

B 10321
U.S. 756.392 - ICB(MAS)
Case 1344



370987

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>E</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia,
Pennsylvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR UN POLIMERO
MACRO-RETICULAR POROSO" (Clase Internacional C08f)

4 OCT. 

Esta invención se refiere a polímeros porosos, macrorreticulares, de trimetacrilato de trimetilolpropano (que en adelante puede denominarse TMAATMP), y a metacrilatos polifuncionales relacionados, que son útiles como adsorbentes y/o como resinas cambiadoras de ión.

Las resinas o polímeros macrorreticulares son conocidas en la técnica y son típicamente de carácter aromático; por ejemplo, las resinas macrorreticulares reticuladas de estirenodivinilbenceno representan una clase de materiales bien conocidos y actualmente asequibles en el comercio. Estas resinas macrorreticulares poseen una apreciable porosidad de no-gel además de la porosidad convencional de gel. Métodos para preparación de estas resinas macrorreticulares se describen en las Patentes Británicas 932.125 y 932.126, y en las Patentes de los Estados Unidos 3.275.548 y 3.357.158.

En resumen, las descripciones de las solicitudes y patentes arriba indicadas indican que pueden prepararse resinas macrorreticulares por polimerización de monómeros que se puedan reticular en presencia de un disolvente o una mezcla de disolventes separadores de fase o extendedores de fase que sea miscible con los monómeros, pero que no disuelva el polímero. El disolvente que está usualmente presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,2 y 20 veces el peso de los monómeros que se polimerizan tiene que ser no-polimerizable con los monómeros, pero no disolverá el polímero. El tamaño de los poros en el polímero y la porosidad dependen algo de la clase de disolvente empleada, p. ej. de si se emplea un hidrocarburo aromático tal como tolueno o etilbenceno, o un compuesto alifático tal como



4 OCT 1969

heptano o un alcohol, tal como un alcohol isoamílico, o una mezcla de tales compuestos. La polimerización se lleva a cabo usualmente en suspensión en agua a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 40° y 120°C, y a presión atmosférica, sub-atmosférica o super-atmosférica, produciéndose así perlas o gránulos de polímero. Estas perlas o gránulos poseen un retículo de canales microscópicos que se extienden por toda la masa y, si bien estos canales microscópicos son muy pequeños, son grandes en comparación con los poros de los geles reticulados convencionales. Típicamente, estos polímeros macrorreticulares tienen una superficie específica de al menos 5 metros cuadrados por gramo y tienen poros mayores de 15 a 20 unidades Å . Las perlas se producen también usualmente en un campo global de tamaños de partícula de aproximadamente 10 a 900 micras.

Se ha descubierto ahora que, si las resinas o polímeros macrorreticulares porosos son prácticamente en su totalidad de carácter alifático y están reticulados con un metacrilato polifuncional (que contenga como mínimo tres grupos metacrilato), se obtienen productos adsorbentes de estabilidad hidrolítica excelente y mejorada, mayor densidad en húmedo, características hidráulicas satisfactorias y propiedades excelentes como adsorbentes y/o como cambiadores de ión. Por otra parte, los polímeros macrorreticulares porosos alifáticos de la presente invención son adsorbentes efectivos tanto en medios acuosos como no-acuosos, en contraste con los materiales de la técnica anterior. El metacrilato polifuncional preferido es trimetacrilato de trimetilpropano o el tetrametacrilato de pentaeritrita. Sin embargo, pueden utilizarse también el trimetacrilato de gli



cerina, el pentametacrilato de glucosa, el hexametacrilato de sorbita y los metacrilatos polifuncionales de alcoholes polivalentes de 3 a 6 átomos de carbono de longitud de cadena. Estos metacrilatos polifuncionales han de contener como mínimo tres grupos metacrilato, como se ha indicado hasta ahora. Los polialcoholes Suro, que son mezclas comercialmente asequibles de alcoholes polivalentes esencialmente de cadena recta de 3 a 6 átomos de carbono, pueden utilizarse como fuente del alcohol polivalente.

Sorprendentemente se ha encontrado que puede producirse un alto grado de porosidad y de superficie utilizando los metacrilatos polifuncionales arriba indicados, mientras que los dimetacrilatos de la técnica anterior no producían virtualmente actividad alguna sobre la porosidad o la superficie. Por ejemplo, el empleo de un dimetacrilato de glicol típico tal como el descrito en la Patente de los Estados Unidos 3.357.158, concedida a Hollis, a saber, dimetacrilato de butilenglicol, cuando se polimerizó en una relación en peso de 1 a 1 con acrilato de metilo en presencia de tolueno como disolvente, produjo perlas desprovistas de porosidad y sin superficie o diámetro de poros apreciable. En cambio, otro copolímero preparado en las mismas condiciones, pero utilizando trimetacrilato de trimetilopropano y acrilato de metilo en relación de 1 a 1 dió perlas de polímero de alta porosidad y excelente estructura interna. Estas perlas tenían una porosidad de 0,395 c.c. poros/c.c. de perlas, con un diámetro medio de poro de 359 Å (unidades Angstrom) y una superficie específica de 59 m² por gramo. Los polímeros macrorreticulares porosos y reticulados de la presente invención se prepararon en forma de



perlas rígidas, insolubles en agua, blancas u opacas, con
tamaños de partícula comprendidos en el campo de aproxima-
damente 10 a 900 micras. En términos de número de mallas
(Tamices Normalizados en los Estados Unidos) se prefiere
5 que el tamaño de partícula esté comprendido en el campo de
aproximadamente 20 a 60 mallas por 2,5 cm lineales. Los po-
límeros macrorreticulares porosos de la presente invención
tienen una superficie específica de al menos aproximadamen-
te 5 metros cuadrados por gramo, siendo el límite superior
10 tan alto como de 2000 m² por gramo. La superficie específi-
ca preferida está comprendida en el intervalo de 25 a 500
m² por gramo. Los polímeros porosos de la presente invención
tienen también poros con un diámetro medio de poro de al me-
nos 15 a 20 unidades Angstrom (Å).

