

22



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 271-Sp.

345323

345323

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de copolímeros de acrilonitrilo reticulados".

Solicitante FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Se sabe ya que los polímeros reticulados de acrilonitrilo pueden producirse copolimerizando acrilonitrilo con anhídrido metacrílico, acrilato de vinilo o de amilo o metacrilato de vinilo o

5. de alilo, acrilato o metacrilatos de alcoholes poli-

345323⁻²⁻



2 SEP 1967

- hídricos, ésteres alílicos de ácidos dibásicos, N,N'-metilen-bis-acrilamida, triacriloil-perhidro-s-triazina, ésteres vinílicos, alílicos y homólogos, di- o trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno, poli-
5. vinilantraceno o divinilpiridina como agentes de reticulación.

- De estos agentes de reticulación, el anhídrido metacrílico, el acrilato o metacrilato de vinilo y de alilo, los acrilatos o metacrilatos de alcoholes polihídricos, los ésteres alílicos de ácidos dibásicos, la N,N'-metilen-bis-acrilamida, la triacriloil-perhidro-s-triazina y los ésteres vinílicos, alílicos y homólogos, no son resistentes a la hidrólisis, de manera que los copolímeros resultantes con el acrilonitrilo entran completamente en solución cuando se hidrolizan con ácidos fuertes o álcalis fuertes.
10.
15.

- Los copolímeros obtenidos con por ejemplo, divinilbenceno como agente de reticulación, siempre están reticulados irregularmente y contienen cantidades relativamente grandes de poli-acrilonitrilo no reticulado y, por consiguiente, soluble. Este es también el caso cuando los copolímeros se preparan a partir de acrilonitrilo y divinilbenceno en presencia de un tercer compuesto polimerizable. Si se obtienen los copolímeros, de acuerdo con otro procedimiento conocido, copolimerizando en presencia de disolventes orgánicos la solubilidad de los polímeros se incrementa considerablemente.
20.
25.

30. Se ha descubierto ahora un procedi

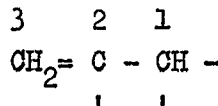
345323



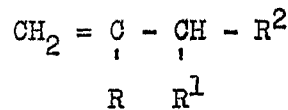
SEP. 1967

5. miento para la producción de copolímeros reticulados de acrilonitrilo en los cuales el acrilonitrilo y, opcionalmente, un monómero adicional copolimerizable con él, se polimerizan con ayuda de un catalizador en presencia de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que contienen dos o más grupos alilo, y, opcionalmente, en presencia de otro agente de reticulación,

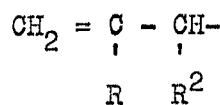
10. Para los propósitos de esta invención, los grupos alilo son grupos que corresponden a la fórmula:



5. en la que el átomo de carbono número 1 forma parte de un radical hidrocarburo alifático o de un anillo cicloalifático y esta enlazado a, por lo menos, un átomo de hidrógeno. Más especialmente, un hidrocarburo alifático o cicloalifático que contiene un grupo alilo es un compuesto de fórmula:



en la que R es hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, R¹ es un radical:



en la que R² es hidrógeno o alquilo (de preferencia 1



345323

a 6 átomos de carbono), R¹ y R², junto con el grupo

CH- que encierran, pueden ser parte de un sistema anular alifático de 5 ó 6 miembros, por ejemplo, ciclohexilo, ciclopentilo, sistema que, a su vez, lleva

- 5. uno o más sustituyentes $\begin{matrix} \text{CH}_2 = \text{C} - \\ | \\ \text{R} \end{matrix}$.

Para los propósitos de esta invención, los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con dos o más grupos alilo contienen de preferencia

- 10. hasta 20 átomos de carbono. Ejemplos de dichos componentes incluyen 1,5,-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 3,4-dietil-1,5-hexadieno, 2-metil-5-isopropil-1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,8-nonadieno, n-1,4,9-decatrieno y 1,2,4-trivinilciclohexano.

Los agentes de reticulación adicionales adecuados que si se desea, pueden usarse para producir los copolímeros de acrilonitrilo de esta invención, incluyen por ejemplo, divinilbenceno, trivinilbenceno, diviniltolueno, divinilxileno y divinilnaftaleno.

