

536747
PATENTE DE INVENCION

=====
Le A 15 661-Sp.
=====

Int. Cl.:

C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE RESINAS SINTETICAS
INSOLUBLES EN AGUA CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE
ANIONES.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT., entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====

La invención se refiere a un nuevo procedi-
miento para la producción de resinas sintéticas reticuladas inso

1 lubles en agua de propiedades de intercambiadores de aniones,
por introducción de grupos aminoalquilo en polímeros orgánicos
reticulados que contienen núcleos aromáticos y son insolubles en
agua, cuyo procedimiento se caracteriza porque polímeros orgá-
5 nicos reticulados conteniendo núcleos aromáticos e insolubles en
agua, se hacen reaccionar con ésteres de N-hidroxiálquilamidas
o N-hidroxiálquilimidias en presencia de agentes de hinchamiento
para el polímero y de catalizadores ácidos, y los productos de
reacción acilamidoalquilados subsiguientemente se saponifican
10 en forma en si conocida,

 En cuanto a los ésteres a emplear según la
invención, se trata sobre todo de los ésteres de las N-hidroxi-
álquilamidas y N-hidroxiálquilimidias con ácidos mono-o dicar-
boxílicos alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, tales
15 como los ácidos fórmico, butírico, valeriano, succínico, ma-
léico, benzóico y ftálico, o preferiblemente de ácidos alcanocar-
boxílicos de 2 a 3 átomos de carbono, tales como ácido acético y
ácido propiónico, o de ácidos inorgánicos conteniendo oxígeno, ta-
les como ácido sulfúrico y ácido fosfórico o sus ésteres ácidos.

20 Como N-hidroxiálquilamidas y N-hidroxiálquil-
imidias, además de las N-hidroxietylamidias y de las N-hidroxietyl-
imidias, entran en consideración sobre todo las N-hidroxietylami-
das y precisamente de ácidos alcanocarboxílicos de 1 a 5 átomos de

1 carbono, tales como los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, valeriano, y las hidroximetilimidaz, y es decir, de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados o insaturados de 4 a 6 átomos de carbono, tales como los ácidos succínico, glutárico, adipico, diglicólico y maléico, o de ácidos O-dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido ftálico.

En cuanto a los polímeros orgánicos reticulados conteniendo núcleos aromáticos e insolubles en agua, se trata preferiblemente de compuestos vinilaromáticos, tales como los obtenidos en la copolimerización de compuestos mono- y polivinílicos. Tales copolimerizados son en sí conocidos y son obtenidos en forma en sí conocida. Los copolimerizados, pueden ser microporosos, vale decir, tener la estructura de gel, o también macroporosos.

15 Son preferidos tales copolimerizados que están sintetizados a partir de una porción predominante de compuestos monovinílicos aromáticos y de una menor porción de compuestos polivinílicos aromáticos o alifáticos. La cantidad de la porción de compuestos polivinílicos que actúa como agente reticulante, puede variar dentro de límites amplios. En el caso de copolimerizados de una estructura de gel, por lo general, se aplican cantidades de 0,5 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso de compuestos polivinílicos, mientras que en el caso de copolimerizados macroporosos se aplican cantidades de 2 a 50%, preferiblemente de 2 a 20% de compuestos polivinílicos.

1 como vinilquinolinas y vinilpirrolidona. Además son apropiadas
adiciones de compuestos polietilénicamente insaturados, tales como
isopreno, butadieno, cloropreno, piperileno, pentadieno, hexa-
5 dieno, octadieno, decadieno, hexatrieno, ciclopentadieno, así como
sus productos de sustitución, por ejemplo, cloropreno, 2, 3-
dimetil-butadieno, 2, 5-dimetil-hexadieno, 2, 5-dimetil-octa-
dieno, que generalmente se comportan como si tuvieran una liga-
dura solamente. Las adiciones pueden ser empleadas en cualquier
cantidad. Sin embargo, para la producción de resinas sintéticas
10 intercambiadoras, son de poco interés copolimerizados, que con-
tienen las mencionadas adiciones en una cantidad de más de un
10% (calentado sobre el peso total de los monómeros, dado que
así se obtienen resinas sintéticas de baja capacidad intercambia-
dora de iones.