15 Los polímeros de la presente invención contienen
típicamente como mínimo 2% del metacrilato polifuncional y
pueden contener hasta 100% de dicho metacrilato polifuncio-
nal. Monómeros típicos alifáticos, no-aromáticos, monoeti-
lénicamente insaturados que pueden copolimerizarse con el
20 metacrilato polifuncional incluyen, por ejemplo, etileno,
isobutileno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida,
metacrilamida, diacetona-acrilamida, ésteres vinílicos, con
inclusión de cloruro de vinilo, acetato de vinilo, propio-
nato de vinilo, butirato de vinilo, isutato de vinilo, ce-
25 tonas vinílicas, con inclusión de vinil-metil-cetona, vi-
nil-etil-cetona, vinil-isopropil-cetona- vinil-n-butil-ce-
tona, vinil-hexil-cetona, vinil-octil-cetona, metil-isopro-
pil-cetona, éteres vinílicos, con inclusión de éter vinil-
metílico, éter vinil-etílico, éter vinil-propílico, éter
30 vinil-isobutílico, compuestos de vinilideno, con inclusión



de cloruro, bromuro, o bromocloruro de vinilideno, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como los ésteres metílico, étílico, 2-cloroetílico, propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico, tert-butílico, sec-butílico, 5 amílico, hexílico, glicidílico, etoxietílico, ciclohexílico, octílico, 2-etilhexílico, decílico, dodecílico, hexadecílico y octadecílico de estos ácidos, metacrilatos y acrilatos de hidroxialcoholo tales como metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo, así como los ésteres 10 neutros o semiésteres-semiácidos correspondientes de los ácidos dicarboxílicos insaturados, incluyendo los ácidos itacónico, citracónico, aconítico, fumárico y maleico, acrilamidas sustituidas, tales como N-monoalcohol-, N,N-dialcohol-, y N-dialcoholaminoalcoholacrilamidas o metacrilamidas en las que los grupos alcoholo pueden tener de uno a 15 dieciocho átomos de carbono, tales como metilo, etilo, isopropilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo y octadecilo, aminoalcohol-ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico, tales como acrilatos y metacrilatos 20 de -dimetilaminoetilo, -dietilaminoetilo, ó 6-dimetilaminohexilo, metacrilatos y acrilatos de alcoholtioetilo tales como metacrilato de etiltioetilo, vinilpiridinas, tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, etcétera. En el caso de copolímeros que contienen 25 metacrilato de etiltioetilo, los productos se pueden oxidar, si se desea, al sulfóxido o la sulfona correspondientes, para producir otros adsorbentes interesantes. Puede copolimerizarse también con los metacrilatos polifuncionales mencionados anteriormente en esta Memoria un metacrilato difuncional tal como dimetacrilato de etilenglicol o dimeta-



crilato de trimetilolpropano, pero el metacrilato difuncio-
nal no deberá estar presente en una proporción mayor de 25%
en peso aproximadamente, y preferiblemente en no mayor pro-
porción de 10-15% en peso, referida al peso del metacrilato
5 polifuncional.

Como se ha mencionado hasta aquí, es preferible
utilizar una técnica de polimerización en suspensión. La
polimerización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas
entre aproximadamente 40°C y 120°C, y a presión atmosféri-
ca, sub-atmosférica o super-atmosférica, produciéndose así:
10 perlas o gránulos de polímero. Se puede utilizar una diver-
sidad de agentes portadores para coadyuvar a la suspensión
de la mezcla monómero-disolvente en un medio acuoso en for-
ma de partículas del tamaño deseado. Típicos entre estos ma-
15 teriales, un gran número de los cuales son conocidos en la
técnica, son materiales polímeros solubles en agua tales
como poli(alcohol vinílico), hidroxietil celulosa, metil
celulosa, almidón y almidones modificados, polímeros hidro-
20 lizados etileno-anhídrido maleico, copolímeros hidrolizados
estireno-anhídrido maleico, copolímeros acrilamida-acrilato
sódico, polímeros de polivinilimidazolina y sales de los
mismos, etcétera. Otros agentes suspendedores bien conoci-
dos son sólidos finamente divididos tales como cera de si-
licato magnésico y sílice finamente dividida, vendida con
25 el nombre de "Cab-O-Sil", arcillas finamente divididas, et-
cétera. Son también útiles en ocasiones los materiales ten-
soactivos convencionales tales como octilfenoxipolietoxie-
tanol, lauril-sulfato sódico, estearato sódico, y otros.
Pueden emplearse catalizadores adecuados, usualmente en el
30 campo de 0,01% a 3% en peso referido al peso del monómero



o mezcla de monómeros, para provocar la iniciación de la formación de radicales libres en la reacción de polimerización. Como ejemplos pueden citarse peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de tert-butilo, perbenzoato de tert-butilo, peróxido de cumeno, y catalizadores azoicos tales como azodiisobutironitrilo, azodiisobutiramida, etc. Los disolventes adecuados extendedores de fase o separadores de fase incluyen, por ejemplo, metil-isobutilcarbinol, metil-isobutil-cetona, acetato de n-butilo, xileno, tolueno, iso-octano, clorobenceno, así como otros conocidos en la técnica.

A fin de facilitar a los expertos en la técnica la práctica de la presente invención, se sugieren los procedimientos o modos de operación siguientes a título de ilustración, expresándose las partes y porcentajes en peso a no ser que se indique específicamente otra cosa.

1) a) Equipo.-- Todos los procedimientos se llevan a cabo con el mismo equipo, con excepción hecha de variaciones en el tamaño del matraz. Se emplean matraces de tres bocas y de fondo redondo, de tamaños comprendidos entre 500 ml. y 12 litros, para la preparación de los copolímeros porosos y macrorreticulares en cantidades de 100 gramos a 1500 gramos. Las bocas, de conocida normalizada, se proveen de un agitador de acero inoxidable de dos paletas; un condensador de reflujo; una entrada de nitrógeno; y un termómetro de vástago largo y de 7,5 cm de inmersión, al que se une un cabezal sensible de conductividad que se conecta a un elevador, de la temperatura del recipiente a través de un relé electrónico para el control automático de la temperatura. El elevador de temperatura, que estaba provisto de



4 017 1969

una camisa calefactora y una boquilla de aire para calentamiento y enfriamiento, respectivamente, y los componentes electrónicos del sistema de control automático de la temperatura, son productos de Instruments for Research and Industry, Cheltenham, Pa. El motor de agitación para el mantenimiento de una velocidad de agitación constante durante la formación de las gotículas y la polimerización, es un motor de contra-par de torsión con una velocidad ajustable de 0 a 750 r.p.m., fabricado por Eberbach Corporation, Ann Arbor, Michigan.

