

P-42.461

Dossier Nº 523/69

370218

Memoria descriptiva

370218



SECCION TECNICA
1. INNOVACION I.P.C.
CLASE C 08
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

a nombre de DIA-PROSIM

entidad / ~~denominacion~~ francesa

con domicilio en 107, Rue Edith - Cavell, Vitry-sur-Seine,
(Seine), Francia.

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE RESINAS MACROPOROSAS"
(Clase Internacional Bolj C08f)



El presente invento se refiere a la preparación de resinas con estructura esponjosa, denominadas resinas macroporosas, y en particular, a la preparación de dichas resinas susceptibles de ser convertidas en intercambiadores de iones, figurando esta última preparación en una solicitud divisional de la presente.

Las ventajas de las resinas de este tipo son bien conocidas: los poros presentes en su estructura facilita el acceso de los agentes líquidos destinados a convertirlas en intercambiadores, y una vez efectuada esta conversión, la de los líquidos a tratar.

Una de las técnicas generales utilizadas para preparar tales resinas bajo forma de perlas macroporosas consiste en copolimerizar en suspensión en agua al menos un monómero monoolefínico y al menos un monómero policíclico, en presencia, de un agente porógeno denominado precipitado o no disolvente. Este agente porógeno (formador de poros) debe ser miscible con los monómeros, pero no debe disolver el copolímero formado, puede no obstante hinchar a este último.

El agente porógeno, eliminado a continuación del copolímero, deja en este último canales que aseguran la estructura macroporosa deseada.

Hasta ahora, se ha preconizado utilizar, en calidad de agentes porógenos en esta técnica, alcoholes, éteres e hidrocarburos, que son disolventes de los monómeros.

Ahora se ha descubierto que se pueden utilizar ventajosamente para este fin ácidos carboxílicos saturados, insolubles o poco solubles en agua. Estos ácidos son, en efecto, miscibles con los monómeros sin disolver necesariamente a estos últimos. Con mucha frecuencia, por el contrario, se disuelven en los monómeros. Además, constituyen no disolventes para los copolímeros formados.

370218



Los ácidos carboxílicos deben ser utilizados, para obtener la macroporosidad deseada, a razón de 5 a 50% del peso total de los monómeros y del ácido utilizado como agente porógeno.

5 El invento tiene por lo tanto como objeto un procedimiento de preparación de resinas macroporosas por copolimerización en suspensión en agua de al menos un monómero monocolefínico y de al menos un monómero poliolefinico que es notable especialmente porque esta copolimerización se efectua en presencia de un ácido carboxílico saturado -
10 insoluble o poco soluble en agua formando este ácido de 5 a 50% aproximadamente del peso total de los monómeros y del ácido.

15 Los ácidos carboxílicos utilizados como agentes porógenos pueden ser alifáticos, aromáticos o nafténicos. Simplemente, es necesario que su solubilidad en agua no pase de 2% aproximadamente, aunque una solubilidad ligeramente superior a este valor pueda ser llevada a la concentración aceptable por adición al medio de copolimerización de sales como el cloruro de sodio.
20

Teniendo en cuenta esta condición de solubilidad, se utilizan en la serie alifática ácidos que tienen al menos 5 átomos de carbono.

25 Se pueden utilizar especialmente como agentes porógenos según el invento, los ácidos caprílico, 2-etil-1-hexanoico, laurico, estearico y benzoico.

Otros ácidos que pueden servir como agentes porógenos son los ácidos 2-metil-1-butanoico; 3,3-dimetil-butanoico; 3-metil-1-butanoico; 1-pentanoico; ciclobutano-carboxílico; 2-etil-1-butanoico; 2-metil-pentanoico; 3-metil-1-pentanoico; 4-metilpentanoico; 2-metil-2-etil-butanoico;
30

370218



2 SF

hexanoico; 5-metil-1-hexanoico, 2-etil-1-pentanoico; metilhexanoico; 4-metil-1-hexanoico; 2,2-dimetil-1-hexanoico; 4-metil-4-etil-butírico; heptanoico y perlargónico.

