



1215

412237

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,
Pensilvania 19105, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RE-
SINA DE INTERCAMBIO IONICO"

=====

Inventores: Jong Jai Whang y Mark Jerome Dales
Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,
nº 232.272 de fecha 6 Marzo 1972.

412237



Int. Cl.: C08G // B01J

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la producción de polímeros de condensación de polietilenimina y uno o más dihaloalcanos. Los polímeros producidos según la invención son útiles como resinas de intercambio aniónico. - - - - -

5.

Se han descrito en el arte anterior ciertos polímeros de condensación de la polietilenimina. Sin embargo, muchas de estas resinas, preparadas calentando una mezcla de polietilenimina y un dihaloalcano, tienden a desarrollar una necesidad muy alta de enjuague, cuando se usan en la purificación del agua. Se han descubierto ahora polímeros de condensación de polietilenimina y dihaloalcanos, que tienen una capacidad alta de intercambio aniónico, en los cuales esta tendencia es menos notoria. - - - - -

10.

De acuerdo con la invención, se provee un procedimiento para la producción de resinas de intercambio aniónico que comprende (a) condensar por lo menos una polietilenimina con por lo menos un dihaloalcano y entonces (b) hacer reaccionar el producto de (a) con agente de alquilación, preferiblemente un agente metilante, para convertir grupos amino terciarios del producto resinoso de (a) en grupos amino terciarios o cuaternarios. La polietilenimida usada en la

15.

20.



412237

preparación de las resinas según la invención, pueden tener cualquiera de los pesos moleculares en una amplia escala y casi cualquier polietilenimina convenientemente o equivalente disponible será adecuada. Como se usa en la presente descripción y reivindicaciones, el término "polietilenimina" incluye los polímeros que tengan la estructura polietilenimina obtenida por medios indirectos, tal como polímeros de condensación de polietileno-poliaminas. Generalmente, la polietilenimina más útil tendrá un peso molecular promedio de 300 a 60.000, y preferiblemente de 600 a 5000. - - - - -

Puede usarse una amplia variedad de dihaloalcanos en el procedimiento de la invención. Entre los dihaloalcanos más útiles están los (C₁-C₆)dihaloalcanos, tales como el 1,2-dicloroetano(etilen-dicloruro), el 1,2-dicloropropano, el 1,3-dicloropropano, el 1,2-diclorobutano, el 1,3-diclorobutano, el 1,4-diclorobutano, el 1-4-diclorobuteno, el 1,6-diclorohexano y los bromuros y yoduros correspondientes. Se incluyen también entre los dihaloalcanos más útiles los dihaloaralcanos, tales como el bis(clorometil)benceno. Pueden usarse también mezclas de dihaloalcanos. Un dihaloalcano preferido es el dicloruro de etileno. - - - - -

La relación de polietilenimina a dihaloalcano puede variarse en una gama amplia, dependiendo del grado de enlazamiento transversal que se desee en la resina. Un aumento en la relación de dihaloalcano a polietilenimina proporcionará usualmente un aumento en el grado de enlazamiento trans

412237



versal. Generalmente, cerca de 0,1 a cerca de 0,6 moles, y preferiblemente cerca de 0,15 a cerca de 0,45 moles de dihaloalcano por unidad equivalente de etilenimina en la polietilenimina pueden usarse para preparar los polímeros según la invención. - - - - -

5.

Cualquiera de los procesos de polimerización por condensación convencionales conocidos en el arte, pueden usarse en el procedimiento de la invención. Generalmente, la polietilenimina puede disolverse en agua y se añade al dihaloalcano y a un agente de suspensión disueltos en un solvente apropiado, tal como hidrocarburo o hidrocarburo clorado, que sea inerte a la reacción de condensación. La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 70 a 140°C, y preferiblemente de 85 a 125°C. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica o a presiones superatmosféricas de hasta generalmente 2 ó 3 atmósferas. Bajo algunas condiciones, el llevar a cabo la reacción a presiones superatmosféricas, incrementará ventajosamente la incorporación del dihaloalcano y disminuirá el número de grupos amino secundarios, en la resina precursora. - - - - -

10.

15.

20.

Aunque la reacción de condensación puede llevarse a cabo sin el uso de un catalizador, una base orgánica o inorgánica tal como hidróxido de sodio, carbonato sódico, hidróxido de calcio, acetato de sodio o fosfato sódico, puede facilitar la reacción. Cuando se usa un catalizador, generalmente cerca de 0,125 a cerca de 1,0 moles por unidad

25.