1) b) En un matraz de 500 ml. se introducen 208,6 g. de líquido acuoso y 101,0 g. de líquido orgánico inmiscible que contiene los monómeros, de tal manera que la relación en peso de la fase acuosa a la orgánica es aproximadamente de dos a uno. La composición de la fase acuosa es 200 g. de agua, 6 g. de cloruro sódico (3,0% en peso referido al agua), 0,2 g. de gelatina (0,2% en peso referido a la fase orgánica), y 2,4 g. de poli(acrilato sódico) al 12,5% en peso en agua [el contenido de poli(acrilato sódico) es de 0,3% en peso referido a la fase orgánica]. La composición de la capa orgánica es 25 g. (0,2904 moles) de acrilato de metilo inhibido con 200 ppm de monometil éter de hidroquinona, 25 g. (0,07388 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial que contiene 89,7% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 10,3% en peso de éster de dimetacrilato, 50 g. (0,4894 moles, 50% en peso de la fase orgánica) de metil-isobutil-carbinol (MIBC), y 0,5 g. (1,0% del peso de monómero) de peróxido de lauroilo. En este procedimiento, la relación molar de acrilato de metilo al reticulador trifuncional es 3,93 y la relación molar de



4 OCT 1969

disolvente de los monómeros (MIBC) a copolímero es 1,3435. Después de la introducción de la solución acuosa, se añade una cantidad suficiente de hidróxido amónico acuoso concentrado (varias gotas) para elevar el pH hasta dejarlo comprendido entre 8 y 9. Después de purgar el sistema con nitrógeno, la mezcla inmiscible se agita a la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) a 145 r.p.m. con tantos ciclos de apertura y cierre de la agitación como sean necesarios para dispersar completamente todo el líquido orgánico en pequeñas gotículas (0,2 a 0,5 mm. de diámetro) en la capa acuosa. Cuando el sistema, en ausencia de agitación, no forma ya una capa orgánica claramente separada de las capas de gotículas y de agua, se calienta la dispersión en atmósfera de nitrógeno a 65°C durante 20 horas con la misma agitación utilizada para desarrollar las gotículas a fin de polimerizar el monómero líquido en esferas sólidas. El producto, un copolímero de 44,8% TMAATMP, 5,2% de dimetacrilato de trimetilolpropano (DMATMP), y 50% de acrilato de metilo, se enfría a la temperatura ambiente, se lava y se seca. El rendimiento de producto seco es de 45 g. ó 90% del teórico). Las propiedades físicas del copolímero se tabulan a continuación:

aspecto	blanco opaco
densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,590
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,229
porosidad, ml. poros x (ml. per las) ⁻¹	0,520
superficie específica interna, m ² g. ⁻¹	77
diámetro medio de poro, Å	456



1) c) Se repite el procedimiento de 1) b) anterior, excepto que se utilizan una diversidad de disolventes extendedores de fase en lugar del MIBC; los resultados se dan en la Tabla I siguiente:

5

10

15

20

25

30

1-10-69

TABLA I

Disolvente Extendedor	% Extendedor	Aspecto	Densidad Aparente g/ml	Densidad del Esqueleto g/ml	Porosidad ml.poros/ ml.perlas	Superficie espegfíca m ² -g	Diámetro me- dio de poro A
Xileno	50	blanco opaco	0,682	1,236	0,448	70	378
Acetato de n-butilo	50	blanco opaco	0,678	1,232	0,450	55	481
iso-octano	50	"rosetas de maiz", opaco	0,334	1,263	0,736	11	8387
MIBK*	50	blanco opaco	0,741	1,245	0,405	54	408

* metilisoobutil cetona





1) d) Se repite el procedimiento de 1) b) anterior excepto que se utiliza tolueno como disolvente extendedor de fase y una mezcla de monómeros de 50% de acrilato de metilo y 50% de TMAPMP. Las perlas resultantes tienen un aspecto blanco opaco con una superficie específica de aproximadamente 33 m² por gramo, un diámetro medio de poro de 365 Å, una densidad aparente de aproximadamente 0,9 g. por ml., y una porosidad de aproximadamente 0,27 ml de poros por ml de perlas.

2) a) Conforme a lo indicado en el procedimiento 1), 6000 g. de agua, 180 g. (3,0% referido al agua) de cloruro sódico, 6 g. (0,2% de la fase orgánica) de gelatina, y 72 g de una solución acuosa al 12,5% en peso de poliacrilato sódico [el contenido de poli(acrilato sódico) es de 0,3% en peso referido a la fase orgánica] se mezclan en un matraz de 12 litros hasta que se produce una solución homogénea. Después de ajustar el pH de la solución acuosa entre 8 y 9 por adición de amoniaco acuoso concentrado, se introduce en el reactor una mezcla de 900 g. (2,66 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial con 9 g. (1,0% en peso referido al monómero) de peróxido de lauroilo y 2100 g. (22,79 moles, 70% en peso de la fase orgánica) de tolueno. (El trimetacrilato de trimetilolpropano comercial, analizado por cromatografía gas-líquido, resultó estar constituido por 92% de triéster y 8% de diéster, es decir, de dimetacrilato de trimetilolpropano.) La dispersión del líquido orgánica en una fase acuosa se prepara a la temperatura ambiente a 80 r.p.m. con ciclos de apertura y cierre de la agitación hasta que sólo persisten, cuando cesa la agitación, gotículas y fase acuosa. La formación de la



4 OCT. 1969

dispersión requiere aproximadamente 15 minutos. Las gotículas se polimerizan en atmósfera de nitrógeno a 65°C durante 20 horas, convirtiéndose en esferas sólidas opacas; se lavan, y se secan. El rendimiento de copolímero seco es de 896 g., o 99,5% del teórico. Las características físicas de las perlas porosas son:

aspecto	blanco opaco
densidad aparente, g ml^{-1}	0,564
densidad del esqueleto, g ml^{-1}	1,245
porosidad, $\text{ml poros (ml perlas)}^{-1}$	0,547
superficie específica, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	445
diámetro medio de poro, $\overset{\circ}{\text{A}}$	87

2) b) Se repite el procedimiento de 2) a), excepto que se utiliza una muestra más pura de trimetacrilato de trimetilolpropano (100%). Las perlas de homopolímero de TMATMP tienen un diámetro medio de poro mayor de aproximadamente 80 $\overset{\circ}{\text{A}}$ y una superficie específica mayor de aproximadamente 400 m^2 por gramo.