- 25. Otros monómeros copolimerizables también pueden usarse junto con el acrilonitrilo y los agentes de reticulación para la producción de copolímeros, siendo ejemplos de dichos monómeros los compuestos monovinílicos aromáticos tales como estireno y los estirenos sustituidos, los ésteres de vinilo, el cloruro de vinilideno, los ésteres de ácidos carboxílicos alfa-beta-olefínicamente insaturados tales como acrilatos y metacrilatos, y las diolefinas
- 30.

345323



22 SEP. 1967

conjugadas tales como butadieno, isopreno y cloropreno. Los monómeros adicionales de preferencia se usan en cantidades del 1 al 50% en peso, respecto al peso total de los monómeros. Es posible, incluyendo estos monómeros adicionales en la mezcla de polimerización, variar las propiedades mecánicas de los productos finales.

Los copolímeros preparados en presencia de hidrocarburos que contienen dos o más grupos alilo, difícilmente contienen algún componente no reticulado es decir, soluble. Esto es el hecho más sorprendente, ya que se sabe, por ejemplo, que no pueden obtenerse copolímeros insolubles copolimerizando metacrilato de metilo con 1,5-hexadieno [Proc. Roy. Soc., (Londres) Ser. A163 (1937) 2167].

Los monómeros antes mencionados pueden copolimerizarse mediante procedimientos conocidos por se en bloque en solución, en suspensión o en emulsión. En una modalidad preferida los monómeros se polimerizan en suspensión acuosa. Los catalizadores de polimerización adecuados son los compuestos convencionales que forman radicales libres, tales como peróxidos orgánicos e inorgánicos o catalizadores que contienen grupos azo, por ejemplo peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno y azodisobutironitrilo. El efecto de estos catalizadores puede intensificarse por medio de calor y/o rayos actínicos. También es posible usar los denominados activadores tales como compuestos de azufre oxidables orgánicos que contienen



345323

oxígeno, o aminas terciarias, además ^{del} ~~de~~ catalizadores mencionados. Los copolímeros se obtienen en la forma de microesferas o perlas cuyo tamaño puede regularse mediante la velocidad de agitación, mediante el uso de agentes de suspensión tales como caolín, alcohol polivinílico o metacelulosa, y controlando la temperatura.

- 5.
- A fin de obtener copolímeros de una estructura de poro ancho, pueden llevarse a cabo las polimerizaciones en la forma descrita en la memoria de patente Alemana No. 1,113,570 es decir, en presencia de disolventes orgánicos, en los cuales los monómeros son salubres pero el polímero es insoluble y no hinchable. Los agentes no disolventes orgánicos y los agentes no hinchadores para esta clase de polímeros incluyen, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, alcoholes, ésteres, compuestos nitro y ésteres.
- 10.
- 15.

- El grado de reticulación de los polímeros puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, mezclas monómeras del 2 al 20% en peso y de preferencia del 5 al 15% en peso, de un hidrocarburo alifático o cicloalifático que contiene 2 o más grupos alilo y del 98 al 80% en peso, de preferencia del 95 al 85% en peso de acrilonitrilo, pueden usarse para producir los copolímeros de acrilonitrilo. En una modalidad particularmente preferida del procedimiento, se usa divinilbenceno como un agente de reticulación adicional junto con acrilonitrilo y el compuesto de alilo del tipo antes mencionado.
- 20.
- 25.
- 30.

345323



En esta modalidad preferida, la mezcla monó- que se va a polimerizar contiene, además del acrilonitrilo, del 2 al 20% en peso, y de preferencia del 3 al 8% en peso, de divinilbenceno y del 2 al 12% en peso, de preferencia del 2 al 5% en peso, de un hidrocarburo que contiene dos o más grupos alilo.

La polimerización propiamente dicha se lleva a cabo en la forma usual. Una técnica de polimerización adecuada es la descrita, por ejemplo, en la memoria de patente Británica No. 778,104 y número 972,897.

Es posible usando los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con dos o más grupos alilo como agentes de reticulación, obtener la reticulación completa de los polímeros de manera que no pueden disolverse de ellos componentes no reticulados. El agente de reticulación mismo es resistente a la hidrólisis. Consecuentemente, los polímeros pueden reemplazarse ventajosamente a los polímeros de acrilonitrilo convencionales para propósitos en donde la resistencia a la hidrólisis y la insolubilidad son dos requisitos que deben llenar los polímeros.

