



409465 PATENTE DE INVENCION  
Le A 14 112-Sp.

409465

FC 21-7-75

Int. Cl.: CO8F, B01J

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS SINTETICAS CON  
PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE ANIONES

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-  
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-  
mana.-

-----

Por las patentes alemanas 1.054.715 y 1.168.080 se conoce la obtención de resinas sintéticas, con propiedades intercambiadoras de iones, por condensación de polímeros orgánicos insolubles, reticulados, que contienen núcleos aromáticos, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y

5.



agentes de esponjamiento, con una N-haloalquilimida y saponificación de los compuestos así obtenidos.

5. Por la patente alemana DRP 134.980 se conoce también la introducción de grupos aminoalquilo en los compuestos aromáticos de bajo peso molecular con ayuda de bis-(dicarboxilimidoalquil)-éteres, en presencia de ácido sulfúrico. Al emplear este procedimiento descrito en DRP 134.980 en los polímeros aromáticos reticulados, no se obtiene prácticamente ningún rendimiento.

10. Se ha descubierto ahora que se obtienen resinas sintéticas con propiedades intercambiadores de iones si copolímeros reticulados, que contienen núcleos aromáticos, de compuestos mono- y polivinílicos se condensan, en presencia de agentes de esponjamiento y catalizadores de Friedel-Crafts, con un bis-(dicarboxilimidoalquil)-éter, los productos de reacción obtenidos se saponifican y, en caso dado, se alquilan a continuación.

15. El procedimiento de la presente invención tiene considerables ventajas sobre el empleo de haloalquilimidias; así, 20. por ejemplo, los éteres, contrario a los compuestos de haloalquilo, no son fáciles de saponificar, en la condensación no dan haluros de hidrógeno gaseosos y se evitan así los fenómenos de corrosión implicados por los haluros de hidrógeno.

Además, se ha demostrado que por el procedimiento de 25. la presente invención se obtienen intercambiadores de aniones de mayor capacidad a como se obtienen al emplear las correspondientes N-haloalquilimidias.

También se ha descubierto que la reacción de los copolímeros reticulados, que contienen núcleos aromáticos, de 30. los compuestos mono- y polivinílicos, con bis-(dicarboxilimi-



5. alquil)-éteres, en presencia de agentes de esponjamiento y catalizadores de Friedel-Crafts, se efectúa ventajosamente en presencia de reducidas cantidades de haluro de hidrógeno o de compuestos que durante la reacción liberan haluro de hidrógeno. Se ha demostrado que, de esta manera, se puede aumentar el número de los grupos imidoalquilo introducidos por cada núcleo aromático.

10. Los copolímeros empleados dentro del margen del procedimiento de la presente invención, que contienen núcleos aromáticos, de compuestos de mono- y polivinilo son en si conocidos y se obtienen en forma en si conocida. Tales copolímeros pueden tener estructura de gel, así como también estructura macroporosa. Los copolímeros con estructura macroporosa son asimismo conocidos y se describen, por ejemplo, en DOS  
15. 1.745.717.

20. Entran especialmente en consideración los copolímeros con una proporción preponderante de compuestos de monovinilo aromático, tales como, por ejemplo, estireno, estirenos sustituidos (tales como viniltolueno, vinilanol, etilestireno), vinilnaftalenos, y una parte subordinada de compuestos de polivinilo aromáticos o alifáticos.

25. Como compuestos de polivinilo sean mencionados, como ejemplo: divinilbenceno, divinilpiridina, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, dialilftalato, etilenglicoldiacrilato, etilenglicoldimetacrilato, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, polivinil- o polialiléter de glicol, glicerina y pentaeritrita, divinilcetona, divinilsulfuro, alilacrilato, dialilmaleato, dialilfumarato, dialilsuccinato, dialilcarbonato, dialilmalonato, dialiloxalato, dialiladipato, dialilsebacato, divinilsebacato, dialiltartrato, dialilsilicato,  
30.

5. trialiltricarbalilato, trialilaconitato, trialilcitrato, trialilfosfato, N,N'-metilendiacrilamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, 1,2-di-( -metilmetilensulfonamida)-etileno, trivinilbenceno, trivinilnaftaleno, polivinilantracenos y trivinilciclohexano.