3) a) Siguiendo las indicaciones de 1 (b) anteriores, se preparan perlas porosas de copolímero en un matraz de 1 litro a partir de una mezcla de 50 g. (0,499 moles) de metacrilato de metilo, 50 g. (0,148 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial, 1,0 g. de peróxido de lauroilo, y 100 g. (0,979 moles, 50% en peso de la fase orgánica) de metil-isobutilcarbinol. El trimetacrilato de trimetilolpropano comercial contiene 93% de triéster y 7% de diéster. La fase acuosa se compone de 400 g. de agua, 12 g. de cloruro sódico, 0,8 g. de gelatina, y 9,6 g. de solución acuosa al 12,5% en peso de poli(acri-



lato sódico). Se ajusta el pH de la fase acuosa con hidróxido amónico concentrado a 8-9; la velocidad de agitación para la formación de las gotitas de monómero es de 150 r.p.m. El rendimiento de perlas blancas, opacas y porosas, es de 99 g., o 98,0% del teórico. Las propiedades físicas determinadas son como sigue;

	aspecto	blanco opaco
	densidad aparente, g ml ⁻¹	0,605
	densidad del esqueleto, g ml ⁻¹	1,243
10	porosidad, ml poros(ml perlas) ⁻¹	0,513
	superficie, m ² g ⁻¹	160
	diámetro medio de poro, Å	212

3) b) Siguiendo el procedimiento de 3) a) arriba indicado, pero utilizando comonomeros distintos del acrilato de metilo, se producen perlas copolimeras de las siguientes composiciones y propiedades:

20

25

30

TABLA II

<u>Composición</u>			<u>Propiedades del Producto Final</u>				
% de Comonomero	% de TMATMP	% de DMATMP	Disolvente Añadido	% de Disolvente	Porosidad cc.poros/cc.perlas	Superficie específica m ² /g	Diámetro medio de poro A
nitrilo acrílico 50	46,5	3,5	MIBC	50	0,636	79	716
metacrilato de butilo 50	46,5	3,5	MIBC	50	0,312	118	132
metacrilato de metilo 50	46,5	3,5	MIBC	50	0,513	160	212
acrilato de etilo 50	46,5	3,5	MIBC	50	0,553	89	455





4) a) Se preparan perlas de copolímero porosas conforme al procedimiento general que se ha descrito en el método 1, a partir de una mezcla de 25 g. (0,347 moles) de ácido acrílico, 25 g. (0,0739 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial, que está constituido por 89,7% de triéster y 10,3% de diéster, 0,5 g. de peróxido de lauroílo, y 50 g. (0,430 moles, 50% en peso de la fase orgánica) de acetato de n-butilo. La fase acuosa para la formación de la dispersión se compone de 150 g. de agua, 61,3 g. de cloruro sódico (solución saturada de sal), y 2,1 g. de una solución acuosa al 30% en peso de poli(acrilato sódico). Se ajusta el pH de la fase acuosa a 8-9 antes de la formación de la dispersión. Se forman gotículas del monómero del tamaño apropiado a una velocidad de agitación de 215 r.p.m. en un matraz de 500 ml. El rendimiento de copolímero lavado y seco es de 47 g., o 94% del teórico. A continuación se dan las propiedades físicas y químicas:

	aspecto	perlas blancas, opacas, brillantes
20	densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,729
	densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,326
	porosidad, ml.poros(ml perlas) ⁻¹	0,450
	superficie específica, m ² g ⁻¹	32
25	diámetro medio de poro, Å	772
	capacidad de ácido carboxílico, meq. g. ⁻¹	5,87

5) a) Post-Reacción de los Copolímeros Macrorreticulares de TMATMP. Se trata medio equivalente gramo, 86,1 gramos, de un copolímero poroso compuesto de 50% en



4 60

peso de acrilato de metilo, 46% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano, y 4% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano, en 2-propanol y en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura de reflujo, durante 88 horas, con una

5 mezcla de 149 g. (1,5 moles, 32,27% de hidrazina) de solución acuosa de hidrazina y 84,1 g. (1,5 moles) de monohidrato de hidrazina. Durante el periodo de reacción la temperatura de reflujo se eleva desde 85°C a 120°C. Un espectro infrarrojo de una parte alícuota de las perlas, después de la separación de los reactivos por tratamiento con

10 metanol y secado, indicó que se había producido alguna reacción al cabo de 16,5 horas. Pasado dicho tiempo, la relación de la absorbancia de la banda de amida (1640 cm^{-1}) de la hidrazina a la banda de éster (1720 cm^{-1}) es 0,249.

15 Transcurridas las 88 horas, la relación de la absorbancia de la banda de amida (1635 cm^{-1}) de la hidrazina a la banda de éster (1705 cm^{-1}) es 1,178. El análisis elemental de nitrógeno indica que la hidrazonólisis de los grupos éster metílicos en el terpolímero se había producido en un grado

20 de 85,7% del teórico, si se supone que sólo son reactivos los grupos éster metílicos y que el peso equivalente del terpolímero es, conforme al cálculo, 172,18. A continuación se tabulan las propiedades químicas y físicas del polímero poroso:

25	aspecto	blanco opaco
	densidad aparente, g.ml^{-1}	0,540
	densidad del esqueleto, g.ml.^{-1}	1,357
	porosidad, $\text{ml. poros}(\text{ml perlas})^{-1}$	0,602
30	superficie específica, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	53



40

diámetro medio de poro, $\overset{\circ}{A}$ 842

análisis elemental:

	% C	46,29
	% H	7,71
5	% O	26,03
	% N	13,93

Las propiedades físicas del copolímero de partida son como sigue:

	aspecto	blanco opaco
10	densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,526
	densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,268
	porosidad, ml. poros(ml perlas) ⁻¹	0,585
	superficie específica, m ² g ⁻¹	79
	diámetro medio de poro, $\overset{\circ}{A}$	563

15 5) b) Siguiendo las indicaciones de 5) a) arriba consignadas, se desarrollan propiedades de intercambio de ión en los copolímeros de TMAPMP, tabulándose los resultados a continuación en la Tabla III:

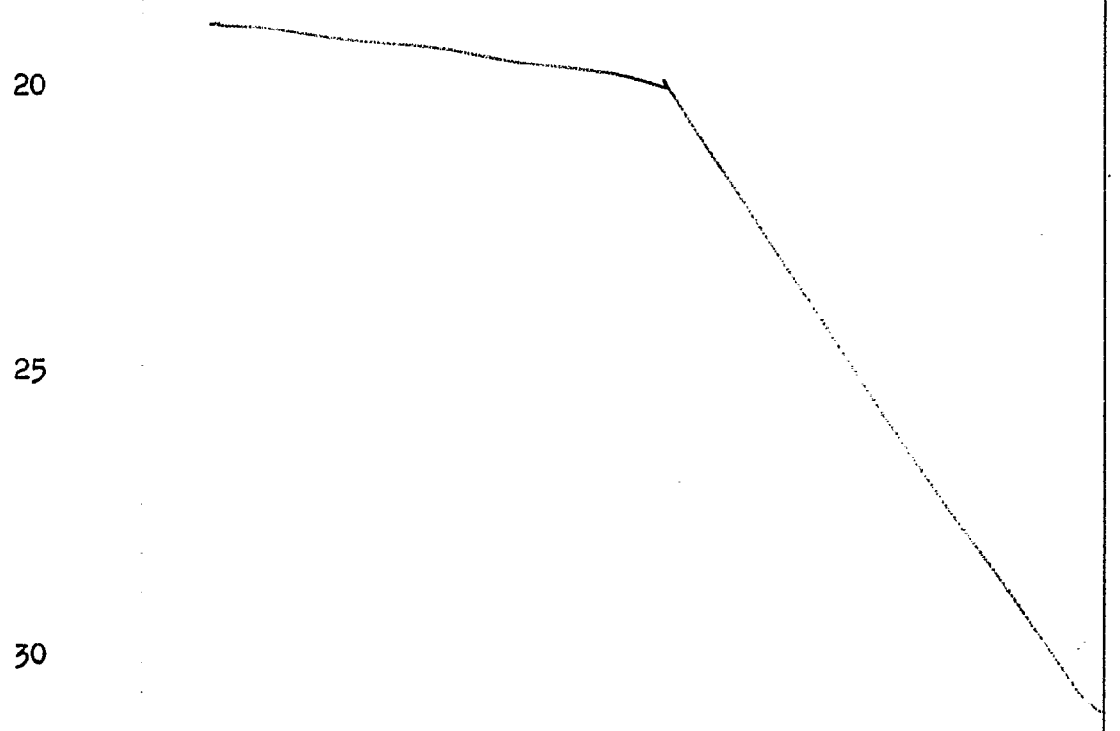


TABLA III

Composición de copolímero

% de TMAPMP	% de DMATMP	% de AM (1)	Exten- dedor de fase	Conc. de Post- Extende- dor de fase	% C	% H	% O	% N	Capacidad, meq. g. ⁻¹		
									Cambio de Anion	Cambio de Cation	% de sólidos
46	4	50	MIBC	50%	(2)DMAPA 58,10	8,53	27,30	3,99	1,96 1,46	1,71 2,36	34,7 35,9
46	4	50	MIBC	50%	DMAPA 58,00	8,43	25,76	5,64	2,38	3,64	33,9
46	4	50	Tolueno	50%	hidróli- sis 54,40	7,13	33,61	--	--	5,74	40,4
46	4	50	Tolueno	40%	(3)acidóli- sis 54,55	6,75	35,40	--	--	4,80	48,3

- (1) AM = acrilato de metilo
- (2) DMAPA = 3-dimetilamino propilamina
- (3) La acidólisis se lleva a cabo con ácido acético, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador





4 OCT.

Los copolímeros porosos de la presente invención son particularmente útiles como adsorbentes, tanto en sistemas acuosos como no-acuosos. Por ejemplo, a continuación se da la adsorción de fenoles a partir de diversos medios con un copolímero representativo de la presente invención:

5

6) a) Se pasan 37 volúmenes de lecho de una solución de 500 p.p.m. de fenol en hexano, a 25°C, a través de una columna de 5 ml. de un copolímero poroso macrorreticular constituido por 92% de trimetacrilato de trimetilolpropano y 8% de dimetacrilato de trimetilolpropano (preparado de acuerdo con las indicaciones de 2) a) anteriores), impulsados a un caudal de 0,067 ml. solución/ml. lecho/minuto. Antes de que la concentración de la solución saliente haya alcanzado una concentración de salida de 50 p.p.m. de fenol, han pasado 31 volúmenes de lecho de la solución de entrada. Un total de 77,1 miligramos, ó 99,5% del soluto de entrada es adsorbido por la resina contenida en la columna para esta concentración de salida.

10

15

20

6) b) Se repite el procedimiento 6) a) anterior con solución de 500 p.p.m. de fenol en agua desionizada. Antes de que la concentración de la solución saliente haya alcanzado una concentración de salida de 50 p.p.m. de fenol, han pasado 18 volúmenes de lecho de la solución de fenol en agua.

25

6) c) Adsorción de Acidos Grasos a partir de Soluciones Acuosas y No-Acuosas. Procedimientos de Equilibrio a 25°C. Un gramo del copolímero adsorbente utilizado en 6) a) según se indica arriba, se pone en contacto con una solución de 20 ml. de ácido graso en agua o en tolueno (después del hinchamiento del adsorbente con el disolvente apro

30



piado). Los resultados que se muestran en la Tabla IV indican que la adsorción a partir de la solución acuosa aumenta con el número creciente de átomos de carbono (y por consiguiente, con la hidrofobicidad creciente del sorbato).

5 Por otra parte, la adsorción de la solución en tolueno disminuye con la hidrofobicidad creciente de la molécula, pero se hace considerable para las moléculas más polares. Así pues, pueden conseguirse separaciones debidas a la adsorción selectiva de los adsorbentes alifáticos o copolímeros porosos de esta invención, tanto en soluciones
10 acuosas como no-acuosas.

TABLA IV
Experimentos de equilibrio a 25°C

		<u>Acido Acético</u>	
15	<u>Solución acuosa</u>	<u>Solución Toluénica</u>	
	Cantidad adsorbida	Cantidad adsorbida	Conc. de equil. moles/lt
	Conc. de equil. moles/lt.		
	<u>m.moles . 10²</u>	<u>m.moles . 10²</u>	
	g.	g.	
20	52,8	87,4	0,144
	97,7	150,1	0,296
	144,8	207,7	0,448

		<u>Acido butírico</u>	
25	<u>Solución acuosa</u>	<u>Solución Toluénica</u>	
	Cantidad adsorbida	Cantidad adsorbida	Conc. de equil. moles/lt
	Conc. de equil. moles/lt.		
	<u>m.moles . 10²</u>	<u>m.moles . 10²</u>	
	g.	g.	
	94,6	39,9	0,103
	158,6	64,2	0,210
	217,7	92,0	0,316

30 6) d) Se repite el procedimiento de 6) a) arriba.



indicado con una solución de 500 p.p.m. de fenol en hexano pero utilizando una columna de 5 ml. de un copolímero macrorreticular poroso constituido por 50% de metacrilato de metilo, 46,5% de trimetacrilato de trimetilolpropano y 3,5% de dimetacrilato de trimetilolpropano (obtenido de acuerdo con las indicaciones del procedimiento 3) a) anterior). Después de haber pasado 28 volúmenes de lecho de la solución de entrada, no se detecta todavía nada de fenol en la solución efluente, y sólo después de que han pasado 31 volúmenes de lecho es cuando el fenol alcanza una concentración de 50 p.p.m. en la solución efluente.