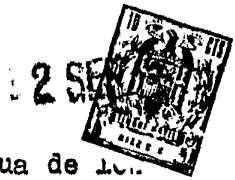
5 También es posible utilizar como agente prógeno una mezcla de ácidos, por razones tales como la comodidad de utilización (reducción del punto de fusión del agente porógeno), o para obtener resinas que presentan poros de calibres tamaños variados.

10 La macroporosidad obtenida es función de la proporción de ácido utilizada, e igualmente del peso molecular del ácido.

Para una porosidad dada, hay que emplear un porcentaje más importante de ácido con bajo peso molecular que de ácido con alto peso molecular.

15 El empleo de ácidos carboxílicos saturados en calidad de agentes porógenos presenta numerosas ventajas con relación a los agentes prógenos anteriores, tal como se verá de modo más completo a continuación. Estos ácidos son, especialmente, sustancias poco volátiles, no
20 tóxicas y fáciles de separar de la resina por solubilización en el agua de dispersión con la ayuda de bases. La solubilización puede realizarse a temperaturas bastantes bajas, lo cual no altera la estructura de la resina. Además, la recuperación de los ácidos orgánicos así solubilizados se efectúa fácilmente por acidificación de la
25 solución. Para esta acidificación se pueden utilizar los ácidos residuales diluidos que se obtienen como subproductos cuando se sulfona ulteriormente la resina para convertirla en intercambiador de cationes. Además, las soluciones de sales que provienen de esta neutralización pueden ser utilizadas para poner las resinas sulfonadas bajo
30 forma alcalina.

370218



5 La copolimerización en suspensión en agua de los monómeros para obtener bolas o perlas se realiza, con la aproximación de la adición del ácido carboxílico, bajo las condiciones clásicas, siendo dispersado en agua el ácido en mezcla con los monómeros con la ayuda de agentes de dispersión usuales. Se procede a la copolimerización a las temperaturas habituales con los catalizadores clásicos, tales como peróxidos orgánicos o per-sales minerales.

10 El monómero monoolefínico puede ser uno cualquiera de los utilizados normalmente para la preparación de resinas análogas, tales como los hidrocarburos monovinil-aromáticos, tales como estireno, vinil-tolueno, vinil-naftaleno y compuestos análogos, acrilonitrilo o los ésteres acrílicos y metacrílicos. Se pueden utilizar igualmente los compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como
15 vinilpiridina. El monómero poliolefinico sirve de agente reticulador para insolubilizar la resina. Este puede ser también uno cualquiera de los monómeros utilizados clásicamente con este fin, y especialmente un hidrocarburo -
20 polivinil-aromático, tal como divinil benceno (DVB) ó trivinil-benceno, un dimetacrilato de glicol, tal como dimetacrilato de etilenglicol o un éter polivinílico de polialcohol tal como diviniloxietano.

25 El monómero poliolefinico es utilizado en proporción secundaria con relación al monómero monoolefínico no excediendo generalmente de 30% su proporción ponderal con relación al peso total de los monómeros.

30 Las bolas obtenidas como consecuencia de la copolimerización son más o menos opacas, según su porosidad. Presentan una excelente resistencia a la fricción, superior



a la de las bolas macroporosas obtenidas por los procedimientos anteriores.

5 La aplicación principal de estas bolas es la obtención de intercambiadores de iones. Para preparar estos intercambiadores, se somete a las bolas después de la copolimerización, a un tratamiento susceptible de introducir en la resina grupos intercambiadores de iones o de hacer activos grupos potencialmente intercambiadores de iones que están presentes en la resina.

10 Tales tratamientos son clásicos: Así es como para preparar intercambiadores de cationes, se puede someter a la resina a una sulfonación. Con el mismo fin, cuando la resina inicial se forma a partir de acrílo-nitrilo o de un ester acrílico, se puede someterla a una hidrólisis que convierte los grupos nitrilo o éster en grupos carboxilo.