10. La cantidad de la proporción de compuestos de polivinilo, que actúa como agente de reticulación, puede variar entre amplios límites. En los copolímeros con estructura de gel se emplean por lo general cantidades de un 0,5 - 20 % en peso de compuestos de polivinilo, preferentemente un 0,5 a 10%, mientras que en el caso de los copolímeros macroporosos se emplean un 2 a 50% de compuestos de polivinilo, preferentemente un 2 a 20%.

15. Además, se pueden emplear copolímeros vinilaromáticos reticulados para cuya obtención se emplearon aditivos de otros compuestos de vinilo, tales como, por ejemplo, compuestos de metacrilato y acrilato, especialmente acrilonitrilo, etileno, propileno, isobutileno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, vinilpiridina y vinilpiridinas sustituidas, así como vinilquinolinas y vinilpirrolidona.

20. También son adecuados los aditivos de compuestos polietilénicamente insaturados, tales como isopreno, butadieno, cloropreno, piperileno, pentadieno, hexadieno, octadieno, decadieno, hexatrieno, ciclopentadieno, así como sus productos de sustitución, por ejemplo, cloropreno, 2-3-dimetil-butadieno, 2,5-dimetilhexadieno, 2,5-dimetil-octadieno, que por lo general se comportan como si solamente poseyesen un doble enlace.

25. Los aditivos se pueden emplear en cantidades arbitrarias. Para la obtención de resinas sintéticas intercambiadoras de aniones son sin embargo de poco interés los copolímeros que contie-

30.



nen los mencionados aditivos en una cantidad de más de un 10% (referido al peso total de los monómeros), ya que aquí se obtienen resinas sintéticas con una capacidad intercambiadora de iones relativamente reducida.

5. Como bis-(dicarboxilimidoalquil)-éteres se pueden emplear en general, según el procedimiento de la presente invención, los N-alquiléteres de imidas cíclicas de ácidos dicarboxílicos orgánicos. Como ácidos dicarboxílicos que entran en consideración sean mencionados, por ejemplo: ácido ftálico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido maléico y ácido glutárico.
10. Como correspondientes N-alquiléteres sean mencionados, por ejemplo: bis-(succinimidometil)-éter, bis-(ftalimidometil)-éter, bis-(diglicolimidometil)-éter.
15. Los agentes de esponjamiento empleados son en sí conocidos; por ejemplo, entran en consideración los hidrocarburos halogenados. De estos sean mencionados especialmente: cloruro etilénico, cloruro metilénico, tetracloruro de carbono, tetracloroetano simétrico, tricloroetileno, tetracloroetileno, dicloropropano, pentacloroetano, tricloropropanos, tetracloropropanos, tetracloroetileno, así como las mezclas de los mismos entre sí.
20. Como catalizadores entran en consideración todos los compuestos que se resumen bajo la denominación catalizadores de Freidel-Crafts; estos también son conocidos. Preferentemente se emplean como catalizadores aquellos compuestos que se conocen como ácidos de Lewis. Como ejemplos sean mencionados: cloruro de hierro-(III), cloruro de estaño-(IV), cloruro de zinc y bromuro de zinc. Al trabajar con adición de haluro de hidrógeno entran además en consideración aquellos com-
- 25.
- 30.



5. puestos como catalizadores que, bajo los efectos de haluro de hidrógeno, se transforman en los correspondientes haluros. Como ejemplos de estos sean mencionados los compuestos del zinc y del hierro, especialmente el óxido de zinc, el carbonato de zinc y el óxido de hierro-(III).