412237

equivalente de etilenimina es lo más eficiente, aunque puede usarse cualquier cantidad que dé la acción catalítica deseada. En un proceso preferido para preparar las resinas según la invención, se practica la adición retardada del catalizador. - - - - -

5.

Después de la condensación de la polietilenimina y el dihaloalcano, la resina formada se trata con un agente alquilante, preferiblemente un agente metilante, para convertir grupos amino no terciarios de la resina precursora a grupos amino que sean terciarios o cuaternarios. Preferentemente, se convierten, en esta etapa, todos o casi todos los grupos no terciarios. Pueden emplearse convenientemente dos tipos de reacción de alquilación: la alquilación exhaustiva y la alquilación reductiva. - - - - -

10.

15.

La reacción de alquilación reductiva que se prefiere es la reacción de Leuckart, en la cual los grupos amino no terciarios se hacen reaccionar con el formaldehído y el ácido fórmico para formar el correspondiente grupo N-metilamino terciario. Aunque la reacción puede llevarse a cabo sobre la resina precursora aislada en sí misma, se efectúa generalmente sobre la resina precursora en la forma parcialmente clorada de la cual se han eliminado los solventes orgánicos sin aislamiento previo. La reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de cerca de 25° a cerca de 100°C, preferiblemente a cerca de 55 a cerca de 90°C. - - -

20.

25.

Los procesos para llevar a cabo este tipo de reacción son, en general, bien conocidos en el arte. En un pro-

412237

21



- ceso útil según la invención, se añade formaldehído a una lechada acuosa de la resina precursora y, después de dejar un período de tiempo suficiente para la formación del intermedio formilo, generalmente cerca de $\frac{1}{2}$ a 2 horas, se añade
5. ácido fórmico a la mezcla de reacción. Para que los grupos amino no terciarios en la resina precursora sean metilados en forma substancialmente completa serán necesarios generalmente al menos cerca de 2 moles de formaldehído y ácido fórmico por cada equivalente de amina secundaria en la resina precursora.
10. Puede usarse también cualquier otra reacción de alquilación reductiva para convertir los grupos amino no terciarios en grupos amino terciarios, si no interfiere significativamente las propiedades de intercambio aniónico de la resina precursora. - - - - -
15. Varias técnicas exhaustivas de alquilación, en general, bien conocidas en el arte, pueden usarse en el procedimiento de la invención para convertir los grupos amino no terciarios de la resina precursora en grupos amino terciarios y cuaternarios. Una técnica preferida es la reacción
20. de la resina precursora con un agente alquilante exhaustivo. Agentes alquilantes apropiados incluyen los haluros de alquilo, tales como cloruro de metilo, de etilo o propilo, bromuros y yoduros, alquilsulfatos, tales como sulfato, óxidos de alquilenos tales como óxido de etileno, epíclorhidrina
25. o similares. En un procedimiento útil, el agente alquilante o de alquilación se añade a una suspensión acuosa de la resina precursora a una temperatura de cerca de 20 a cerca de

412237



125°C, opcionalmente en presencia de un catalizador básico tal como hidróxido de potasio o sodio, carbonato de sodio, magnesio u óxido de calcio, o una amina orgánica, tal como piridina. Un exceso molar apropiado del agente alquilante

- 5. se usa para asegurar la conversión de todos los grupos amina a grupos terciarios o cuaternarios. Otros procedimientos para llevar a cabo las reacciones de alquilación exhaustiva son bien conocidos en el arte. - - - - -

Algunas resinas obtenidas según la invención son útiles como resinas de intercambio aniónico de base débil y tienen buenas características de capacidad y/o estabilidad. Pueden utilizarse particularmente de forma adecuada para eliminar ácidos fuertes de varios sistemas acuosos. Las resinas formadas por alquilación exhaustiva de la resina precursora contendrán tanto grupos amino terciarios como cuaternarios y poseerán así tanto capacidad de intercambio aniónico de base débil como de base fuerte. - - - - -

10.

15.

Se describirán ahora, en los siguientes ejemplos, que se dan sólo para ilustrar la invención, métodos preferidos de realizar el procedimiento de la invención. - - - - -

20.

Ejemplos 1 a 5

Preparación de la Resina del Estadio (a)

Ejemplo 1) En un matraz de 5 litros de capacidad, de 3 cuellos, equipado con un condensador, termómetro y agitador del tipo de paletas, se cargan 2067 gramos de clorobenceno, 623 gramos de dicloruro de etileno y 15 ml de agen-

25.