15 Para preparar intercambiadores de aniones, se puede someter la resina macroporosa resultante de la copolimerización a una halo-alcoholación seguida de una aminación.

20 Por otra parte, si uno de los monómeros utilizados para formar la resina contiene un átomo de nitrógeno terciario, se puede convertir la resina, después de copolimerización, en intercambiador de aniones transformando los grupos nitrogenados en grupos amonio cuaternario.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento, pero sin limitarlo.

A.-Preparación de las resinas macroporosas.

30 EJEMPLO 1.- Se calienta una solución de 0,3 g de sal amónica del copolímero de estireno-anhidrido maleico (CEAM) y de 4 g de goma arábiga en 200 cm³ de agua.

370218



5 Cuando se alcanza la temperatura de 96°C, se -
añade rápidamente bajo agitación una mezcla de 111 g de
estireno, 34,5 g de DVB al 63%, 78 g de ácido 2-etil-1-
hexanoico y 1,1 g de peróxido de benzoilo. La temperatura
desciende a 75°C aproximadamente; se vuelve a elevar a
88°C, y se mantiene a esta temperatura.

Después de 4 horas a 88°C, se añade lejía de
sosa con 300 g litro de NaOH hasta un pH persistente de
12; se mantiene durante 3 horas más a 90 -94°C.

10 Las bolas a continuación son filtradas y lava-
das con agua hasta neutralidad. El agua de dispersión -
y el primer litro de aguas de lavado son conservados para
la recuperación del ácido que se recupera en 88 a 96%

15 Las bolas son secadas en estufa a 75°C durante
12 horas. El rendimiento alcanza en promedio 96% en peso
de los monómeros empleados. Las bolas, ligeramente tras-
lucidas, cuando están húmedas, se hacen enteramente de co-
lor blanco opaco después de secado.

20 EJEMPLO 2 .-Se trabaja como en el ejemplo 1,
pero no se utilizan más que 48 g de ácido etilhexanoico en
lugar de 78 g, y 0,96 g de peróxido de benzoilo en lugar
de 1,1 g; las bolas obtenidas después de secar son trans-
parentes.

25 EJEMPLO 3.- Se calienta una solución de 0,3 g
de la sal amónica de CEAM y de 4 g de goma arábiga en
160 cm³ de agua.

30 Cuando la temperatura llega a 96°C, se añade
bajo agitación una mezcla de 111 g de estireno, 34,5 g
de DVB al 63%, 48 g de ácido laúrico y 0,96 g de peróxido
de benzoilo. Se mantiene durante 4 horas de 88°C. Se
añade lejía de sosa en cantidad de 300 g/litro hasta pH

370218



12 persistente y se continúa calentando a 90-94°C durante 3 horas. Se filtra, se lava con agua hasta neutralidad. Las bolas obtenidas son opacas, incluso al estado húmedo. Rendimiento 96%.

5 EJEMPLO 4.- Se calienta a 88°C una solución -
de 0,338 g de sal amónica de CEAM y de 3,6 g de goma arábi-
ga en 200 cm³ de agua. Se añade bajo agitación una mezcla
de 119,7 g de estireno, 10,3 g de DVB al 63%, 115,5 g de
10 ácido caprílico y 2,21 g de peróxido de benzoilo. Se mantiene
durante 4 horas a 88°C. Se añade lejía de sosa hasta pH 12
persistente, y se lleva la temperatura a 92°C; se mantiene
durante 2 horas a 92°C.

15 Las bolas son después filtradas, lavadas con 1
litro de agua hirviente y después con agua fría hasta neu-
tralidad. Las aguas del filtrado y del líquido de lavado
son conservadas para la recuperación del ácido caprílico.
Las bolas son secadas a 75°C durante 12 horas. Rendimien-
to: 97%.