10. La reacción de los copolímeros con los bis-(dicarboxilimidoalquil)-éteres se efectúa por lo general haciendo reaccionar el copolímero en presencia del agente de esponjamiento y del catalizador de Friedel-Crafts, a temperaturas entre 30° y 180°C, preferentemente a temperaturas entre 40° y 150°, especialmente a la temperatura de ebullición del agente de esponjamiento empleado en cada caso, en caso dado, bajo adición de haluro de hidrógeno, hasta que haya terminado la disociación de agua. Los bis-(dicarboxilimidoalquil)-éteres se emplean aquí en cantidades de 1 a 8 moles, preferentemente de 1,5 a 5 moles por cada 2 moles de núcleos aromáticos existentes en el copolímero. La cantidad del catalizador de Friedel-Crafts empleada asciende por lo general a un 2 a 50% en peso, referido a la cantidad de monómero total, empleándose con preferencia cantidades de un 4 a 20%. La adición del haluro de hidrógeno se puede efectuar introduciendo directamente el haluro de hidrógeno en la mezcla de reacción de copolímero, catalizador de Friedel-Crafts, agente de esponjamiento y bis-(dicarboxilimidoalquil)-éter o bien agregando a la mezcla de reacción compuestos que disocian el haluro de hidrógeno, tal como por ejemplo, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo o tetracloruro de silicio. La adición del haluro de hidrógeno no se efectúa en cantidades equimolares, referidas a la cantidad de bis-(dicarboxilimidoalquil)-éter reaccionado; siempre será algo inferior a la can-

15.

20.

25.

30.

409465

- 7 -



5. tidad quimolarmente necesaria. Esto es el caso, tanto en la adición directa del haluro de hidrógeno, como también en la adición indirecta en forma de compuestos cededores de haluro de hidrógeno. El haluro de hidrógeno se adiciona por lo general en cantidades de 0,1 a 0,75 moles por mol de bis-(dicarboxilimidoalquil)-éter reaccionado, dándose preferencia a cantidades de 0,2 a 0,5 moles.
10. Para la saponificación de los derivados de imidoalquilo formados intermediariamente se emplean los procedimientos conocidos, por ejemplo, la hidrólisis alcalina o ácida, reacción con hidrazina y ulterior hidrólisis ácida, en presencia o bajo ausencia de disolventes o agentes de esponjamiento. Para la saponificación se puede separar del medio de reacción el producto formado intermediariamente, por ejemplo, por succión, lavado con el agente de esponjamiento, para retirar así el catalizador y el N-alquiléter en exceso. Si es necesario se puede secar el producto aislado o lavar con un disolvente orgánico, miscible con agua, tal como metanol, etanol-dioxano, tetrahidrofurano. El producto aislado se puede saponificar a continuación a temperaturas entre 100 y 250°C en un autoclave con un 5 a 40% aproximadamente de solución acuosa o alcohólica de un álcali, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o con una solución acuosa aproximadamente al 5 - 80% de un ácido mineral, tal como por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico. El producto intermediario se puede, por otra parte, hacer reaccionar también con una solución acuosa o alcohólica al 5 - 50% de hidrato de hidrazina a temperaturas de 50 - 100°C. En una forma de ejecución preferente puede contener la solución, mencionada en último lugar, también otros álcalis, especialmente álca-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

lis cáusticos, en cantidades de un 1 a 20%. El producto de reacción se puede aislar, lavar con agua y a continuación calentar con una solución acuosa de ácido mineral (al 5 - 20%) para completar la hidrólisis.

5. Los compuestos aminoalquílicos obtenidos según la presente invención se pueden seguir transformando, además, en forma conocida por alquilación. Para esta finalidad sirven los agentes de alquilación conocidos, tales como, por ejemplo, los cloruros o bromuros de metilo, etilo, propilo, los dialquilsulfatos, los óxidos alquilénicos, las halohidrinas, los compuestos de polihalógeno, las epihalohidrinas, las etileniminas.

10. La tabla dada a continuación muestra los resultados obtenidos con algunos sistemas de catalizador con y sin la adición de haluro de hidrógeno o bien compuestos generadores de haluro de hidrógeno, habiéndose empleado, en cada caso, 50 g de polímero en perlas de estireno reticulado (reticulado con un 2, 4 o bien 6% de divinilbenceno), 400 g de dicloroetano, 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 5 g de catalizador. Aquí se procedió esponjando el polímero en perlas de estireno en dicloroetano y a continuación calentando, bajo adición de bis-(talimidometil)-éter y el catalizador correspondiente, durante 20 horas, hasta hervir, bajo extracción del agua que se forma en la condensación. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron con cloruro de etileno. Después de expulsar el cloruro etilénico con vapor de agua se calentaron las perlas durante 6 horas con 300 cc de agua, 200 g de hidrato de hidrazina y 100 cc de lejía sódica al 45% a 80° - 90°C, a continuación se separó por succión y después se calentó durante 6 horas a 90°C con 500 cc de ácido clorhídrico al 15%. Después de lavar la hidrazida ftálica
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



formada con lejía sódica diluida, la resina intercambiadora de aniones se lavó hasta neutralidad en el tubo de filtración.