15 Como agentes de hinchamiento para el políme-
ro, entran en consideración principalmente hidrocarburos haloge-
nados, tales como diclorometano, tetracloruro de carbono, diclore-
tano, tricloroetileno, tetracloroetano simétrico, 1, 1, 2-tricloroe-
tano, tetracloroetileno, dicloropropano, pentacloroetano, tricloro-
20 propano, tetracloropropano; además, disolventes orgánicos polares,
tales como dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo y sulfolán; ade-
más, hidrocarburos alifáticos o aromáticos substituidos por grupos
nitro, tales como 1-nitropropano, 2-nitropropano, nitroetano o nitro-
benceno. Los precitados agentes de hinchamiento pueden ser apli-
25 cados individualmente o en mezcla uno con otro.

1 Los agentes de hinchamiento exentos de halógeno, tales como nitrobenzeno, nitroetano, nitropropano, sulfóxido de dimetilo o sulfolán, son empleados ventajosamente en el caso de que los intercambiadores de aniones a preparar no deben ceder ningún halógeno, por ejemplo, cloro, como se lo exige por ejemplo de
5 intercambiadores de aniones provistos para la aplicación en plantas de energía nuclear.

 Como catalizadores ácidos entran en consideración: catalizadores de Friedel-Krafts, tales como cloruro de zinc, cloruro de aluminio, tetracloruro de estaño, cloruro de hierro trivalente y, sobre todo, ácidos fuertes, y es decir, tanto ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos, tales como los ácidos metano-, benceno- y toluensulfónicos, como también ácidos inorgánicos fuertes, particularmente ácidos conteniendo oxígeno, tales como ácido fosfórico y sus ésteres ácidos, y sobre todo ácido sulfúrico (concentrado o fumante). Comprobaron ser eficaces también mezclas de ácidos inorgánicos conteniendo oxígeno, tales como ácido sulfúrico, y de ácidos carboxílicos alifáticos de bajo peso molecular o sus anhídridos, por ejemplo, ácido acético y anhídrido de ácido acético.
10
15
20

 La reacción según el invento, de los polímeros orgánicos con los ésteres de las N-hidroalquilamidas o N-hidroalquilimidias, por lo general, es llevada a cabo a temperaturas de 0 a 150°C, preferiblemente de 30° a 100°C.

25 Los ésteres son aplicados, en esta reacción,

1 preferiblemente en tales cantidades que 0,5 a 4 moles, preferi-
blemente 1 a 2,5 moles de éster corresponden a 1 mol de uni-
dad aromática, vale decir, a cada mol de núcleos aromáticos
en el polímero.

5 Las cantidades de catalizadores ácidos pueden
variar dentro de límites amplios; por lo general, se ha comproba-
do ser ventajoso aplicar los mismos en cantidades de 0,1 a 1,5
moles, preferiblemente de 0,75 a 1,25 moles por mol de éster.

10 La reacción es llevada a cabo ventajosamente
de tal manera que primeramente se preparan los ésteres de las
N-hidroxialquilamidas o N-hidroxialquilmidas, actuando los
agentes de hinchamiento al mismo tiempo como disolventes para la
reacción de esterificación y se introducen los polímeros bajo hin-
chamiento en estas soluciones de los ésteres. Después de la adi-
15 ción de los catalizadores ácidos y del ajuste de la requerida tempe-
ratura de reacción, se produce la reacción entre los ésteres, y los
polímeros.

