

U.S. Serial No. 148.245
Case No. 71-22-SPA
EX-GB-II

403610



27 MAY

nº 403.610

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania, 19105, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO EN QUE SE USA UNA RESINA
DE INTERCAMBIO CATIONICO SULFONADA"

Inventores: James Henry Barrett y William Fries

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
148.245 de fecha 28 mayo 1971.

COPIA PROHIBIDA
LA COMISIÓN DE PATENTES Y MARCAS
CERTIFICACIONES



Int. Cl.: C08F, B01J/C02B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de resinas de intercambio catiónico térmicamente estables.

Las resinas térmicamente estables de la presente invención

- 5. son estructuras sulfonadas macrorreticulares enlazadas transversalmente que contienen unidades aromáticas, es decir, unidades que contienen uno o más anillos carbónicos bencenoides, que tienen uno o más grupos funcionales desactivadores o estabilizadores del anillo, incorporados en los
- 10. núcleos aromáticos, es decir, en los anillos carbónicos bencenoides. Se ha encontrado además que las resinas de la presente invención son particularmente útiles como catalizadores a altas temperaturas (100-200°C) en medios acuosos o no acuosos, por ejemplo en algunas de las reacciones reveladas
- 15. en la patente británica 956.357. - - - - -

Las resinas de intercambio iónico poliestireno-divinil-benceno (DVB) sulfonadas, han estado disponibles comercialmente desde hace muchos años. En realidad tales resinas aromáticas sulfonadas enlazadas transversalmente se han

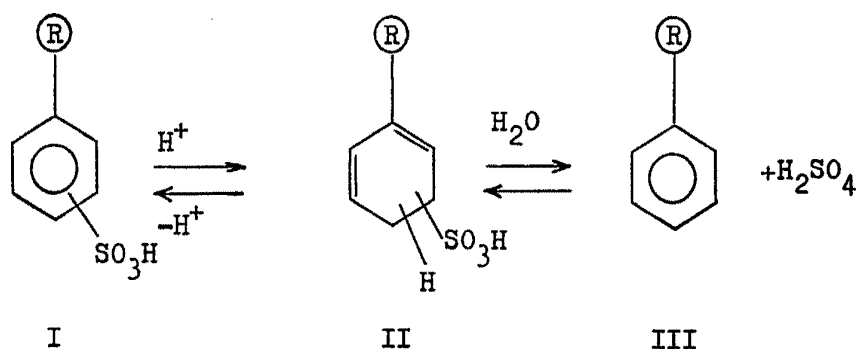
- 20. usado ampliamente para fines de tratamiento de aguas. Aunque estas resinas son muy útiles, un problema con ellas ha sido la tendencia a hidrolizarse o degradarse térmicamente bajo ciertas condiciones de uso, por ejemplo altas tempera-



27 MAR

turas (100-200°C) y/o en presencia de un ácido fuerte a altas temperaturas. Se cree que el mecanismo de hidrólisis involucra la protonización del anillo aromático, para dar un complejo activado seguido por la desulfonación, para dar un producto con pérdida resultante de capacidad de ácido fuerte, o para dar el producto desprotonizado. Esto se ilustra diagramáticamente a continuación: - - - - -

5.

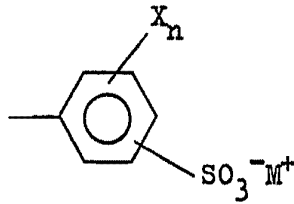


(R) = esqueleto de la resina o esqueleto de la matriz enlazada transversalmente, por ejemplo, copolímeros de estireno-divinilbenceno. - - - - -

10.

Según la invención se provee un procedimiento en que se usa una resina de intercambio catiónico sulfonada macroreticular enlazada transversalmente, bajo condiciones susceptibles de provocar la degradación térmica o la hidrólisis de una resina de intercambio catiónico sulfonada de estireno/divinilbenceno, caracterizado porque se usa como resina de intercambio catiónico una resina de intercambio catiónico macroreticular con enlaces transversales que tiene por lo menos un grupo funcional de la fórmula - - - - -

15.