Bajo I se indica el número de los grupos imidoalquilo introducidos por cada núcleo aromático, sin la adición de haluro de hidrógeno, mientras que bajo II se indica el número de grupos imidoalquilo introducidos por cada núcleo aromático al adicionar haluro de hidrógeno.

T A B L A

10.	Grado de reticulación del poliestireno (% DVB)	Catalizador	Grupos imidoalquílicos por núcleo aromático		Cloruro de hidrógeno g clase
			I	II	
	2	FeCl <sub>3</sub>	2,01	2,25	3 HCl
	2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,15	3 HCl
15.	2	ZnO	-	1,98	3 HCl
	2	SnCl <sub>4</sub>	0,97	1,65	3 HCl
	4	FeCl <sub>3</sub>	1,43	1,74	3 HCl
	6	FeCl <sub>3</sub>	0,8	1,15	5 SOCl <sub>2</sub>
	6 macroporoso	SnCl <sub>4</sub>	0,45	0,75	4 HCl

20.

Ejemplo 1

100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2 % de divinilbenceno, se esponjaron en 600 cc de cloruro etilénico. Después de agregar 170 g de di-ftalimidometiléter y 10 g de cloruro de hierro-(III) se calentó al reflujo, expulsándose así el agua que se formó en la condensación. Después de 10 horas bajo reflujo se habían expulsado 10 cc de agua. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron dos veces con cloruro de etileno. Después de expulsar el cloruro de etileno con

25.

30.



- vapor de agua se calentaron las perlas a 80 - 90°C durante 6 horas con 300 cc de agua, 200 g de hidrato de hidrazina y 100 cc de lejía sódica al 45%, a continuación se separaron por succión y después se calentaron durante 6 horas a 90°C con
5. 500 cc de ácido clorhídrico al 15%. Después de lavar la hidrazida ftálica formada con lejía sódica y a continuación con agua, se obtuvieron 400 cc de un intercambiador de aniones que con relación a HCl n/10 tenía una capacidad ligadora de ácido de 2,5 Val/l.
10. Ejemplo 2
- 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 4 % de divinilbenceno, se esponjaron en 500 cc de cloruro de etileno y después de agregar 170 g de di-ftalimidometiléter y 10 g de cloruro de hierro-(III), se siguió tratando como se ha descrito en el ejemplo 1.
15. Se obtuvieron 350 cc de un intercambiador de aniones que, con relación a HCl n/10 tenía una capacidad ligadora de ácido de 2,8 Val/l.
- Ejemplo 3
20. Al tratar 100 g de polímero en perlas de estireno, reticulado con un 6 % de divinilbenceno, como se ha descrito en el ejemplo 2, se formaron 320 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,0 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.
25. Ejemplo 4
- 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2 % de divinilbenceno, se esponjaron en 600 cc de cloruro de etileno. Después de agregar 170 g de di-ftalimidometiléter y 40 g de cloruro de estaño-(IV), se siguió procediendo como en el ejemplo 1. Se obtuvieron 400 cc de un in-
- 30.



tercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,4 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 5

5. Se procedió como en el ejemplo 4, pero en lugar de cloruro de estaño-(IV) se emplearon 50 g de ácido sulfúrico al 98% formándose 370 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 1,8 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10. Al emplear ácido toluenosulfónico, en lugar del ácido sulfúrico, se obtuvo un intercambiador de aniones (250 cc) con una capacidad ligadora de ácido de 1,6 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 6

15. 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2 % de divinilbenceno, se esponjaron en 600 cc de cloruro de etileno y después de agregar 340 g de di-ftalimido-metiléter y 20 g de cloruro de hierro-(III), se calentó durante 10 horas bajo reflujo expulsándose el agua que se forma - se separaron 19 cc de agua. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron con
20. cloruro de etileno. Después de expulsar el cloruro de etileno con vapor de agua se calentaron las perlas con 500 cc de agua, 200 g de hidrato de hidrazina y 200 cc de lejía sódica al 45% durante 8 horas a 80-90°C, a continuación se separó por succión y con 600 cc de ácido clorhídrico al 15% se calentó durante 8
25. horas a 90°C. Después de extraer por lavado la hidrazida ftálica precipitada con lejía sódica diluida y a continuación con agua, se obtuvieron 600 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,2 Val/l.