20 Subsiguientemente a la acilaminoalquilación,
de los productos de reacción se desdobra el radical acilo en forma
conocida, por ejemplo, por hidrólisis alcalina o ácida de los produc-
tos de acilaminoalquilación o por reacción con hidracina y por sub-
siguientemente hidrólisis ácida eventualmente en presencia de di-
solventes orgánicos o de agentes orgánicos de hinchamiento. Para
la saponificación, el producto de acilominoalquilación ventajosamen-
25 te se separa del medio de reacción, por ejemplo, por filtración a

1 succión. En el caso dado, el producto aislado puede ser secado
o puede ser lavado con un disolvente orgánico miscible con agua,
por ejemplo metanol, etanol, dioxano, tetrahidrofurano. Subsiguientemente,
5 el producto aislado es saponificado a temperaturas entre 100° y 250° C en un autoclave con una solución acuosa
o alcohólica al 5-40% en peso aproximadamente de un álcali, tal
como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o con una solución
acuosa al 5-80% en peso aproximadamente de un ácido mineral,
tal como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido bromhídrico,
10 ácido sulfúrico. Por otra parte, el producto de acilamino-
alquilación puede hacerse reaccionar también con una solución
acuosa o alcohólica al 5-50% en peso de hidrato de hidracina a
temperaturas de 50° a 100° C. En una forma de realización preferida,
15 la solución últimamente mencionada puede contener otros
álcalis, particularmente álcalis cáusticos, en cantidades de 1 a
20% en peso. El producto de reacción puede ser aislado, lavado
con agua y subsiguientemente calentado con una solución acuosa
(al 5-20%) de un ácido mineral para completar la hidrólisis.

Además, los compuestos aminoalquílicos preparados según la invención pueden ser modificados en forma conocida por alquilación. Para este propósito sirven agentes conocidos de alquilación, tales como halógenuros alquílicos, por ejemplo cloruro o bromuro de metilo, etilo o propilo; sulfatos dialquílicos, por ejemplo sulfato de dimetilo; óxidos de alquílenos, por ejemplo,
25 óxido de etileno o de propileno; halógenohidrinás, compuestos de

1 polihidrógeno, epihalohidrinatos, etileniminas o mezclas de formaldehído y ácido fórmico.

Mediante el procedimiento según la invención se logra producir resinas sintéticas conteniendo grupos aminoalquilo e insolubles en agua que tienen propiedades de intercambiadores de aniones de una capacidad elevada hasta ahora no alcanzada y de elevada estabilidad de grano, en una forma de realización técnicamente sencilla y no peligrosa.

El presente invento se refiere, además a nuevas resinas sintéticas conteniendo grupos aminoalquilo e insolubles en agua que tienen propiedades de intercambiadores de aniones, caracterizándose estas resinas porque por núcleo aromático comprenden por lo menos dos grupos aminoalquilo.

En cuanto a las nuevas resinas sintéticas que continen grupos aminoalquilo, son insolubles en agua y tienen propiedades de intercambiadores de aniones, se trata de copolimerizados microporosos (en forma de gel) conteniendo por lo menos 2 grupos aminoalquilo, particularmente grupos aminometilo, por núcleo aromático, y obtenidos a partir de compuestos monovinílicos aromáticos y de un 0,5 a 7% en peso - calculado sobre el peso del copolimerizado - de un compuesto polivinílico, y de copolimerizados macroporosos conteniendo por lo menos 2 grupos aminoalquilo, particularmente grupos aminometilo, por núcleo aromático, y obtenidos a partir de compuestos monovinílicos aromáticos y de un 2 a 10% en peso - calculado sobre el peso del copolimerizado - de compues-

1 tos polivinílicos, cuya porosidad fué ajustada por polimerización
en presencia de un 40 a 100% en peso - calculado sobre el peso de
los monómeros - de un líquido orgánico inerte (líquido orgánico
inerte = líquido orgánico en que los monómeros son solubles y los
polimerizados son insolubles).

5 Entre otros fines, las nuevas resinas sinté-
ticas conteniendo grupos aminoalquilo, insolubles en agua y con
propiedades de intercambiadores de aniones, se prestan excelen-
temente bien como material filtrante en filtros de cigarrillos.