5. en la cual X representa uno o más de los siguientes grupos estabilizadores del anillo: Cl, Br, I y F, y en la cual M⁺ es ion hidrógeno, un ion amónico (incluyendo un amonio alquilsustituido) o un catión metálico y n es un entero de 1 a 4. - - - - -

En las resinas de la invención X representa halógeno, tal como -Cl, -Br, -I y -F, y preferiblemente -Cl y -Br y, más preferiblemente, Cl. - - - - -

10. Es sorprendente que la presencia del grupo desactivador del anillo proporcione tan dramática mejora en la estabilidad térmica. Por contraste, si X es un grupo donante de electrones o activador del anillo tal como -CH₃ o -OCH₃ hay una disminución pronunciada en la estabilidad térmica, como se demostrará más adelante. - - - - -

15. Aunque no se conoce el mecanismo exacto, parece que los átomos de halógeno, y especialmente los átomos de cloro funcionan para estabilizar o desactivar el anillo aromático que contiene el grupo sulfónico. Así, el grupo halógeno se ha denominado un grupo desactivante o estabilizante del anillo aromático, ya que funciona para estabilizar o des-activar el anillo de tal manera para evitar o reducir al mínimo la desulfonación del anillo. Cuando se evita o re

20.



27

duce al mínimo la desulfonación del anillo, como se anotó antes, las resinas de intercambio iónico muestran estabilidad térmica e hidrolítica mejorada. - - - - -

Ejemplos de copolímeros de compuestos monovinílicos-

5. y polivinílicos- aromáticos, que pueden emplearse en la práctica de la invención son los copolímeros de una cantidad menos de divinil-benceno, con una cantidad mayor de uno o más de los compuestos: orto-, meta-, o para-cloro-estireno, etc., o uno de los estirenos substituídos, substituídos con uno de los grupos estabilizadores del anillo antes mencionados aquí distintos al halógeno. En lugar del divinil-benceno puede usarse, el metil-divinil-benceno, el etil-divinil-benceno o una mezcla de uno o ambos de estos compuestos con el divinilbenceno. También, cuando se usan
10. enlazadores transversales polivinilaromáticos, puede ser ventajoso incluir o introducir un grupo o grupos desactivadores del anillo, en los anillos carbónicos bencenoides del enlazador transversal. En lugar de los compuestos polivinil
15. aromáticos de enlazamiento transversal, puede usarse agentes alifáticos de enlazamiento transversal, tal como por ejemplo, etilenglicol-dimetacrilato, etilen-glicol-diacrilato y trimetilolpropano-trimetacrilato. El compuesto de enlazamiento transversal se emplea usualmente en una cantidad correspondiente a entre cerca de 3 a 30%, preferiblemente
20. entre 5 y 25 por ciento del peso combinado del mismo y el compuesto monovinil-aromático, pero puede usarse en proporciones menores, mayores si se desea. - - - - -
- 25.



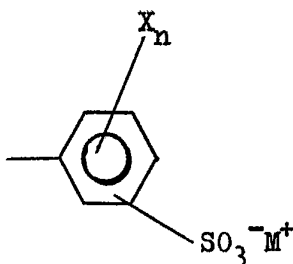
La polimerización de la mezcla de compuestos mono-vinil- y polivinil-aromáticos (u otro compuesto polivinilo de enlazamiento transversal) para formar la resina macrorre-ticular puede efectuarse por medios conocidos. - - - - -

5. Según el proceso más preferido la polimerización puede realizarse agitando y calentando, por ejemplo a 50-
-150°C, una suspensión de los compuestos polimerizables en agua o una solución acuosa de un coloide protector o agente espesador tal como almidón, goma tragacanto, o metil-celulo-
10. sa. Mediante tal polimerización mientras está suspendido en un medio líquido, puede obtenerse el polímero directamente en forma de gránulos redondos o aproximadamente esféricos. El tamaño de los gránulos o cuentas puede controlarse, por ejemplo mediante la rata o régimen de agitación y la propor-
15. ción de agente protector coloidal o espesante empleado, de modo de obtener aproximadamente todo el producto como gránu-
20. los de tamaños apropiados para usarse en los procesos de in-
tercambio iónico. La polimerización se realiza en presencia de un extendedor de fase, o precipitante, de modo de produ-
cir cuentas porosas, macrorreticulares, o resinas de inter-
cambio iónico, de manera conocida. - - - - -