Ejemplo 7

30. 100 g de un polímero en perlas de estireno macropo-



- roso, reticulado con un 6 % de divinilbenceno (obtenido por polimerización en perlas de estireno-divinilbenceno en presencia de un 70% de isodecano, referido al contenido de monómeros), se esponjaron en 500 cc de cloruro etilénico y después de agregar 170 g de di-ftalimidometil-éter y 10 g de cloruro de hierro-(III), se siguió tratando como en el ejemplo 1. Se obtuvieron así 490 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,0 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.
- 5.
10. Ejemplo 8
- 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2 % de divinilbenceno, se esponjaron en 1200 g de 1,2-dicloropropano y después de agregar 480 g de di-ftalimidometil-éter y 20 g de cloruro de hierro-(III), se calentó durante 18 horas bajo reflujo separándose así 19 cc de agua. La ulterior elaboración como en el ejemplo 6 suministró 680 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,3 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.
- 15.
- Ejemplo 9
20. 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 12% de divinilbenceno, se esponjaron en 800 g de 1,2-dicloropropano y después de agregar 150 g de di-ftalimidometiléter y 10 g de cloruro de hierro-(III), se calentó durante 20 horas bajo reflujo expulsándose así 8 cc de agua. El producto de reacción se lavó dos veces con 1,2-dicloropropano, después se agitó con agua de amoníaco al 10% y el dicloropropano se retiró por destilación de vapor de agua. Se calentó el producto de reacción con lejía sódica al 30% en el autoclave durante 16 horas a 160°C y a continuación se lavó en el filtro con agua hasta la reacción neutra. Los 240 cc de intercambiador
- 25.
- 30.



de aniones así obtenidos tenían una capacidad ligadora de ácido de 2,3 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 10

5. Al tratar 100 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 18% de divinilbenceno como se ha descrito en el ejemplo 9, se obtuvieron 200 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 0,9 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 11

10. 500 g de un polímero en perlas de estireno, macroporoso, reticulado con un 10% de divinilbenceno (obtenido por polimerización en perlas de estireno-divinilbenceno en presencia de un 90% (referido al peso de los monómeros de bencina de ensayo) se esponjaron en 2.600 cc de cloruro de etileno y después de agregar 700 g de di-ftalimidometiléter y 50 g de cloruro de hierro-(III), se calentó durante 12 horas bajo reflujo expulsándose así 33 cc de agua. El producto de reacción se lavó dos veces con cloruro de etileno, después se agitó con agua de amoniaco al 10% y el cloruro etilénico se expulsó por
15. destilación de vapor de agua. La ulterior elaboración, análogo al ejemplo 2, dió 1.500 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,5 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.
- 20.

Ejemplo 12

25. 100 g de un polímero en perlas de etilestireno-estireno, macroporoso, reticulado con un 50% de divinilbenceno (obtenido por polimerización en perlas de etilestireno-estireno-divinilbenceno en presencia de un 100% (referido al peso de los monómeros de isododecano) se esponjaron en 500 cc de cloruro de metileno y después de agregar 50 g de di-ftalimidome-
- 30.



409465

5. tiléter y 10 g de cloruro de estaño-(IV), se calentó durante 24 horas bajo reflujo. Después de lavar con cloruro metilénico se expulsó el cloruro metilénico con vapor de agua y el producto de reacción se saponificó con hidrato de hidrazina y lejía sódica en forma análoga al ejemplo 1. Los 400 cc de intercambiador de aniones formados tenían una capacidad ligadora de ácido de 0,35 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 13

10. 100 g de un polímero en perlas de estireno, macroporoso que se había reticulado con un 2 % de divinilbenceno (obtenido por polimerización en perlas de una mezcla de estireno-divinilbenceno en el que se había disuelto poliestireno lineal de peso molecular 180.000 en una cantidad de un 20% de la mezcla de monómeros y que después de la polimerización se extra-  
 15. jo con tetrahidrofurano), se esponjaron en 500 cc de dicloroetano. Se agregaron 170 g de di-ftalimidometiléter y 10 g de cloruro de hierro-(III) y la mezcla se calentó durante 12 horas bajo reflujo expulsándose así 8 cc de agua. A continuación se lavó el producto de reacción con dicloroetano, se agitó con  
 20. agua de amoniacó al 10% y por destilación de vapor de agua se liberó del dicloroetano. Después de saponificar el producto de reacción por calentamiento durante 16 horas en lejía sódica al 25% a 160°C, se obtuvieron 380 cc de un intercambia-  
 25. dor de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,4 Val/l con relación a ácido clorhídrico n/10.