Los adsorbentes porosos de esta invención son útiles también para adsorber sustancias coloreadas a partir de soluciones acuosas de azúcar, así como para decolorar otras soluciones y sistemas acuosos y no-acuosos.

7) Síntesis de Copolímero Poroso de 50% en Peso de Diacetona-Acrilamida (n-[2-(2-Metil-4-oxopentil)]-acrilamida) y 50% en Peso de Trimetacrilato de Trimetilolpropano

Se prepara una dispersión de gotículas de monómero en agua agitando un sistema de dos fases de monómero y agua a un número adecuado de r.p.m., a la temperatura ambiente, para obtener el tamaño de perla adecuado. La fase acuosa, que está presente en la dispersión final en una relación en peso referida a la fase orgánica de 3 a 1, se compone de 423 g de agua (23,47 moles), 171 g. (2,93 moles) de cloruro sódico, y 3,0 g. (aprox. $1,5 \times 10^{-6}$ moles) de sal de poli(bisulfato de vinilimidazolinio) (peso molecular 2×10^6). La sal de poli(bisulfato de vinilimidazolinio) se disuelve por adición lenta del sólido pulverizado a una par



te del agua, con mezclado rápido, en un matraz de tres bocas con fondo redondo. El resto del agua y el cloruro sódico se introducen con agitación para dar una solución acuosa homogénea. Se prepara por separado la fase orgánica mezclando 35,0 g. (0,2068 moles) de diacetona acrilamida, 35,0 g. (0,1035 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial (94% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 6% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano), 130,0 g. (1,27 moles) de metilisobutilcarbinol, y 0,7 g. (1,756 x 10⁻³ moles) de peróxido de lauroilo hasta alcanzar homogeneidad. Se vierte la solución orgánica en el reactor, y se forman las gotículas orgánicas en el medio acuoso por agitación (183 r.p.m.). Cuando toda la fase orgánica se ha transformado en gotículas sin que quede nada como tal fase principal, se calienta el sistema a 65°C y se mantiene a esta temperatura durante 20 horas. El copolímero opaco resultante se enfría a la temperatura ambiente, se libera de aguas madres, se lava tres veces con agua (un volumen de lecho en cada lavado), cinco veces con metanol, tres veces con dicloruro de etileno, cuatro veces con metanol, y se seca durante una noche en una estufa de vapor a 75°C. Se analizan las propiedades físicas de una fracción de tamaño de grano comprendido entre 841 y 595 micras (20,30 Mallas de la Serie de Tamices de los Estados Unidos). El rendimiento de copolímero seco es el 95,7% del teórico. El porcentaje en peso de nitrógeno en el copolímero final es de 3,94%.

Las propiedades físicas se dan a continuación:

aspecto	blanco opaco o blanquecino
densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,692
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,181



porosidad, % en vol.	41,4
superficie específica, $m^2 g^{-1}$	68
diámetro medio de poro, $\overset{o}{A}$	351

5 Este copolímero es efectivo para la adsorción de fenol a partir de soluciones no-acuosas y, en particular, para separar fenol de hexano y también fenol de benceno. Una aplicación muy práctica de esto es la separación de fenol de los aceites crudos.

10 8) Síntesis de Copolímero Poroso de 50% en Peso de Metacrilato de 2-(Etil-tio)-Etilo y 50% en Peso de Trimetacrilato de Trimetilpropano

15 Se prepara una dispersión de gotículas de monómero en agua como en el procedimiento 7 anterior. La composición de la fase acuosa es 423 g. (23,47 moles) de agua, 171 g. (2,93 moles) de cloruro sódico, y 3,0 g. (aprox. $1,5 \times 10^{-6}$ moles) de sal de poli(bisulfato de vinilimidazolinio) (peso molecular aproximado 2×10^6). La fase orgánica se compone de 70,0 g. (0,4017 moles) de metacrilato de 20 2-(etiltio)-etilo, 70,0 g. (0,2069 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial (94% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 6% en peso de trimetilpentano), y 1,4 g. ($8,53 \times 10^{-3}$ moles) de azobisisobutironitrilo. La relación en peso de fase acuosa a fase orgánica es aproximadamente de 3:1. Se forman las gotículas de monómero 25 a la temperatura ambiente por agitación a la velocidad de agitación que proporciona el tamaño adecuado de partícula (210 r.p.m. en este ejemplo). Se calienta la dispersión a 65°C, y se mantiene a 65°C durante 20 horas. Las perlas blancas opacas se enfrían a la temperatura ambiente, se lavan 30 tres veces con agua, cinco veces con metanol, tres veces

4 OCT.



con dicloruro de etileno; y cuatro veces con metanol, y se secan en una estufa de vapor durante una noche a 75°C. El rendimiento de producto seco es el 97,9% del teórico; el contenido de azufre es de 9,53% en peso, conforme al análisis elemental. Se determinan las propiedades físicas de una fracción de tamaño de grano comprendido entre 841 y 595 micras, separada con la Serie de Tamices de los Estados Unidos, indicándose a continuación dichas propiedades:

	aspecto	blanco opaco o blanquecino
10	densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,731
	densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,220
	porosidad, % en vol.	40,1
	superficie específica, m ² g ⁻¹	81
	diámetro medio de poro, A	271

15 Este copolímero puede utilizarse en una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, en la separación de fenol a partir de soluciones no-acuosas.