Los copolímeros preparados de acuerdo con la invención pueden probarse para la presencia de componentes no reticulados, es decir solubles, mediante extracción con un disolvente adecuado seguido por análisis de las sustancias disueltas en el disolvente.

Un campo particular de aplicación

345323



- de los copolímeros reticulados de acuerdo con la invención es la producción de intercambiadores de iones débilmente ácidos. Se ha propuesto ya producir intercambiadores de iones de esta clase a partir de
5. copolímeros de acrilonitrilo con anhídrido metacrílico, ésteres vinílicos o alílicos de ácido acrílico o metacrílico, acrilatos o metacrilatos de alcoholes polihídricos, ésteres alílicos de ácido dibásicos, N,N'-metilen-bis-acrilamida, éteres vinílicos, alí-
10. licos y homólogos o divinilbenceno, como agentes reticuladores. Las resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas que contienen grupos carboxilo pueden obtenerse mediante la hidrólisis alcalina o ácida de esos copolímeros.
15. Como se indicó anteriormente, la mayoría de los copolímeros no son resistentes a la hidrólisis y se disuelven gradualmente en una reacción de hidrólisis con ácidos fuertes o bases. Los intercambiadores de iones obtenidos a partir de ellos
20. son insatisfactorios.
- En los copolímeros para la producción de resinas de intercambio iónico débilmente ácidas, las moléculas de reticulación deben ser resistentes a la hidrólisis. La presencia de poliacrilonitrilo no reticulado o muy débilmente reticulado,
25. que se forma cuando se usa divinilbenceno como agente de reticulación, también es una desventaja seria, debido a que cuando los grupos metilo se hidrolizan con álcalis fuertes, por ejemplo, a temperaturas elevadas, los componentes polimeros no reticulados o
- 30.

345323



muy débilmente reticulados se disuelven. La consecuencia de esto es un rendimiento bastante bajo de la resina de intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico incompletamente reticulados no pueden usarse, por ejemplo, en la preparación de agua potable, ya que los componentes reticulados se disuelven más o menos fácilmente en el agua y sólo se disuelven gradualmente las partes débilmente reticulados.

- 5.
- 10.
- 15.

Se ha descubierto que pueden obtenerse intercambiadores iónicos débilmente ácidos considerablemente mejorados, usando los copolímeros antes descritos de acrilonitrilo y agentes de reticulación que contiene dos o más grupos alilo y, opcionalmente, otros agentes de reticulación resistentes a la hidrólisis, para su producción.

- 20.

Los grupos nitrilo presentes en los copolímeros, como se describió, pueden hidrolizarse mediante procedimientos conocidos, [véase Houben-Neyl, Methoden der organischen Chemie, Vol, XIV/2 páginas 708 y siguientes (1963) que incluye por referencia],

El resultado del procedimiento, de hecho, es la producción de grupos ácidos carboxílico a partir de los grupos nitrilo de los polímeros.

- 25.
- 30.

Las resinas de intercambio iónico débilmente ácidas se obtienen en rendimientos excelentes. Son insolubles tanto en álcalis como en ácidos y, de tal manera satisfacen los requisitos más rígidos. Se prueban para la presencia de componentes no reticulados como se describió en relación con los copolímeros mismos.

345323



EJEMPLOS 1 a 16

Los resultados de las pruebas de

extracción en copolímeros de acrilonitrilo y diversos compuestos poliinsaturados se señalan en el cuadro -

5. 1.

Para producir los copolímeros, -

mezclas monómeras de acrilonitrilo, un hidrocarburo alifático o cicloalifático con dos o más grupos ali-

10. lo y/o divinilbenceno (aproximadamente 60% en peso en mezcla comercial, el resto siendo etilestireno)

que contiene 0,5% en peso de peróxido de dibenzóilo, y opcionalmente del 10 al 20% en peso, con base en -

la cantidad de monómeros totales, de un hidrocarburo inerte, se suspenden en 160% en peso de una solución

15. acuosa al 0,15% en peso de metilcelulosa. Las suspensiones resultantes se calientan a continuación -

con agitación durante 5 horas a 65°C., 15 horas a 75 - 80°C, y 2 horas a 90°C, en una atmósfera de nitró-

20. geno y las perlas así formadas se secan al vacío a 100°C, para expulsar el hidrocarburo inerte.