Ejemplo 14

30. 50 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2 % de divinilbenceno, se esponjaron en 400 cc de dicloroetano. Después de agregar 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 5 g de cloruro de hierro-(III), se calentó al reflujo

409465

- 15 -



introduciéndose en 3 porciones en la mezcla de reacción, en el plazo de 6 horas, 3 g de cloruro de hidrógeno. Simultáneamente se retiró el agua que se forma durante la condensación. En el plazo de 10 horas se extrajeron 19 cc de agua.

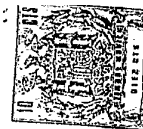
5. Después de enfriar se separó el líquido de reacción por succión, las perlas se lavaron 2 veces con cloruro de etileno. Después de expulsar el cloruro de etileno con vapor de agua se calentaron las perlas durante 6 horas con 300 cc de agua, 200 g de hidrato de hidrazina y 100 cc de lejía sódica
10. al 45% a 80° - 90°C, a continuación se separó por succión y después se calentó con 500 cc de ácido clorhídrico al 15% durante 6 horas a 90°C. Después de extraer por lavado con lejía sódica diluida y agua la hidrazida ftálica formada, se obtuvieron 340 cc de un intercambiador de aniones que con relación a ácido clorhídrico n/10 tenía una capacidad de ligación de ácido de 3,2 Val/1.
- 15.

Ejemplo 15

20. Se procedió como en el ejemplo 14, pero sin la introducción del cloruro de hidrógeno. Se obtuvieron 300 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido con relación a HCl n/10 de 3,2 Val/1.

Ejemplo 16

25. 50 g de polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2% de divinilbenceno, se esponjaron en 400 cc de diclorometano. Después de agregar 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 5 g de óxido de hierro-(III), se calentó al reflujo introduciéndose, en el plazo de 10 horas, 7 g de cloruro de hidrógeno. El agua que se formó durante la condensación se extrajo. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron dos veces con cloruro de etileno.
- 30.



La ulterior elaboración se efectuó como en el ejemplo 1. Se obtuvieron así 320 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,2 Val/l con relación a HCl n/10.

5. Al emplear óxido de hierro-(III) como catalizador, sin la introducción de cloruro de hidrógeno no se obtiene rendimiento alguno.

Ejemplo 17

10. Se procedió como en el ejemplo 14 con la diferencia de emplearse 6 g de óxido de zinc en lugar de cloruro de hierro-(III) como catalizador. La cantidad del cloruro de hidrógeno insertado ascendió a 8 g. Se obtuvieron así 325 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,9 Val/l con relación a HCl n/10. Al efectuar el ensayo sin cloruro de hidrógeno no hubo ninguna reacción.

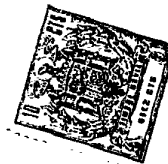
15.

Ejemplo 18

20. 50 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 2% de divinilbenceno, se esponjaron en 400 cc de cloruro de etileno. Después de agregar 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 5 g de cloruro de estaño-(IV) se calentó al reflujo introduciéndose, en el plazo de 6 horas, 3 g de cloruro de hidrógeno en la mezcla de reacción. El agua formada durante la condensación se retiró. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción, las perlas se lavaron dos veces con cloruro etilénico. La elaboración del producto de reacción se efectuó como en el ejemplo 14. Se obtuvieron así 270 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,9 Val/l con relación a HCl n/10. Efectuando este ensayo sin la introducción de cloruro de hidrógeno no se obtuvieron 195 cc de un intercambiador de aniones con

25.

30.



una capacidad ligadora de ácido de 2,3 Val/l.