25. La patente británica 932.126, página 1, líneas 40 a 51 es una referencia útil con respecto a las resinas ma-
crorreticulares. Las resinas pueden sulfonarse posteriormen-
te de manera conocida, por ejemplo, siguiendo las técnicas de Boyer según la Patente Estadounidense No. 2.500.149. Es-
to da por resultado una resina de intercambio catiónico in-



soluble, enlazada transversalmente, que tiene al menos un grupo funcional de la fórmula: - - - - -



en donde X, M^+ y n son como se ha definido anteriormente. -

- En los materiales preferidos de la invención, M^+ es ion hidrógeno. Sin embargo, M^+ puede ser también ion amonio, expresión en la cual se incluyen también los iones amonio substituídos, tales como ion metilamonio, ion tetrametilamonio e ion tributilamonio. M^+ puede también ser un catión metálico, por ejemplo M puede ser un metal tal como
- 5. aluminio, cobre, plata, mercurio, plomo, hierro, cobalto,
 - 10. níquel, paladio, rutenio, platino, litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y estroncio. El uso del símbolo M^+ no limita el caso a los metales que tengan una valencia de solo uno; así por ejemplo, si se usa cobre en el estado divalente,
 - 15. se incorporaría solamente 1/2 equivalente molar para satisfacer la ley de la electro-neutralidad. - - - - -

- En los Ejemplos siguientes se describirán realizaciones preferidas de la invención, solo para ilustrarla, indicándose todas las partes y porcentajes en peso, a menos que se anote lo contrario. - - - - -
- 20.



Ejemplo I

Síntesis de una Resina Vinil-tolueno Sulfonada

Se suspende en agua (418 g) una solución de vinil-tolueno (254 g), 52,0% DVB (siendo el resto etilvinilbenceno) (46 g), y peróxido de benzoilo (3,0 g), conteniendo el agua gelatina farmagel refinada (0,4 g), un dispersante de poliacrilato de sodio (5,2 g) y hidróxido de sodio al 50% (2,3 g). Se calienta la mezcla a 80° durante 2 h, y a 90° durante 3 h, y se aísla el copolímero resultante mediante filtración. Se lava el producto con agua y se seca a estufa de vapor durante la noche. A 105 g del producto, se añaden 32 g de dicloruro de etileno (EDC), y 620 ml de ácido sulfúrico al 99%. Se calienta la mezcla con agitación a 60° durante 1 h, y a 100° durante 3 h, y el producto se aísla apagando la mezcla de reacción con agua, seguido por lavados acuosos, hasta que el agua de lavado se neutraliza (pH > 6,0).

Ejemplo II

Síntesis de una Resina Macrorreticular Cloroestiren-Sulfonada

Se suspende en agua (656 g) que contiene un dispersante poliacrilato de sodio (27,5 g), gelatina farmagel (3,0 g) e hidróxido de sodio al 50% para ajustar el pH a 10,5, una solución de cloroestireno (318 g), 55,2% DVB (siendo el resto etilvinilbenceno) (66,5 g), metil-isobutil-carbinol esto es MIBC (171 g) y peróxido de benzoilo (3,84 g). Se agita la mezcla y se calienta a 70° durante 20 h. Al final



de este tiempo, se remueve el MIBC por destilación, mientras se añade agua para mantener un volumen de destilación constante. El producto resultante se lava con agua, y se seca sobre estufa de vapor durante la noche. A 75 g del copolímero seco, en 400 g de etilendicloruro (EDC) se añaden 200 g de ácido clorosulfónico en 80 g de EDC durante 30 minutos, mientras se mantiene un reflujo suave. La mezcla resultante se somete a reflujo durante 8 h adicionales. Se enfría la mezcla a 15°C, y se añaden 400 ml de agua mientras se mantiene la temperatura por debajo de 40°C. Se extrae la capa líquida con un filtro de vástago, y se añaden 400 ml de agua. Se calienta la mezcla para remover el exceso de EDC y el producto macrorreticular y poroso resultante, se lava de nuevo hasta neutralidad. - - - - -

15. Datos Adicionales de Estabilidad Térmica Comparando el Producto del Ejemplo II con una resina Comercial Macrorreticular de Estireno-12% DVB (Resina D)