 Ya se describieron diversos procedimientos
10 para la producción de resinas sintéticas que continen grupos amino-
alquilo y son insolubles en agua y que tienen propiedades de inter-
cambiadores de aniones.

 En comparación con los procedimientos de
aminoalquilación conocidos de las Patentes de la República Federal
15 Alemana Nos. 829, 223, 841, 796 y 848, 257 y de las Patentes publi-
cadas no examinadas de la República Federal Alemana Nos. 2, 161, 628,
2, 211, 134 y 2, 248, 528 el procedimiento según la invención ofrece la
ventaja de que con el mismo puede lograrse una substitución consi-
derablemente más elevada del polímero y con ella una capacidad subs-
20 tancialmente más elevada de intercambiador de aniones. Además, el
procedimiento según la invención, al aplicarse, como catalizadores
ácidos, ácidos fuertes, particularmente ácido sulfúrico, ofrece la
ventaja técnicamente importante de que con el mismo se evita la for-
mación de éter monoclorometílico y/o bis-diclorometílico. El em-
25 pleo, respectivamente la formación de estos compuestos altamente

1 tóxicos en los procedimientos de las Patentes de la República Fe-
deral Alemana Nos. 829.223, 841.796 y 848.257 y de la Patente
publicada no examinada de la República Federal Alemana Nos.
2.211.134, es una grave desventaja de esos procedimientos.

5 Ha de hacerse resaltar, además, el hecho de
que los granos de resina de polímeros microporosos, en la acilamino-
alquilación según el procedimiento de la invención, quedan intactos,
mientras que una gran parte de los granos en la acilaminoalquilación
según el procedimiento descrito en la Patente publicada no examina-
10 da de la República Federal Alemana N^o. 2.161.628, revientan.

Ejemplo 1

700 g de N-hidrometil-ftalimida disueltos en
2400 g de dicloroetano, son calentados con 454 g de anhídrido de á-
cido acético durante 5 horas a la temperatura de reflujo. En esta
15 solución a 60° C se introducen bajo hinchamiento durante media ho-
ra 300 g de un polimerizado de estireno reticulado con 6% de divinil-
benceno. Entonces dentro de 4 horas se instilan a la temperatura
de reflujo 400 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de una
agitación durante 20 horas a la misma temperatura, se recoge el
20 polimerizado por succión y se lo suspende en 2000 ml de una solu-
ción acuosa al 10% de amoníaco. Los restos de agente de hincha-
miento son eliminados de la suspensión por destilación azeotrópica.
Subsiguientemente se calienta el polímero en el autoclave durante 10
horas a 180° C con lejía de sosa cáustica al 40%. Después de la se-
25 paración de la lejía de sosa cáustica por lavado, se obtienen 750 ml

1 de un intercambiador debilmente básico de aniones que para ácido
clorhídrico 1/10-normal tiene una capacidad ligadora de ácido de
3,3 val/l y que tiene un contenido de nitrógeno de un 9,55% en la
substancia seca.

5

Ejemplo 2

354 g de N-hidroximetilftalimida disueltos en
1100 g de dicloroetano, son calentados con 227 g de anhídrido de
ácido acético durante 5 horas a la temperatura de reflujo. En es-
ta solución de éster se introducen bajo hinchamiento durante me-
10 dia hora a 60°C 150 g de un polimerizado de estireno reticulado
con 4% de divinilbenceno. Entonces dentro de una hora a la tem-
peratura de reflujo se instilan 240 g de ácido sulfúrico concentrado
y se agita la mezcla de reacción a la misma temperatura todavía
durante 20 minutos. Después del aislamiento del producto de reac-
15 ción, se suspende éste en 1000 ml de una solución acuosa al 10%
de amoníaco. Los restos de dicloroetano son eliminados de esta
suspensión por destilación azeotrópica. Subsiguientemente, el pro-
ducto de reacción es separado y saponificado por calentamiento du-
rante 10 horas a 180°C en el autoclave con lejía al 40% de sosa
20 cáustica. Después de eliminarse de sosa cáustica por lavado, se
obtiene un intercambiador debilmente básico de aniones que para
ácido clorhídrico 1/10-normal tiene una capacidad ligadora de ácido
de 3,0 Val/l y que tiene un contenido de nitrógeno de un 10,4% en la
substancia seca.