Ejemplo 19

5. Al reaccionar 50 g de un polímero en perlas de estireno, reticulado con un 4% de divinilbenceno, en 400 cc de dicloroetano con 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 5 g de cloruro de hierro-(III) según el método de trabajo del ejemplo 14, se obtuvieron 230 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,5 Val/l con relación a HCl n/10. Efectuando la condensación sin la introducción de
10. cloruro de hidrógeno, se obtuvieron 190 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 3,55 Val/l.

Ejemplo 20

15. 100 g de un polímero en perlas de estireno macroporoso, reticulado con un 6% de divinilbenceno, que se había obtenido en forma conocida por polimerización en perlas de estireno y divinilbenceno, en presencia de un 70% de isododecano, referido al peso de los monómeros, se esponjaron en
20. 400 cc de cloruro de etileno y después de agregar 200 g de bis-(ftalimidometil)-éter y 15 g de cloruro de estaño-(IV) se hirvió bajo reflujo. En el plazo de 6 horas se gotearon a una velocidad igualada 5 g de cloruro de tionilo, disueltos en 50 g de dicloroetano y se extrajo el agua formada durante
25. la condensación. El producto de reacción se calentó a continuación con lejía sódica al 25% durante 16 horas en el autoclave y 165°C y después de enfriar se lavó hasta neutralidad con agua. Se obtuvieron así 330 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 1,42 Val/l con relación a HCl n/10.

30. Al realizar el ensayo sin el goteado de cloruro de



tionilo se obtuvieron 320 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad ligadora de ácido de 1,3 Val/l con relación a HCl n/10.

Ejemplo 21

5. 25 g de un polímero de estireno macroporoso, reticulado con un 5% de divinilbenceno, que se había obtenido en forma conocida por polimerización en perlas de estireno y divinilbenceno, en presencia de un 63% de isododecano, referido al peso de los monómeros, se esponjaron en 500 cc de dicloroetano.
10. Después de agregar 30 g de bis-(succinimidometil)-éter y 5 g de cloruro de hierro-(III), se calentó en total durante 24 horas bajo reflujo introduciéndose, a través de un periodo de tiempo de 12 horas, en total 1,2 g de cloruro de hidrógeno en varias porciones pequeñas en la mezcla de reacción. El agua
15. formada durante la reacción se retiró. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron con dicloroetano. Después de expulsar el dicloroetano se calentó el producto de reacción en 200 cc de ácido clorhídrico al 20% durante 8 horas a 180°C y a continuación se lavó
20. con 500 cc de agua, 300 cc de lejía sódica al 5% y nuevamente hasta neutralidad con 230 cc de agua. Se obtuvieron 67 cc de un intercambiador de aniones que tenía una capacidad ligadora de ácido de 2,1 Val/l con relación a HCl n/10.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
30. invento corresponde a dos Solicitudes de Patentes, presenta-



- das en Alemania, con fechas 11 de Diciembre de 1.971 y 1 de Abril de 1.972, bajo los números P 21 61 628.4 y P 22 15 956.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
5. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS SINTETICAS CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE ANIONES; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones, caracterizado porque copolímeros reticulados, que contienen núcleos aromáticos, de compuestos mono- y polivinílicos, se condensan en presencia de agentes de esponjamiento y catalizadores de
15. Friedel-Crafts, con un bis-(dicarboxilimidoalquil)-éter, los productos de reacción obtenidos se saponifican y, en caso dado, se alquilan a continuación.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de reducidas cantidades de haluro de hidrógeno.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque durante la condensación se introducen reducidas cantidades de haluro de hidrógeno gaseoso en la mezcla de reacción.
25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de compuestos disociadores de haluro de hidrógeno.
30. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplean copolímeros de estireno y divinilbenceno.

409465

- 20 -



5. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque se emplea bis-(ftalimidometil)-éter.
- 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque se emplea bis-(succinimidometil)-éter.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque se emplea bis-(diglicolimidometil)-éter.
- 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 8, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de ácidos de Lewis.
10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 - 8, caracterizado porque como catalizador se emplean compuestos que, bajo los efectos de haluro de hidrógeno, se transforman en los haluros correspondientes.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 - 8, caracterizado porque como catalizador se emplea óxido de hierro-(III).
- 12.- Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
20. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAYO 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBS Y BODET  
p. p. Firmados L. Goeta Firmados