20 EJEMPLO 5.- Se calienta a 64°C una solución de 4
g de goma arábica, de 0,37 g de sal amónica de CEAM y de
60 g de cloruro de sodio en 160 cm³ de agua. Se añade bajo
agitación una mezcla de 101 g de acrílo-nitrilo, 24,4g
de DVB al 61,5%, 31,5 g de ácido caprílico y 3,2 g de peró-
xido de benzoilo. Se mantiene a 60-62°C durante 4 horas. Se
25 eleva la temperatura a 78°C en una hora, y se mantiene du-
rante una hora a esta temperatura.

Las bolas obtenidas son amarillentas y opacas.
Se filtran, se lavan con agua caliente y se secan a 75°C
durante 12 horas.

30 EJEMPLO 6.-Se calienta a 64°C una solución de 4 g
de goma arábica, de 0,37 g de la sal amónica del copolímero
de estireno y anhídrido maleico, y de 60 g de ClNa en 160 cm³

370218



de agua. Se añade, agitando, una mezcla de 94,5 g de acrilonitrilo 30,5 g de DVB al 61,5%, 31,5 g de ácido caprílico y 2,6 g de Trigonox X 27 (catalizador peróxido). La temperatura es mantenida a 60-62°C durante 2 horas, y después se eleva a 78°C en una hora; se mantiene durante una hora a esta temperatura.

Las bolas obtenidas son amarillentas y opacas. Se filtran, se lavan con agua caliente y se secan a 75°C durante 12 horas.

EJEMPLO 7. Tal y como se ha indicado precedentemente, la actividad de los ácidos carboxílicos como agentes porógenos no es función de su aptitud para disolver los monómeros. Esto puede ser puesto en evidencia por la experiencia siguiente:

A temperatura inferior a 25°C, el estireno no es enteramente soluble en ácido esteárico (p. d. f. = 69,6°C).

En efecto, si se funde ácido esteárico en un tubo de ensayo y a continuación se deja solidificar, y se vierte sobre este bloque de ácido una cantidad de estireno igual a 10% del peso del ácido, después de 48 horas queda estireno flotante.

Por el contrario, si bajo las mismas condiciones se añade 10% de ácido esteárico con relación a un peso dado de estireno, se obtiene una solución.

Por lo tanto, es adecuado hablar de solución de ácido esteárico en estireno.

El fenómeno es el mismo en el caso del ácido láurico (p. d. f. = 44°C)

Por lo tanto, no se puede decir que los ácidos son disolventes de los monómeros. No obstante, se puede hacer uso de estos ácidos no disolventes de monómero, en calidad de agentes porógenos.

370218



Se demuestra esto a continuación efectuando una polimerización en suspensión a temperatura inferior al punto de fusión del agente porógeno.

5 En una solución que contiene 4 g de goma arábica 0,35 g de sal amónica de CEAM y 160 cm³ de agua calentada a 62 -63°C, se vierte una mezcla de 111 g de estireno, 34,6 g de DVB al 62,5%, 40,5 g de ácido esteárico y 2,24 g de peróxido de benzoilo.

10 Después de 18 horas de calentamiento a 62 -63°C, se filtra sobre embudo Buchner y se lavan las bolas con metanol para disolver el ácido esteárico. Las bolas obtenidas son macroporosas.

15 EJEMPLO 8.-La solubilidad limitada de ciertos ácidos carboxílicos en ciertos monómeros puede restringir la macroporosidad que es posible obtener con estos sistemas. Así es como en 111 g de estireno y 34,6 g de DVB al 62,5%, no se puede disolver más que 25% en peso de ácido benzoico.

20 Después de polimerización, se obtienen por esta causa, bolas poco macroporosas. Hubiera sido necesario, para tener una porosidad comparable con la de las bolas del ejemplo precedente, que la solubilidad del ácido benzoico en los monómeros fuese, al menos, de 35%, teniendo en cuenta el número de átomos de carbón de la molécula de ácido.