25

En lugar de los 240 g de ácido sulfúrico concen-

1 trado, con igual resultado se aplicaron 420 g de ácido p-toluen-
sulfónico como catalizador.

Ejemplo 3

5 160 g de un polimerizado de estireno reticu-
lado con 2% de divinilbenceno, se hacen reaccionar y se someten
a la hidrólisis como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtiene
un intercambiador debilmente básico de aniones que para ácido
clorhídrico 1/10 - normal tiene una capacidad ligadora de ácido de
2, 87 val/1 que tiene un contenido de nitrógeno de un 18, 2% en la
10 substancia seca.

Ejemplo 4

245 g de un éster obtenido por reacción de
N-hidroximetilftalimida y de anhídrido de ácido acético, son di-
sueitos en 600 ml de 2-nitropropano. En esta solución se intro-
ducen bajo hinchamiento durante media hora 100 g de un polimeri-
15 zado de suspensión de estireno reticulado con 6% de divinilbenceno.
Entonces se calienta la mezcla a 85°C y bajo agitación se distribu-
yen en la misma gota a gota 125 g de ácido sulfúrico concentrado.
Subsiguientemente se mantiene la mezcla de reacción todavía du-
20 rante 16 horas a la misma temperatura.

Luego se aísla el producto de reacción y se lo
suspende en una solución acuosa de amoníaco. Por destilación
aceotrópica se libra la suspensión de los restos del agente de hin-
chamiento. Se separa el producto de reacción y se lo saponifica
25 en el autoclave con lejía de sosa cáustica al 40% encima de 180° C.

1 Se obtiene un intercambiador debilmente básico de aniones que,
después de la eliminación de la lejía de sosa cáustica por lavado,
tiene para ácido clorhídrico 1/10-normal una capacidad ligadora
de ácido de 3,3 val/l y que tiene un contenido de nitrógeno de un
5 9,45% en la substancia seca.

5 Ejemplo 5

354 g de N-hidroximetilftalimida disueltos
en 1200 g de dicloroetano, son calentados con 227 g de anhídrido
de ácido acético durante 5 horas a la temperatura de reflujo. Des-
pués del enfriamiento hasta 60°C, en esta solución se introducen
10 bajo hinchamiento 150 g de un polimerizado de estireno macropo-
roso reticulado con 8% de divinilbenceno (producido por polimeri-
zación en suspensión de estireno y divinilbenceno en presencia de
un 60% en peso de isododecano, calculado sobre la cantidad de los
monómeros. Entonces se calienta la mezcla a la temperatura de
15 reflujo y en la misma se distribuyen bajo agitación dentro de 4 ho-
ras gota a gota 240 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de
una agitación ulterior durante 20 horas a la misma temperatura, se
aisla el producto de reacción y se lo libra del dicloroetano adheren-
te por suspensión en una solución acuosa de amoníaco y destilación
20 aceotrópica, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Subsiguente-
mente se calienta el polimerizado en el autoclave con lejía de sosa
cáustica al 40% durante 10 horas a 180°C. Después de la elimina-
ción de la lejía de sosa cáustica por lavado, se obtienen 540 ml de
un intercambiador debilmente ácido de aniones que tiene para ácido
25

1 clorhídrico 1/10-normal una capacidad ligadora de ácido de 2, 4
val/l y que tiene un contenido de nitrógeno de un 10, 6% en la subs-
tancia seca.