Resina	Temp. °C	Tiem- po, (h) =	% de Pérdida de Capacidad de Acido Fuerte contra Tiempo a Temp. indi- cadas						
			0	100	200	300	400	500	600
Ejemplo II	150		0	3	4	5			
	175		0	7	9	11	14	14	15
	200		0	22	35	48	52	56	60
	150		0	15	24	27	28		
D	175		0	26	38	49	54	59	63
	200		0	84	92	--			

30. Un agua particularmente corrosiva para las resinas de intercambio catiónico es el agua de enjuague obtenida de los baños de cromado, en los cuales la concentración del ácido cró



2

mico es de 10-30 onzas/galón (75 a 225 g/litro). En esta agua corrosiva, se observan dos tipos de degradación, la degradación oxidativa, y la desulfonación. La primera da por resultado un aumento en la capacidad de retener la humedad que indica un des-entrelazamiento transversal de la resina, y el último da por resultado una pérdida de la capacidad catiónica de desdoblamiento de la sal. - - - - -

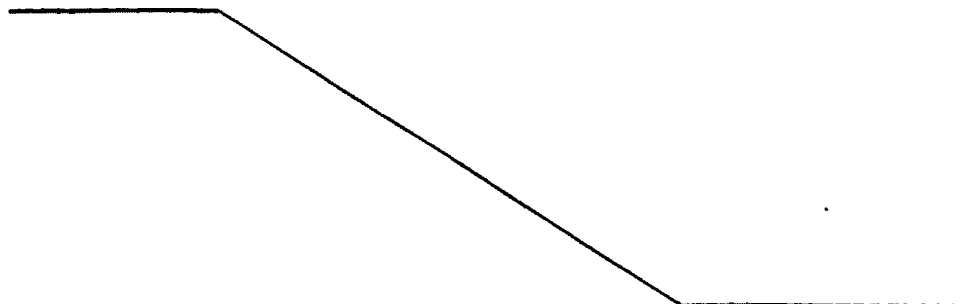
5.

Hemos encontrado que los productos de la presente invención pueden exhibir resistencia excelente a ambos tipos de degradación cuando se exponen a un agua de enjuague de cromado sintético que contenga 20 onzas/galón de ácido crómico (150 g/litro). El procedimiento de ensayo usado es simplemente exponer raspaduras de 20-30 mallas de la forma ácida de los productos, a un exceso de la solución de ácido crómico a 20 onzas/galón (150 g/litro), en una estufa regulada a 100°F (37,8°C). Las muestras se extraen a intervalos especificados, y el contenido de humedad y la capacidad del catión para desdoblar la sal, de cada muestra, se determina. Los resultados de los ensayos se dan a continuación y demuestran la resistencia sorprendente de la resina macrorreticular a ambos tipos de degradación. - - - - -

10.

15.

20.





Resistencia a la Degradación por Solución de Acido Crómico

Resina	DVB* % en peso	T = 0		T = 5 días		T = 7 días	
		MHC %	SSCC n.egv/g	MHC %	SSCC n.egv/g	MHC %	SSCC n.egv/g
5. Product. del Ejemp. II	9,5	60,7	4,49	63,5	4,49	64,1	4,45

SSCC - capacidad catiónica de desdoblamiento de la sal

MHC - capacidad de retener la humedad

10. *DVB - divinil-benceno

Se usaron aproximadamente 13 g, de resina seca, (el producto del Ejemplo II en la forma de ion hidrógeno) para tratar cerca de 50 ml de baño de cromado o agua de enjuague del cromado que contenía cerca de 20 onzas/galón (150 g/litro) de ácido crómico, y cerca de 2,5 g de iones metálicos disueltos, o contaminantes. Puede tener lugar una remoción esencialmente cuantitativa de los iones metálicos, así como una rejuvenización del ácido crómico. Los iones metálicos catiónicos que pueden removerse del baño de cromado, o de las aguas de enjuague, incluye por ejemplo el cromo trivalente, el hierro trivalente, el cobre divalente y el níquel divalente, y el aluminio trivalente, así como otros. Como se anotó antes, la resina del Ejemplo II es extremadamente resistente a la degradación en presencia de soluciones que contienen ácido crómico, por ejemplo baños de cromado agotados o restos de cromado, o aguas ácidas de enjuague, del cromado. - - - - -