25 B - Preparación de los intercambiadores de iones.
I -Intercambiadores de cationes.

30 EJEMPLO 9.- 50 g de bolas preparadas en el ejemplo 1, son añadidos a 320 g de monohidrato sulfúrico y la temperatura es llevada a 100°C en el espacio de 6 horas. Se mantiene durante una hora a 100°C. Se enfría, se diluye

370218



se filtra y se lava; las bolas obtenidas tienen una capacidad de intercambio de 2,1 equivalente/litro/Na y de 4,5 equivalentes/kg/Na.

5 EJEMPLO 10.- 50 g de bolas preparadas según el ejemplo 2 son tratados como en el ejemplo 9, para su sulfonación. Siguiendo la evolución de la sulfonación con el microscopio, se cae en la cuenta de que la sulfonación ya está muy avanzada a 80°C. Trabajando igualmente con -
10 bolas preparadas sin agente porógeno, se comprueba que la sulfonación no comienza apenas antes de 100°C.

 Este hecho permite darse cuenta de que, aunque no presentan el aspecto opaco que caracteriza las bolas -
 macroporosas, las bolas preparadas como anteriormente son
15 más fácilmente sulfonables, que las bolas sin agente porógeno.

EJEMPLO 11.-50 g de bolas preparadas según el ejemplo 3, son añadidos a 275 g de monohidrato sulfúrico; se vierten a continuación 53,5 g de ácido clorosulfúrico, en 20 a 30 minutos a la temperatura ambiente, y después
20 se la eleva a 65°C en 3 horas y se mantiene a 65°C durante una hora. Se enfría y se lava.

 Las bolas obtenidas tienen una capacidad de intercambio de 2,05 equivalentes/litro/Na y de 4,45 equivalentes/kg/Na.

25 EJEMPLO 12.- 50 g de bolas secadas, preparadas según el ejemplo 4, son añadidos a 350 cm³ de SO₄H₂ al 98%. Se eleva la temperatura a 110°C. Se enfría e hidrata a una temperatura inferior a 30°C.

30 Las bolas obtenidas tienen una capacidad de intercambio de 1,1 equivalentes/litro/Na y de 4,6 equivalentes/kg/Na.

EJEMPLO 13.- 60 g de bolas secadas, fabricadas



como se describe en el ejemplo 5, son añadidos a 200 cm³ de SO₄H₂ al 50%; se calienta a ebullición durante 15 horas para la hidrólisis. A continuación, se enfría, se diluye con agua y se lava hasta neutralidad.

5 Las bolas obtenidas tienen una capacidad de intercambio de ,3,73 equivalentes/litro bajo forma H, de 2,43 equivalentes/litro bajo forma Na, y de 8,93 equivalentes/kg bajo forma Na.

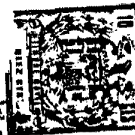
10 EJEMPLO 14.- 60 g de bolas secadas, preparadas según el ejemplo 6, son añadidos a 200 cm³ de SO₄H₂ al 60% y se calienta al reflujo durante 15 horas. Las bolas obtenidas tienen una capacidad de intercambio de 3,6 equivalentes/litro bajo forma H, de 2,46 equivalentes/litro bajo forma Na y de 7,7 equivalentes/kg bajo forma Na.

15 II.- Intercambiadores de aniones.

20 EJEMPLO 15.- Se han preparado bolas según la técnica de los ejemplos 1 a 6, utilizando, en calidad de monómeros, estireno y divinilbenceno y, en calidad de agente porógeno, ácido láurico. El divinilbenceno ha sido utilizado a razón de 15% en relación al peso de los monómeros, y el ácido láurico a razón de 25% con relación al peso total de los monómeros y del ácido. Las bolas secadas (30 g) han sido a continuación clorometiladas con 64 g de éter clorometílico, en presencia de 25 g de AlCl₃ y en el seno de 100 cm³ de éter de petróleo.