412237

2100



- te de suspensión (solución al 7% en clorobenceno del diéster del ácido polibutenilsuccínico y N-(2-hidroxietil)-2-morfoli nona). Se añade al matraz una solución de 533,2 gramos de polietilenimina que tenga un peso molecular promedio de 1800
5. (PEI-18, comercialmente disponible de la Dow Chemical Co), en 990,2 gramos de agua desionizada. La mezcla de reacción se calienta con agitación, hasta 89°C, durante un período de dos horas, y se mantiene a esta temperatura durante cerca de 20 horas. Después de calentar la mezcla de reacción a
10. cerca de 92-94°C, durante una hora, se agota el clorobenceno y el dicloruro de etileno sin reaccionar, mientras se añade agua al matraz para mantener un volumen aproximadamente cons tante. Después de que se ha eliminado el solvente y el mate- rial inicial sin reaccionar, se añaden 30 gramos de agente
15. gelificante (Attagel 50), se enfría la mezcla de reacción a cerca de 50°C, se añaden 400 gramos de solución de hidróxido de sodio al 50% y se mantiene la mezcla de reacción a cerca de 50°C, durante una hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lava de nuevo y se rege- nera para producir 2510 gramos (seco) de resina con 24,0%
20. de sólidos, en la forma de base libre. - - - - -

- Ejemplo 2) A una mezcla de 250 ml de o-dicloroben ceno, 100 gramos de 1,6-dibromohexano y 0,75 ml de agente de suspensión en un matraz de 1 litro, se añaden 50 gramos
25. de polietilenimina (peso molecular promedio 1800) en 50 gra- mos de agua desionizada. Siguiendo el procedimiento del Ejem plo 1, con calentamiento durante la noche a cerca de 85-95°C, los rendimientos de la reacción son de 360 gramos (húmedo)

412237



de resina después de lavar nuevamente y regenerar. - - - - -

- Ejemplo 3) En un reactor a presión, de acero inoxidable, de 5 litros, equipado con un termómetro, control de temperatura, manto de calefacción, embudo de adición y agitador de acero inoxidable del tipo de paletas, se cargan 550 gramos de dicloruro de etileno, 1500 gramos de clorobenceno y 22 ml de agente de suspensión. Durante un período de cerca de una hora se añaden con agitación 718 gramos de polietilenimina acuosa al 60%, que tenga un peso molecular promedio de 600 (PEI-6, disponible comercialmente en la Dow Chemical Co.), mientras se mantiene la temperatura a cerca de 25°C. La mezcla de reacción se calienta a cerca de 85°C, durante un período de dos horas, y se deja en reposo a 85°C durante otras 4 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a cerca de 70°C, se añaden 615 gramos de suspensión de hidróxido de calcio acuoso al 30%. El reactor se cierra y calienta a cerca de 120°C, a una presión de cerca de 40 a 45 libras/pulgada² (2,8 a 3,2 Kg/cm²) durante 14 horas. Las mezclas de reacción se enfrían a 90°C y el solvente y el material de partida sin reaccionar se separan por agotamiento y se reemplazan con agua. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lava de nuevo y regenera para dar la resina húmeda en la forma de base libre. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Ejemplo 4) En un equipo de reacción a presión, de acero inoxidable, de 5 litros de capacidad, como en el Ejemplo 3, se cargan 550 gramos de dicloruro de etileno, 1500 gramos de clorobenceno, y 33 ml de agente de suspen-
- 25.

412237



5. sión. En el embudo de adición, se colocan 430 gramos de polietilenimina que tenga un peso molecular promedio de 1800 (PEI-18, comercialmente disponible en la Dow Chemical Co.) y 287 gramos de agua desionizada, y se ajusta la temperatura a cerca de 30-40°C. La solución acuosa de polietilenimina se añade entonces gradualmente al reactor durante un período de cerca de 1 hora, mientras se mantiene la temperatura en el reactor a cerca de 35°C. Se aumenta en el reactor la temperatura gradualmente a cerca de 85°C, y se deja en reposo a cerca de 85°C durante otras 5 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a cerca de 70°C, se añade a la misma 185 gramos de hidróxido de calcio y 20 gramos de hidróxido de sodio acuoso al 50% en 700 gramos de agua desionizada. La mezcla de reacción se calienta a cerca de 120°C, durante un período de 1 hora, y se mantiene a 120°C durante 5 horas. Cuando la mezcla de reacción se ha enfriado a 40°C, se transfiere a un matraz de vidrio de 3 cuellos, de 5 litros de capacidad, y se destila azeotrópicamente el clorobenceno y el etilendicloruro sin reaccionar, de la mezcla, en una escala de temperaturas de cerca de 85° a 120°C. Durante la destilación, se añade agua al matraz para mantener un volumen aproximadamente constante en el matraz. Después de completarse la destilación, se añaden 25 gramos de agente gelificante (Attagel 50). El lavado posterior y la regeneración de la mezcla de reacción, con solución de hidróxido de sodio al 5%, da la resina húmeda en su forma de base libre. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 5) Siguiendo los procedimientos de los Ejemplos 1 a 4, se prepararon resinas de intercambio aniónico