Ejemplo 6

5 250 g de un éster producido por reacción (ca-
lentamiento durante 5 horas a la temperatura de reflujo) de éter
bis-(ftalimido-metilico) y anhídrido de ácido acético, son disuel-
tos en 500 ml de 2-nitropropano. En esta solución se introducen
bajo hinchamiento durante media hora 100 g de un polimerizado
10 de suspensión de estireno macroporoso reticulado con 6% de di-
vinilbenceno (preparado por polimerización en suspensión de es-
tireno y divinilbenceno en presencia de un 70% en peso de isodode-
cano, calculado sobre la cantidad de los monómeros). Se calienta
la mezcla de reacción a 85° C y en la misma se distribuyen bajo
15 agitación gota a gota 125 g de ácido sulfúrico concentrado. Des-
pués de una agitación ulterior durante 16 horas a la misma tempe-
ratura, se separa la resina y se la calienta en una solución acuosa
de amoníaco a 100°C. Subsiguientemente se separa el polímero y
se lo saponifica, por un tratamiento durante 10 horas con lejía de
20 sosa cáustica al 40% en el autoclave a 180°C. Después de la eli-
minación de la lejía de sosa cáustica por lavado, se obtienen 340 ml
de un intercambiador debilmente básico de aniones que para ácido
clorhídrico 1/10-normal tiene una capacidad ligadora de ácido de
2, 3 val/l y que tiene un contenido de nitrógeno de un 10, 85% en la
25 substancia seca.

1 peratura debajo de 45°C son mezclados primeramente con 110 g de á-
cido sulfúrico concentrado y entonces con 715 ml de una solución acuo-
sa al 37% de formaldehído y 410 ml de ácido fórmico. Subsiguiente-
mente se calienta la mezcla de reacción lentamente a 95°C y se la
5 mantiene a esta temperatura hasta la terminación del desarrollo de
gas (unas 16 horas). El intercambiador de aniones que ahora con-
tiene grupos dimetilaminometilo, es separado, ajustado con lejía
diluida de sosa cáustica a la reacción alcalina y finalmente es lava-
da hasta la reacción neutra. El rendimiento asciende a 1100 ml.

10 El intercambiador de aniones así preparado
que comprende grupos aminoterciarios, tiene para ácido clorhídrico
1/10-normal una capacidad ligadora de ácido de 1,9 val/l. La capa-
cidad de volumen utilizable en el tubo de filtro asciende, sin ácido
carbónico, a 27 g de CaO/litro a una carga específica de 30. A una
15 carga específica de 10, la capacidad de volumen utilizable asciende
con ácido carbónico, a 42,0 g de CaO/litro.

Ejemplo 8

354 g de N-hidroximetilftalimida disueltos en
1200 g de dicloroetano, son calentados con 204 g de anhídrido de
20 ácido acético durante 4 horas a la temperatura de reflujo. En esta
solución de éster se dejan hincharse 208 g de un polimerizado de
suspensión de estireno reticulado con 4% de divinilbenceno, duran-
te una hora a 60°C. Subsiguientemente se calienta la mezcla a la
temperatura de reflujo y entonces en la misma se distribuyen bajo
25 agitación dentro de una hora 196 g de ácido sulfúrico (monohidrato).

1 Después de una agitación durante 18 horas a la temperatura de re-
flujo, se enfria la mezcla de reacción. Se aísla el polimerizado y
se lo calienta con 1000 ml de una solución acuosa al 10% de amoníaco
5 hasta que haya sido eliminado totalmente el dicloroetano por des-
tilación azeotrópica. Entonces se saponifica el polimerizado duran-
te 10 horas en el autoclave a 180°C con lejía de sosa cáustica al 30%.
Después de la eliminación de la lejía de sosa cáustica, se obtienen
475 ml de un intercambiador debilmente básico de aniones con un
contenido de nitrógeno de un 9,3% en la substancia seca y con una
10 capacidad ligadora de ácido de 3 val/l para ácido clorhídrico 1/10-
normal.