Las bolas clorometiladas han sido a continuación aminadas con trimetil-amina, dando un intercambiador de aniones con una capacidad de intercambio de 1,12 equivalentes/litro bajo forma Cl y de 3,8 equivalentes/kg a bajo forma Cl.

30 Para comparar las propiedades de los intercambiadores de iones macroporosos obtenidos según el invento con las de intercambiadores macroporosos obtenidos según



29

la técnica anterior utilizando alcoholes como agentes porógenos, se ha procedido a ensayos de resistencia a la fricción y de porosidad.

5 Para medir la resistencia de las bolas a la fricción o desgaste mecánico, se utiliza un aparato formado por un cilindro de 16 mm de diámetro y 300 mm. de altura, en el cual se desplaza un pistón mandado por un dispositivo neumático automático.

10 Se introducen en el cilindro 20 cm^3 de bolas tamizadas entre 0,5 y 0,6 mm, y agua, y se hace sufrir a estas bolas, en el espacio de 50 minutos, a 100 golpes de pistón bajo una presión de 3 kg/cm^2 . Se vuelven a tamizar las bolas sobre el tamiz de 0,5 mm y se recogen separadamente las bolas que quedan sobre el tamiz y las bolas rotas que pasan a su través, sobre un crisol filtrante -
15 secado y tarado. Las dos fracciones son pesadas una vez secas. Se obtiene así el porcentaje de bolas rotas. Este porcentaje constituye la medida de la resistencia a la fricción. Una cifra inferior a 1% es considerada como
20 una excelente resistencia a la fricción.

A título de ejemplo, se dan en la tabla siguiente las cifras de fricción obtenidas con bolas sulfonadas de copolímero de estireno-divinil-benceno, preparadas en presencia de ácidos carboxílicos o de alcoholes, a
25 título de agentes porógenos.

En esta tabla, el porcentaje de divinilbenceno (% de DVB) es calculado con relación al peso de los dos monómeros y el porcentaje de agente porógeno con relación al peso total de los monómeros y del agente.

30

370218



	Bolas 15% de DVB - 25% de ácido láurico	% de fricción = 0,3
	Bolas 12% de DVB - 31% de ácido caprílico	% de " = 0,35
	Bolas 10% de DVB - 35% de " "	% de " = 0,31
	Bolas 8% de DVB - 36% de " "	% de " = 0,20
5	Bolas 5% de DVB - 47% de " "	% de " = 0,5
	Bolas 12% de DVB - 35% de Alcohol amílico terciario	% de " = 3,2
	Bolas 12% de DVB - 30% de alcohol butílico secundario	% de " = 1,75

10 Para evaluar comparativamente la porosidad de diferentes intercambiadores de iones, se han preparado bolas de copolímeros de estireno-divinilbenceno con 12% de DVB, utilizando como agente pórogeno los porcentajes indicados de ácido caprílico, de ácido esteárico, de alcohol amílico
15 y de alcohol butílico (siendo evaluados los porcentajes de DVB y de agente porógeno igual que anteriormente).

En estas 4 polimerizaciones, se ha obtenido el volumen de bolas húmedas. Después de sulfonación, sobre fracciones de granulometría de 0,5 a 0,6 mm., se han efectuado absorciones o tomas de humedad en atmósfera controlada a 75°C.
20

Para esta absorción se han empleado:

- 10 cm³ de bolas con 12% de DVB y 31% de ácido caprílico con una capacidad de 4,56 equivalentes/kg/Na;
- 25 - 10 cm³ de bolas con 12% de DVB y 23,5% de ácido esteárico, cuya capacidad era de 4,52 equivalentes/kg/Na;
- 10 cm³ de bolas con 12% de DVB y 35% de alcohol amílico con una capacidad de 4,46 equivalentes/kg/Na; y
- 8 cm³ de bolas con 12% de DVB y 30% de alcohol butílico con una capacidad de 4,58 equivalentes/kg/Na.
30



Las bolas, cuyos volúmenes están indicados anteriormente en volúmenes¹ apilados bajo agua, han sido secadas a 75°C hasta peso constante y se ha vigilado la absorción de humedad en atmósfera húmeda a 75°C (en atmósfera con 80% de humedad).