Muestras de los polímeros en gló-

bulos así obtenidos, secados hasta peso constante, se extraen perfectamente con dimetilformamida en un

aparato Soxhler a 50 - 60 Torr que corresponden a 80 - 90°C., y el residuo, después de evaporación de la

25. dimetilformamida, se evalúa.

Los resultados se señalan en la -

tabla 1 que sigue:

345323

T A B L A 1



Ejem.	Cantidad de hidrocarburo que contiene grupos alilo en la mezcla monómera. Tipo	% en peso	Cantidad de divinilbenceno (100%) en la mezcla monómera % en peso.	Hidrocarburo Tipo	% en peso	Residuo de evaporación a partir de la dimetilformamida en % en peso del copolímero.
1	2,5-dimetil-1,5-hexadieno	8	-	-	-	0,4
2	1,5-hexano	4	-	-	-	1,4
3	1,2,4-trivinil-ciclohexano	8	-	-	-	0,8
4	n-1,4,9-decatrieno	8	-	-	-	1,5
5	1,5-hexadieno	2	6	-	-	0,8
6	1,2,4-trivinil-ciclohexano	3	6	-	-	0,7
7	idem	1	7	-	-	1,8
8	n-1,4,9-decatrieno	3	5	-	-	1,7
9	1,2,4-trivinil-ciclohexano	3	5	aguarras mineral	10	1,3
10	idem.	3	5	idem	20	1,0
11	idem.	3	5	triisobutileno hidrogenado	10	1,1
12	2,5-dimetil-1,5hexadieno	2	6	idem	20	1,5
13	-	-	8	-	-	3,5
14	-	-	5	-	-	9,5
15	-	-	8	triisobutileno hidrogenado	10	7,3
16	-	-	8	aguarras mineral	20	aprox. 23

345323

Ejemplos 17 a 26



5. Los resultados de pruebas de extracción sobre resinas de intercambio catiónico obtenidas mediante la hidrólisis alcalina del copolímero de acrilonitrilo y diversos compuestos poliinsaturados, se señalan en el cuadro 2.

10. Para producir los copolímeros, mezclas monómeras de acrilonitrilo, un hidrocarburo alifático o cicloalifático con 2 o más grupos alilo y/o divinilbenceno (mezcla-comercial de aproximadamente 60% en peso, siendo el resto etilestireno) que contiene 0,5% en peso de peróxido de dibenzoilo y opcionalmente en presencia de 10 a 20% en peso, respecto a la cantidad total de monómeros, de un hidrocarburo inerte, se suspenden en 160% en peso de una solución acuosa al 0,15% en peso de metilcelulosa. Las suspensiones resultantes se calientan con agitación durante 5 horas a 65°C., durante 15 horas a 75 - 80°C., durante 2 horas a 90°C., en una atmósfera de nitrógeno, y las perlas así formadas se secan al vacío a 100°C. para expulsar el hidrocarburo inerte.

15. Para la hidrólisis, aproximadamente 400 g de los copolímeros cuyo contenido nominal de divinilbenceno e hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con varios grupos alilo se dan en el cuadro 2 que sigue, como un porcentaje de la mezcla monómera, se calientan durante 10 horas a 150 - 155°C., en 1000 ml. de una solución acuosa al 45% en peso de hidróxido de sodio y 500 ml. de metanol. Después de que se ha lavado el líquido de reacción en un tubo de filtro, el intercambiador catiónico se convier

345323



te a la forma ácida con un exceso de 3% en peso de ácido clorhídrico y después se lava hasta neutralidad.

5. Muestras de 200 ml de las resinas de intercambio catiónico así producidas se extraen con agua totalmente desalificada en un aparato Soxhlet y el contenido ácido carboxílico de los extractos se determina mediante titulación alcalimétrica. Los resultados de estas pruebas de extracción se dan en la tabla 2 que sigue:
- 10.