Para su transformación en un intercambiador
fuertemente básico de aniones, se suspende la resina en 1300 g de
lejía acuosa al 15% de sosa cáustica y se la trata en el autoclave
15 bajo agitación y bajo una presión de por lo menos 1 atm. con 410 g
de cloruro de metilo durante 16 horas a 40°C. Después de separar-
se el producto del líquido de reacción y de transformarse la forma
de OH en la forma de cloruro mediante ácido clorhídrico en exceso
y de aislárselo por lavado con agua, se obtienen 1230 ml de un inter-
20 cambiador fuertemente básico de aniones en la forma de cloruro con
una capacidad total de 1,3 val/l de resina en la forma de cloruro.

En lugar de los 196 g de ácido sulfúrico (mono-
hidrato) se aplicaron con igual resultado 325 g de FeCl₃ anhidro
como catalizador.

1

Ejemplo 11

La reacción es llevada a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 10, pero, en lugar del anhídrido de ácido propiónico, se emplean 316,4 g de anhídrido de ácido butírico para la esterificación. Se obtienen 500 ml de un intercambiador debilmente básico de aniones con un contenido de nitrógeno de un 7,6% y con una capacidad ligadora de ácido de 2,35 val/l para ácido clorhídrico 1/10 - normal.

10

Ejemplo 12

354 g de N-hidroximetilftalimida disueltos en 1200 g de dicloroetano, se hacen reaccionar con 9 g de ácido sulfúrico concentrado durante 15 horas con reflujo a formar el éter bis-ftalimidometílico. Se calienta éste con 100 g de anhídrido de ácido succínico durante 5 horas a la temperatura de reflujo. Después del enfriamiento de la solución de reacción, se cristaliza el éster bis-(ftaloilamino)-metílico de ácido succínico.

20

Se disuelven 436 g del éster de ácido succínico así preparado en 1200 g de dicloroetano. En esta solución se dejan hincharse durante media hora a 60°C 160 g de un polimerizado de estireno macroporoso reticulado con 8% de divinilbenceno (producido por polimerización en suspensión de estireno y divinilbenceno en presencia de un 60% en peso de isododecano, calculado sobre la cantidad de los monómeros). Subsiguientemente se instilan en la mezcla dentro de 2 horas bajo agitación 100 g de ácido sulfúrico concentrado. Después de una agitación durante 20 horas a la temperatura de reflujo, se

25

1 separa el producto de reacción y se lo libra del dicloroetano adhe-
rente al mismo por suspensión en una solución acuosa de amoníaco
y por destilación azeotrópica, como se ha descrito en el Ejemplo 1.
Subsiguientemente se calienta el polimerizado con lejía de sosa
5 cáustica al 40% en el autoclave durante 10 horas a 180°C. Des-
pués de la eliminación de la lejía de sosa cáustica por lavado, se obtienen
585 ml de un intercambiador debilmente básico que tiene, para ácido
clorhídrico 1/10 - normal, una capacidad ligadora de ácido de 2,72
val/l y que tienen un contenido de nitrógeno de 10,9% en la substan-
10 cia seca.

Ejemplo 13

600 g de éster preparado a partir de N-hidroxi-
metilftalimida y anhídrido de ácido acético, se hacen reaccionar bajo
las condiciones descritas en el Ejemplo 7 con 100 g del polimeriza-
15 do de suspensión de estireno macroporoso reticulado con 5% de divinil-
benceno, descrito también en el Ejemplo 7.

Después de la saponificación alcalina del produc-
to de reacción, se obtiene un intercambiador debilmente básico de
aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,85 val/l para ácido
20 clorhídrico 1/10 - normal y con un contenido de nitrógeno de un 15,3%
en la substancia seca.