Se ha hallado también que las resinas de intercam



bio iónico de la invención, en la forma de ácido fuerte, pueden utilizarse para catalizar reacciones catalizables por medio de ácidos fuertes, por ejemplo las reacciones de la patente británica 956.357, y que presentan mejor estabilidad térmica cuando las reacciones se realizan a elevadas temperaturas. - - - - -

Ejemplo III

(A) Una reacción de Acilación Aromática Catalizada.-

10. A una mezcla de 27,0 g de anisol y 25,0 g de anhídrido acético, se añadió 2,5 g del producto seco del Ejemplo II. La mezcla resultante se sometió a reflujo a 140-142° durante 8 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, y la capa líquida se aisló por filtración. La destilación del filtrado dio 13,0 g de p-metoxiacetofeno-
 15. na, de punto de ebullición de 145° (22 mm), N_D^{25} 1.5515. El espectro infra-rojo y de resonancia magnética nuclear corresponde a los anotados en la literatura. - - - - -

(B) Una alquilación Catalizada del Fenol.-

20. Una mezcla del producto seco del Ejemplo II (1,0 g), fenol (100 g) y di-isobutileno (125 g) se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 75° durante una hora. El catalizador se removió por filtración y el p-terc-octilfenol resultante se aisló por destilación [punto ebullición 150-175° (20 mm)] con un rendimiento del 62%. - - - - -



Además de su uso como catalizador, las resinas de la invención pueden usarse, especialmente en la forma salina, en procesos de intercambio catiónico en general, es decir, en el tratamiento de líquidos, para eliminar cationes de los mismos, o intercambiar cationes con los mismos. - -

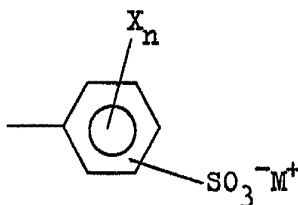
5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento en que se usa una resina de intercambio catiónico sulfonada, bajo condiciones susceptibles de provocar la degradación térmica o la hidrólisis de una resina de intercambio catiónico sulfonada de estireno/divinilbenceno, caracterizado porque se usa como resina de intercambio catiónico una resina de intercambio catiónico macroreticular con enlaces transversales que tiene por lo menos un grupo funcional de la fórmula - - - - -
- 15.



en la cual X representa uno o más de los siguientes grupos estabilizadores del anillo: Cl, Br, I y F, y en la cual M⁺



2.

es ion hidrógeno, un ion amónico (incluyendo un amonio alquilsustituido) o un catión metálico y n es un entero de 1 a 4. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los enlaces transversales de la resina están constituidos con unidades de un compuesto polivinílico presente en una cantidad de 3 a 30% en peso. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque X es Cl o Br y M es hidrógeno. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque X es Cl. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina es substancialmente una resina macrorreticular sulfonada de cloroestireno. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina de intercambio catiónico macrorreticular con enlaces transversales se prepara por medio de un proceso que comprende introducir en núcleos aromáticos de la resina de intercambio catiónico uno o más de los siguientes grupos estabilizadores del anillo: Cl, Br, I y F.
20.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la resina de intercambio catiónico macrorreticular con enlaces transversales es en forma de hidrógeno o en forma de sal metálica. - - - - -

MM



8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la resina es una resina sulfonada de cloroestireno. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende poner en contacto un líquido con la resina de intercambio catiónico macrorreticular con enlaces transversales de forma que se eliminen cationes del líquido o se intercambien cationes entre el líquido y la resina. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, para el tratamiento de soluciones que contienen ácido crómico para eliminar iones metálicos catiónicos de las mismas, caracterizado porque la resina con la que se pone en contacto la solución es una resina macrorreticular como se ha descrito en la reivindicación 1, en donde M^+ es un ion hidrógeno y X es -Cl. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, para catalizar reacciones que pueden catalizarse por medio de ácidos fuertes, caracterizado porque comprende poner en contacto una mezcla de los reactivos con la forma ácida de la resina de intercambio catiónico macrorreticular con enlaces transversales como se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores. - - - - -

25. 12.- "PROCEDIMIENTO EN QUE SE USA UNA RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO SULFONADA". - - - - -



Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 27 MAYO 1972
P.A. M. CURELL SUÑOL

Carboner

maf.