412237 1 2 1/2

usando polietileniminas que tenían pesos moleculares prome-
dios de 1200, 4000, 5000 y 60000 y usando como dihaloalcanos
1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobuteno-2, una mezcla de di-
cloruro de etileno 1,4-diclorobutano y 1,2-dicloropropano. -

5. Ejemplo 6

Metilación reductiva de la Resina del Estadio (a)

Este ejemplo muestra una técnica apropiada para
llevar a cabo la alquilación reductiva de la resina de
polietilenimina-dihaloalcano del estadio (a). - - - - -

- 10. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se pre-
paró la resina del estadio (a). Después de haberse añadido
el agente gelificante, se ajustó la temperatura de la mezcla
de reacción a cerca de 25°C y se añadieron a la misma 610
gramos de formaldehído al 27%. Se dejó equilibrar la mezcla
- 15. de reacción a cerca de 25°C, durante cerca de una hora, y
se añadieron entonces 430 gramos de ácido fórmico al 90%,
lentamente, durante un período de 1/2 hora. Se calentó el
matraz a 55°C durante un período de 1 hora y, después de
dejarse en reposo durante 1 hora a 55°C, se calentó a 75°C,
- 20. se mantuvo así durante 3 horas, se calentó a 90°C y se man-
tuvo así durante cerca de 2 1/2 horas. Después de enfriar
a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se cargó a
una torre de lavado posterior, en donde se lavó de nuevo y
se regeneró. - - - - -

- 25. La reacción produce una resina de intercambio ió-
nico de base débil, estable (34,9% de sólidos) que tiene
una capacidad de intercambio aniónico total de 12,5 m.equiv/

412237

L 2 K44



gramo. - - - - -

Ejemplo 7

Metilación exhaustiva de la Resina del Estadio (a)

5. Este ejemplo muestra un procedimiento apropiado para llevar a cabo la alquilación exhaustiva de la resina de polietilenimina-dihaloalcano del estadio (a). - - - - -

10. Se cargan en un reactor de presión, de acero inoxidable a 25⁰⁰, de 5 litros de capacidad, 1⁰⁰ gramos de resina precursora (33,9% de sólidos, preparados como en el Ejemplo 4), 500 gramos de agua desionizada y 40 gramos de carbonato de sodio. Se somete a presión el reactor entonces, hasta 50 libras/pulgada² (3,51 kg/cm²), con una cantidad molar en exceso de cloruro de metilo. Después de haberse mantenido a cerca de 25⁰⁰ durante 2⁰ horas, se elimina el cloruro de metilo sin reaccionar y la mezcla de reacción se lava y regenera para producir 114 gramos (húmedo) de resina con un 54,5% de sólidos en forma de base libre, que tiene un 87,5% de cuaternización basado sobre el aumento en peso. Esta resina muestra capacidad de intercambio aniónico tanto de base fuerte como de base débil. - - -

20. Cuando se usa bromuro de metilo, sulfato de metilo, cloruro de etilo y óxido de etileno como agentes de alquilación, se obtienen resinas similares de intercambio aniónico exhaustivamente alquiladas. - - - - -



412237

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

5. 1.- Procedimiento para la producción de resina de intercambio iónico, caracterizado porque comprende (a) condensar por lo menos una polietilenimina con por lo menos un dihaloalcano y entonces (b) hacer reaccionar el producto resinoso de (a) con agente de alquilación para convertir grupos amino no terciarios del producto resinoso de (a) en grupos amino terciarios o cuaternarios. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polietilenimina tiene un peso molecular promedio de 300 a 60000. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la polietilenimina tiene un peso molecular promedio de 600 a 5000. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque (b) se lleva a cabo a una temperatura de 25 a 100°C. - - - - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el dihaloalcano comprende (C₁-C₆)dicloroalcano o (C₁-C₆)dibromoalcano. - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

Re

412237



dicaciones 1 a 5, caracterizado porque el dihaloalcano comprende etilendicloruro. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de alquilación es formaldehído y ácido fórmico. - - - - -

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el agente de alquilación es un haluro de alquilo. - - - - -

10. 9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINA DE INTERCAMBIO IONICO". - - - - -

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

MADRID, 2 ... 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. Inven

ps