suspensión de 100 gramos de trimetilamina al 24,5% en agua, y 100 gramos de hielo. El producto contenía 64,26% de C, 8,75% H, 12,56% de cloruro total, 4,77% N y nada de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox de 1,23 miliequivalentes/g (en seco) después de estar en contacto con ion cérico durante 10 minutos, 3,15 miliequivalentes/g (en seco) al cabo de una hora, y 4,60 miliequivalentes/gramo (en seco) al cabo de cuatro horas.

Ejemplo VII

25 Se empleó el procedimiento del Ejemplo I, con la excepción de que se hicieron reaccionar 50,0 gramos del aducto de benzoquinona preparado por el método descrito en la Preparación IX, que contenía 7,63% de cloruro sin reaccionar, con una suspensión de 100 gramos de trimetilamina al 24,5% en agua y 100 gramos de hielo. El producto contenía 79,26% de C, 7,15 H, 4,51% de cloruro total, 1,14% N y nada de cenizas. Esta resina tenía una capacidad redox

30

287194



de 1,61 miliequivalentes/gramo (en seco), después de estar en contacto con ion cérico durante diez minutos, 3,37 miliequivalentes/gramo (en seco) al cabo de una hora, y 5,24 miliequivalentes/g (en seco) al cabo de cuatro horas.

1
2
5

Ejemplo VIII

Se empleó el procedimiento del Ejemplo I con la excepción de que se hicieron reaccionar 50,0 gramos del aducto de benzoquinona preparado por el método descrito en la Preparación VII y IX, utilizando el copolímero poli (estireno-divinilbenceno) clorometilado descrito en la Preparación X, con una suspensión de 100 gramos de trimetilamina al 24,5% en agua, y 100 gramos de hielo. El producto contenía 72,90% de C, 6,85% H, 5,75% Cl, 2,13% N y nada de cenizas. La resina tenía una capacidad redox de 3,08 miliequivalentes/g (en seco) después de estar en contacto con ion cérico durante una hora, y 6,20 miliequivalentes/g (en seco) al cabo de cuatro horas.

10

15

Ejemplo IX

Se empleó el procedimiento del Ejemplo VIII utilizando 2,2'-iminodietanol en lugar de trimetilamina. El producto contenía 74,32% de C, 6,49% H, 4,34% Cl, 1,74% N, y nada de cenizas, y tenía una capacidad redox de 3,29 miliequivalentes/g (en seco), después de estar en contacto con ion cérico durante una hora.

20

25

Ejemplo X

Se empleó el procedimiento del Ejemplo VIII, utilizando 2-metilaminoetanol en lugar de trimetilamina. El pro

30



dueto contenía 71,73% C, 6,78% H, 5,57% Cl, 2,80% N, y nada de cenizas y tenía una capacidad redox de 3,05 miliequivalentes/gramo (en seco) después de estar en contacto con ion cérico durante una hora.

5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Mayo de 1962, bajo el número 191.714 y 4 de Septiembre de 1962, número 221.356, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

15

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:

20

1.- Un procedimiento para la preparación de copolímeros hidrófilos de reducción-oxidación (redox), el cual comprende la reacción, en presencia de un reactivo de Friedel-Crafts y a temperaturas que oscilan entre 50G y 100oC, de (A) un copolímero halometilado con reticulación o entrecruzamiento que contiene núcleos arilénicos con (B) quinonas del grupo consistente en benzoquinonas, naftoquinonas y antraquinonas, o hidroquinonas, sus derivados de diéster o éteres dialquílicos inferiores correspondientes a estas quinonas, teniendo cada uno de dichos compuestos al menos un átomo de hidrógeno en un anillo aromático, disponible para la sustitución; caracterizado dicho proce

25

30



dimiento por el hecho de que la reacción se lleva a cabo con una cantidad del compuesto (B) suficiente para reaccionar con 97% a 50% de los grupos halometílicos del copolímero reticulado, y tratando luego el producto resultante con una amina o un ácido glicólico.

5

2.- El procedimiento del punto 1, caracterizado por el hecho de que dicha amina es una amina primaria, secundaria o terciaria.

10

3.- El procedimiento del punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de ponerse en reacción un copolímero halometilado con reticulación, de estructura macrorreticular.

15

4.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el copolímero halometilado reticulado y el compuesto (B) se realiza con una cantidad del compuesto (B) suficiente para reaccionar con el 95% a 70% de los grupos halometílicos del copolímero reticulado.

20

5.- Procedimiento para la preparación de copolímeros hidrófilos.

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

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

Madrid,

8 JUL. 1963
 Director General
 de Patentes

287194