5 Después de 39 horas se han obtenido, por Kg de materia seca, los siguientes pesos de agua absorbida:

Nº 1 - bolas, 12% de DVB, 31% de ácido caprílico 312 g de agua absorbida.

10 Nº 2 - bolas, 12% de " 23,5% de ácido estéarico 222 g de agua absorbida.

Nº 3 - bolas, 12% de " 35% de alcohol amílico 262 g de agua absorbida.

Nº 4 - bolas, 12% de " 30% de alcohol butílico 424 g de agua absorbida.

15 Si se calcula la absorción de agua por equivalentes, se tiene:

Nº 1 - $312/4,56 \longrightarrow 68,4 \text{ g}$

Nº 2 - $222/4,52 \longrightarrow 49,1 \text{ g}$

Nº 3 - $262/4,46 \longrightarrow 58,7 \text{ g}$

20 Nº 4 - $242/4,58 \longrightarrow 52,9 \text{ g}$

Si se admite que las bolas sulfonadas en presencia de agua están bajo una forma hidratada (fijando cada grupo SO_3H una molécula de agua), la absorción de agua referida a un equivalente y disminuida con el agua de hidratación del grupo funcional, es por lo tanto proporcional al volumen de los poros de la resina. Se tendrá así, en el orden de porosidad:

Porosidad no. 1 \rangle Porosidad no. 3 \rangle Porosidad no 4
Porosidad no. 2

30 La porosidad es proporcional al agente pórogeno.

370218



Si se refiere a 30% de agente porógeno, se tiene.

Nº 1 - 68,4 g para 31% o sea 66,1 para 30%

Nº 2 - 49,1 g para 23,5%, o sea 62,6 para 30%

Nº 3 - 58,7 g para 35%, o sea 50,4 para 30%

Nº 4 - 52,9 g para 30% o sea 52,9 para 30%

5

Se ve por lo tanto que con cantidades iguales de agentes porógenos los ácidos son mas eficaces que los alcoholes.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de Invención propia no nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción en España por DIEZ años son los siguientes:

20

1.-Procedimiento de preparación de resinas macroporosas por copolimerización en suspensión en agua de al menos un monómero monoolefínico y de al menos un monómero poliolefínico, caracterizado porque esta copolimerización se efectúa en presencia de un ácido carboxílico saturado, insoluble o poco soluble en agua, formando este ácido 5 a 50 aproximadamente, del peso total de los monómeros y del ácido.

25

2.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como ácido carboxílico un ácido alifático que tiene al menos 5 átomos de carbono, un ácido aromático o un ácido nafténico.

30

3.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho ácido carboxílico es ácido caprílico, ácido 2-etil-1-hexanoico, ácido laúrico,

370218



ácido esteárico o ácido benzoico.

5 4.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el ácido carboxílico es separado de la resina por solubilización en el agua de dispersión con ayuda, de una base y es recuperado de su solución en agua por acidificación ulterior de esta.

10 5.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero mono-olefínico en un hidrocarburo monovinil-aromático, tal como estireno, acrílo-nitrilo o un éster -acrílico o metacrílico.

15 6.-Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero poliolefínico es un hidrocarburo polivinil aromático tal como divinil benceno, un dimetacrilato de glicol o un éter polivinílico.

20 7.-Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero poliolefínico es utilizado en una proporción que no pasa de 30% del peso total de los monómeros.

8.-Procedimiento de preparación de resinas macroporosas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30 JUN 1971

Madrid

P.A.

Alfonso de...
For...
[Handwritten signature]

370218