345323

T A B L A 2

Ejem.	Cantidad de hidrocarburo - que contiene grupos alilo en la mezcla monómera.		Cantidad de divinilben- ceno (100%) en la mezcla monómera %		Hidrocarburo inerte		Extracción de la resina de intercambio - catiónico en agua. Tiempo conteni (horas) do. áci- do en - el ex- tracto (mvals)
	Tipo	en peso %	en peso %	Tipo	en peso %		
17	2,5-dimetil-1,5-hexa dieno	8	-	-	-	20	1,4
18	1,2,4-trivinil-ciclo hexano	8	-	-	-	20	1,1
19	idem	1	7	-	-	20	1,1
20	idem	3	5	-	-	20	0,3
21	1,5-hexadieno	2	6	-	-	20	0,2
22	1,2,4-trivinil-ciclo hexano	3	5	trisisobutile no hidrogena do.	10	20	0,5
23	idem	3	5	aguarras mine ral	10	20	0,8
24	idem	3	5	idem	20	20	0,8
25	-	-	8	-	-	20	10,0
26	-	-	8	aguarras mine ral	20	20	15,2

345323



El uso ventajoso de los copolímeros

- de acrilonitrilo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con dos o más grupos alilo y, opcionalmente, otro agente de reticulación para la producción de resinas de intercambio iónico débilmente ácidas, se muestra adicionalmente en la tabla 3 que sigue: El rendimiento de la resina de intercambio estiónico en la forma ácida (peso seco) respecto al polímero usado, se da en la tabla 3 para algunos de los ejemplos anteriores. Comprende del 93 al 95% del teórico (ejemplos 20, 22 y 24), en donde los materiales de partida son copolímeros que incorporan un hidrocarburo que contienen grupos alilo como componentes de reticulación. En contraste, hay pérdidas considerables de material cuando los copolímeros de acrilonitrilo y divinilbenceno se someten a la hidrólisis alcalina (ejemplos 25 y 26).

T A B L A 3

Ejem.	copolímero usado para la hidrólisis g. de peso seco.	rendimiento de intercambiador catiónico en la forma ácida. gramo de peso seco.	% del teórico
20	500	629	95
21	200	242	93
22	400	489	93
24	400	497	95
25	400	395	76
26	400	320	61

345323

EJEMPLO 27



Una mezcla de 667 g de ionitrilo, 22,5 g de 1,2,4-trivinilciclohexano, 60,5 g de divinilbenceno (61,9% en peso, siendo el resto -
5. etilestireno), 150 g de aguarrás blanco, 5 g. de pe-
róxido de dibenzóilo (75% en peso) y 7,9 g de peró-
xido de dicumilo (95% en peso) se suspenden en 1200
ml. de agua que contienen 1,8 g de metilcelulosa, y
la suspensión resultante se polimeriza en perlas duran-
10. te 5 horas a 75°C., 15 horas a 75°C., y 2 horas a 90
°C. en una atmósfera de nitrógeno.

400 g del polímero en perlas se-
co se hidrolizan y se elaboran como se describió en
relación con los ejemplos 17 a 26. Cuando una mues-
15. tra de 200 ml. de la resina de intercambio catiónico
en la forma ácida se extrae como se describió antes,
se encuentra que el extracto tiene un contenido áci-
do de 0,9 mvals.

N O T A

20.. Descrita suficientemente la natu-
raleza del invento, así como la manera de realizarlo
en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
ciones anteriormente indicadas son susceptibles de -
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su -
25. principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de patentes -
presentadas en Alemania con fechas 22 de septiembre
de 1.966 y 5 de diciembre de 1.966, bajo los números
F 50 260 IVd/39c y F 50 853 IVd/39c, acogiéndose por
30. tanto a los beneficios que conceden los Convenios In

345323

22



- ternacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO RETICULADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento de obtención de copolímeros de acrilonitrilos reticulados, para producir intercambiadores de iones, caracterizado porque un acrilonitrilo y un hidrocarburo alifático ó cicloalifático, que contiene dos o más agrupaciones alilo, se copolimerizan en presencia de un catalizador y, en caso dado, se hidroliza el copolímero obtenido.
 10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se encuentra presente otro comonomero adicional.
 15. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en la primera etapa se encuentra presente otro agente de reticulación adicional.
 20. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque como agente de reticulación adicional se añade divinilbenceno.
 25. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización de la primera etapa se realiza en presencia de un disolvente orgánico, en el cual se disuelven los monómeros pero en el cual el polímero es insoluble e inespónjable o casi inespónjable.
 - 30.

345323

22 SEP 1967



6ª.- Procedimiento de obtención de copolímeros de acrilonitrilo reticulados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5.

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

Madrid, 22 SEP 1967
FABRIK FARBEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. Fernando E. Hernández Ruiz