20 9. Síntesis de Copolímero Poroso de Metacrilato de 2-(Etil-sulfinil)-Etilo con Trimetacrilato de Trimetilolpropano

25 Se introducen en un reactor, con agitación, 11,3 g. de peróxido de hidrógeno acuoso (0,1 mol de H₂O₂ al 30% en peso), 37,8 g. (0,10 pesos equivalentes basados en análisis elemental de azufre) de un copolímero de 50% en peso de metacrilato de etiltioetilo reticulado con 47% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 3% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano, y 200 ml. de ácido acético glacial. Al mezclar los tres componentes a la temperatura ambiente se produce un efecto exotérmico muy ligero de 30 30°C aproximadamente. Después de 16 horas aproximadamente de



reposo durante una noche, la mezcla contiene peróxido de hidrógeno sin reaccionar. Por ello, se calienta la mezcla a 50°C durante 20 horas, después de lo cual una determinación de peróxido de hidrógeno da resultado negativo. El líquido intersticial se separa del copolímero por sifonación y el copolímero se lava sucesivamente 3 veces con agua y 4 veces con metanol. Cada tratamiento con agua y metanol se lleva a cabo durante 40 minutos aproximadamente, después de lo cual se separa por sifonación la masa de líquido. El rendimiento de producto seco es el 93,6% del teórico; el análisis elemental indica 7,60% en peso de azufre, 27,97% en peso de oxígeno, 54,29% en peso de carbono, y 7,51% en peso de hidrógeno. Las propiedades físicas son como sigue:

	aspecto	blanco opaco o blanquecino
15	densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,706
	densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,028
	porosidad, % en vol.	44,9
	superficie específica, m ² g ⁻¹	69,5
	diámetro medio de poro, Å	366

Este producto, es decir, el sulfóxido o producto de mono-oxidación, presenta excelentes propiedades adsorbentes, por ejemplo para separar benceno de hexano, así como para separar por adsorción ácido oleico de tolueno y ácido acético de tolueno.

25 10) Síntesis de Copolímero Poroso de Metacrilato de 2-(Etil-sulfonil)etilo con Trimetacrilato de Trimetilolpropano

30 Se introducen en un reactor de 3 litros, con agitación, 344 g. (1,0 equiv. gramo basado en un contenido de azufre por análisis elemental de 9,32%; peso equiv., 344,03)



de un copolímero cuya composición es 50% en peso de metacrilato de 2-(etiltio)etilo, 47% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 3% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano, y 1,5 litros (1573,5 g., 26,20 moles) de ácido acético glacial. Transcurrido un periodo de media hora se añaden 567 g. (5,0 moles de H_2O_2) de peróxido de hidrógeno acuoso al 30%, con enfriamiento externo a fin de mantener una temperatura de 35°C. Se agita la suspensión durante 48 horas, se sifona el líquido intersticial del copolímero, y se lava el copolímero sucesivamente 4 veces con agua y 4 veces con metanol para separar el ácido acético y el exceso de peróxido de hidrógeno. Cada tratamiento de lavado se lleva a cabo con una duración aproximada de 40 minutos, después de lo cual se separa por sifonación la masa de líquido. El rendimiento de producto seco es 375 g. ó 98,5% del teórico; el análisis elemental indica 8,30% en peso de azufre, 29,47% de oxígeno, 54,06% en peso de carbono, y 7,45% en peso de hidrógeno. El peso fórmula calculado es 380,52 g., con un análisis elemental calculado de 54,46% C, 7,27% H, 29,84 O, y 8,43% S. Se calcula que la fórmula empírica es $C_{17,25}H_{27,44}O_{7,10}S$. Las propiedades físicas determinadas se dan a continuación:

aspecto	blanco opaco o blanquecino
densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,722
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,305
porosidad, % en vol.	44,7
superficie específica, m ² g. ⁻¹	66
diámetro medio de poro, Å	375

Este producto (oxidado a la forma de sulfona) presenta excelentes propiedades como adsorbente, por ejemplo



plo en la adsorción de benceno a partir de hexano, y en la separación por adsorción de ácido oleico o ácido acético a partir de tolueno.

11) Síntesis de Copolímero Poroso de Metacrilato de 2-Hidroxipropilo con Trimetacrilato de Trimetilolpropano

Se prepara una dispersión de gotículas de monómero en agua como se describe en el procedimiento 7 anterior. La composición de la fase acuosa es 423 g. (23,47 moles) de agua, 171 g. (2,93 moles) de cloruro sódico, y 3,0 g. (aprox. $1,5 \times 10^{-6}$ moles) de sal de poli(bisulfato de vinilimidazolinio) (peso molecular, aprox. 2×10^6). La fase orgánica se compone de 50 g. (0,3468 moles) de metacrilato de 2-hidroxipropilo, 50 g. (0,1478 moles) de trimetacrilato de trimetilpropano comercial (93% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 7% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano), 100 g (1,0854 moles) de tolueno, y 1,0 g. ($2,51 \times 10^{-3}$ moles) de peróxido de lauroilo.

La relación en peso de fase acuosa a fase orgánica es aproximadamente de 3 a 1. Las gotículas de monómero se forman a la temperatura ambiente por agitación a la velocidad que es capaz de producir el tamaño de partícula adecuado (153 r.p.m. en este ejemplo). La dispersión se calienta a 65°C y se mantiene a 65°C durante 20 horas. Las perlas blancas opacas se enfrían a la temperatura ambiente, se lavan 3 veces con agua, 5 veces con metanol, 3 veces con dicloruro de etileno, y 4 veces más con metanol, y se secan en una estufa de vapor durante una noche a 75°C. El rendimiento de producto seco es de 100 g. ó el



100% del teórico. Se analizan las propiedades físicas de una fracción de 841 a 595 micras, separada con las mallas 20 a 30 de la Serie de Tamices de los Estados Unidos, encontrándose los siguientes valores:

5	aspecto	blanco opaco o blanquecino
	densidad aparente, g.m. ⁻¹	0,612
	densidad del esqueleto, g.m. ⁻¹	1,295
	porosidad, % en vol.	52,7
	superficie específica, m ² g. ⁻¹	97
10	diámetro medio de poro, A	354

12) Síntesis de Copolímero Poroso de Metacrilato de 2-Hidroxietilo con Trimetacrilato de Trimetilolpropano

15 Se prepara una dispersión de gotículas de monómero en agua como se ha descrito en el procedimiento 7 anterior. La composición de la fase acuosa es 423 g. (23,47 moles) de agua, 171 g. (2,93 moles) de cloruro sódico, y 3,0 g. (aproximadamente $1,5 \times 10^{-6}$ moles) de sal de poli(vinilimidazolínio) (peso molecular aprox. 2×10^{-6}). La fase orgánica está constituida por 50 g. (0,3842 moles) de metacrilato de 2-hidroxietilo, 50 g. (0,1478 moles) de trimetacrilato de trimetilolpropano comercial (93% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 7% en peso de dimetacrilato de trimetilolpropano), 100 g. (0,9788 moles) de metilisobutilcarbinol, y 1,0 g. ($2,5 \times 10^{-3}$ moles) de peróxido de lauroilo.