Ejemplo 14

600 g de éster preparado por reacción de éter
bis-(ftalimidometílico) y anhídrido de ácido acético, se hacen reaccio-
25 nar bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 7, con 100 g de un

1 polimerizado de suspensión de estireno macroporoso reticulado
con 3 % de divinilbenceno (producido por polimerización en sus-
pensión de estireno y divinilbenceno en presencia de un 80 %
5 en peso de isododecano, calculado sobre la cantidad de los mo-
nómeros). Después de la saponificación alcalina del producto
de reacción, se obtiene un intercambiador debilmente básico de
aniones con una capacidad ligadora de ácido de 2,6 val/l para
ácido clorhídrico 1/10 normal y con un contenido de nitró-
geno de un 17,2 % en la sustancia seca.

10

N O T A
=====

15

20

Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no al-
teren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una solicitud de patente presentada en
Alemania, con el nº P 24 18 976.2 de 19 de abril de 1974;
acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los
Convenios Internacionales en vigor, por lo que se solicita Pa-
tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
PARA LA PRODUCCION DE RESINAS SINTETICAS INSOLUBLES EN AGUA CON
PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE ANIONES; caracterizándose por
lo siguiente:

25

1.-Procedimiento para la producción de resinas
sintéticas insolubles en agua con propiedades intercambiadoras

1 de aniones, por introducción de grupos aminoalquilo en poli-
meros orgánicos reticulados conteniendo núcleos aromáticos
e insolubles en agua, caracterizado porque polímeros orgáni-
cos conteniendo núcleos aromáticos e insolubles en agua se
5 hacen reaccionar con ésteres de N-hidroxiálquilamidas en pre-
sencia de agentes de hinchamiento para el polímero y en pre-
sencia de catalizadores ácidos y subsiguientemente se saponi-
fica el producto de reacción acilamidoalquilado en forma
en sí conocida.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican los ésteres de las
N-hidroxiálquilamidas o N-hidroxiálquilimidias en una canti-
dad tal que la proporción molar de éster: núcleo aromático
en los polímeros reticulados es de 0,5 a 4 : 1.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque, como ésteres, se aplican
los ésteres de las N-hidroxiálquilamidas, respectivamente
N-hidroxiálquilimidias, con ácidos mono- o dicarboxílicos
alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular o ácidos inor-
gánicos conteniendo oxígeno.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como ésteres, se aplican los ésteres
de N-hidroxiálquilamidas, respectivamente N-hidroxiálquilimi-
das y ácidos alcanocarboxílicos con 2 a 3 átomos de carbono.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como N-hidroxiálquilami-
das, respectivamente N-hidroxiálquilimidias, se aplican las

1 N-hidroximetilamidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos, respectivamente las N-hidroximetilimidias cíclicas, de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como N-hidroxiálquilimidias, respectivamente N-hidroxiálquilimidias, se aplican las N-hidroximetilamidias de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados con 4 a 6 átomos de carbono o de ácido ftálico.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, como catalizadores ácidos, se aplican ácidos inorgánicos fuertes conteniendo oxígeno, eventualmente en mezcla con ácido acético o anhídrido de ácido acético.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como catalizador ácido, se aplica ácido sulfúrico.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se aplican 0,1 a 1,5 moles de catalizador por mol de éster.

20 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción con los ésteres se lleva a cabo a temperaturas de 0° a 150°C.

25 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, como polímero orgánico conteniendo núcleos aromáticos e insoluble en agua, se

1 aplica un copolímero formado a partir de una mayor porción
de un compuesto monovinílico aromático y de una menor por-
ción de un compuesto polivinílico aromático que actúa como
agente de reticulación.

5 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque, como polímero orgánico
conteniendo núcleos aromáticos e insoluble en agua, se apli-
ca un copolímero formado a partir de estireno y divinilben-
ceno.

10 13.- Procedimiento para la producción
de resinas sintéticas insolubles en agua con propiedades
intercambiadoras de aniones, tal y como queda sustancialmen-
te descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 25 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 ABR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ARCEO Y RUBEN
p. p. Firmado: L. Gomez Fernandez