25 La relación en peso de fase acuosa a fase orgánica es aproximadamente de 3 a 1. El copolímero se obtiene a partir de las gotículas de monómero por polimerización con una velocidad de agitación de 200 r.p.m. a 65°C durante 20 horas. Las perlas blancas opacas de copolímero se



4 OCT 1969

aislan y se purifican como se describe en el procedimiento 7 anterior. A continuación se dan las propiedades físicas de la fracción de 841 a 595 micras. (Serie de Tamices de los Estados Unidos). El rendimiento de producto seco es de 99 g., o sea, el 99% del teórico.

5

aspecto	blanco	opaco o blanquecino
densidad aparente, g.ml. ⁻¹		0,995
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹		1,328
porosidad, % en vol.		25,1
superficie específica, m ² g ⁻¹		49
diámetro medio de poro, A		204

10

13) Síntesis de Copolímero Poroso de N,N-Dimetilacrilamida con Tetrametacrilato de Pentaeritrita

Se prepara una dispersión de gotículas de monómero en agua, y se polimeriza como se describe en el procedimiento 7 anterior. La fase orgánica está constituida por 50 g. (0,5044 moles) de N,N-dimetilacrilamida, 37,5 g. (0,0918 moles) de tetrametacrilato de pentaeritrita, 12,5 g. (0,0367 moles) de trimetacrilato de pentaeritrita, 100 g. (0,9420 moles) de xileno, y 1,0 g. (2,51 x 10⁻³ moles) de peróxido de lauroilo. Los monómeros de tetrametacrilato y trimetacrilato de pentaeritrita se suministran como solución al 51% en peso en xileno, siendo el 75% en peso de la misma tetra-éster, y el 25% en peso restante, triéster. La distribución en tamaño de gotículas se consigue a 198 r.p.m.; el rendimiento de copolímero blanco opaco es el 88% del teórico. Las propiedades físicas del producto, purificado como en el procedimiento 7 anterior, se dan a continuación. El contenido de nitrógeno del copolímero es 6,15% en peso.

15

20

25

30



aspecto	blanco opaco o blanquecino
densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,529
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,230
porosidad, % en vol.	57,0
superficie específica, m ² g ⁻¹	296
diámetro medio de poro, A	146

5

14) Síntesis de Copolímero Poroso de Metacrilato de 2-(N,N-Dimetilamino)-etilo Reticulado con Tetrametacrilato de Pentaeritrita

10

Se obtiene el copolímero poroso en forma de perlas esféricas como se ha descrito en el procedimiento 7 anterior. Las gotículas de monómero se forman a 176 r.p.m.; la polimerización y la purificación del producto se llevan a cabo exactamente como se ha descrito en el procedimiento 7. La fase orgánica se prepara a partir de 50 g.

15

(0,3180 moles) de metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo, 37,5 g. (0,0918 moles) de tetrametacrilato de pentaeritrita, 12,5 g. (0,0367 moles) de trimetacrilato de pentaeritrita, 100 g. (0,9420 moles) de xileno, y 1,0 g. (2,51 x 10⁻³ moles) de peróxido de lauroilo. El monómero de los ésteres de pentaeritrita se manipula en forma de una solución al 51% en peso de éster en xileno; la composición del éster es 75% en peso de tetrametacrilato de pentaeritrita y 25% en peso de trimetacrilato de pentaeritrita. El rendimiento de producto con 3,32% en peso de nitrógeno es 70 g., o sea, el 70% del teórico. Las propiedades físicas del producto se dan a continuación.

20

25

aspecto	blanco opaco o blanquecino
densidad aparente, g.ml. ⁻¹	0,955
densidad del esqueleto, g.ml. ⁻¹	1,207

30



porosidad, % en vol.	20,9
superficie específica, m ² g ⁻¹	88
diámetro medio de poro, Å	99

5 Los productos copolímeros porosos de los procedimientos 11, 12, 13 y 14, son todos ellos adsorbentes efectivos y pueden utilizarse, por ejemplo, para separar por adsorción fenol de hexano.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 30 de Agosto de 1.968, bajo el Nº 756.392 (parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1. Un procedimiento de preparar un polímero macroreticular poroso por polimerización en suspensión, caracterizado por el hecho de que, al menos, un monómero que comprende de dos a cien por cien de un metacrilato polifuncional que contiene por lo menos tres grupos de metacrilato es polimerizado en suspensión a 40-120°C en presencia de un disolvente extendedor de fase, cuyo disolvente es miscible con el monómero de metacrilato polifuncional, pero que no disuelve el polímero, para formar un polímero reticulado rígido con poros de diámetro medio de por lo menos 15 Å y una



superficie específica de, por lo menos, 5 m^2 por gramo.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el metacrilato polifuncional es trimetacrilato de trimetilolpropano o tetrametacrilato de pentaeritrita.

5

3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la mezcla monómera empleada en la polimerización contiene un co-monómero no aromático, alifático, que pueda estar monoetilénicamente insaturado o que puede ser un monómero difuncional, copolimerizado con el metacrilato polifuncional.

10

4. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el co-monómero es diacetona acrilamida o N,N-dimetacrilamida.

15

5. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el co-monómero es metacrilato de 2-hidroxi-etilo o metacrilato de 2-hidroxi-propilo.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el co-monómero es metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etilo.

20

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque las condiciones se ajustan para producir gránulo finamente divididos.

8. Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el metacrilato polifuncional es trimetacrilato de trimetilolpropano copolimerizado con metacrilato de 2-(etiltio)-etilo, metacrilato de 2-(etilsulfinil)-etilo o metacrilato de 2-(etilsulfonil)-etilo.

25

9. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho polímero se produce a partir de

30



4 OCT

aproximadamente 50% de acrilato de metilo, aproximadamente 5,2% de dimetacrilato de trimetilolpropano y aproximadamente 44,8% de trimetacrilato de trimetilolpropano, siendo todos los porcentajes en peso.

5 10. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho polímero se produce a partir de aproximadamente 92% de trimetacrilato de trimetilolpropano y aproximadamente 8% de dimetacrilato de trimetilolpropano, siendo todos los porcentajes en peso.

10 11. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho polímero se produce a partir de aproximadamente 50% de metacrilato de metilo, aproximadamente 46,5% de trimetacrilato de trimetilolpropano y aproximadamente 3,5% de dimetacrilato de trimetilolpropano, siendo todos los porcentajes en peso.

15 12. Un procedimiento de preparar un polímero macro-reticular poroso.

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

20 Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

4 OCT. 1969

P.A.

Alberca de Elizaburu
Por Poder

25

30

JQ

1-10-69