



**382932**

**382932**

Nº 382.932

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-  
silvania, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE  
RESINAS"

=====

Inventor : Robert Winn Walker

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.  
nº 851.456 de fecha 19 Agosto 1969.

382932



SECRETARIA TECNICA
GRATIFICACION I.P.C.
CLASE <u>B01</u>
SUBCLASE <u>J</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de nuevas resinas que son útiles como adsorbentes y como resinas de intercambio iónico débilmente básicas.-

- 5. Cuando las resinas de intercambio aniónico convencionales se convierten durante su uso de su forma básica a su forma ácida, sufren un cambio de volumen o hinchado importante. Durante la regeneración, las resinas pasan de sus formas ácidas a sus formas básicas, pasando así por el cambio de volumen original en el sentido opuesto. Después de va
- 10. rios de estos ciclos base-a-ácido-a-base, los cambios en vo lumen repetidos de los gránulos de intercambio iónico causa que se fragmenten o se rompan, llevando a una disminución de su utilidad, y en particular de su utilidad de intercam
- 15. bio iónico y de adsorción. Por lo tanto, sería deseable tener una resina de intercambio iónico que estuviera sometida a poco o ningún cambio de volumen durante su uso y por lo tanto que mostrara una mayor resistencia a la fragmentación física. En el J. Chem. Soc. 1963, 1519, y en la patente is
- 20. raelí 14445/1960, Heller et al. describen N-óxidos de ciertas resinas de piridina polivinilo. Sin embargo, cuando se utilizaban como intercambiadores aniónicos, estos polímeros mostraban un gran cambio de volumen en las diferentes formas



382932

iónicas, hecho que es una desventaja reconocida para muchas operaciones. -----

- La presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una resina con una matriz polimérica entrecruzada a la que están unidos grupos de óxido de amina terciarios en los que los sustituyentes sobre el nitrógeno amínico, si están unidos juntos para formar un anillo, forman un anillo heterocíclico que es saturado y, opcionalmente, los grupos amino terciarios cuyos sustituyentes del nitrógeno amínico, si están unidos juntos para formar un anillo, también forman un anillo heterocíclico que es saturado, teniendo la matriz de resina por lo menos un 5% de los mencionados grupos de óxido de amina basado sobre el número total de los mencionados grupos de amina y de óxido de amina. -----
- 5.
  - 10.
  - 15.

- En pruebas llevadas a cabo con resinas dentro del campo de aplicación de la invención, las resinas mostraron poco o ningún cambio de volumen durante las operaciones de ciclado ácido y base con la mejora consiguiente en la estabilidad física. -----
- 20.

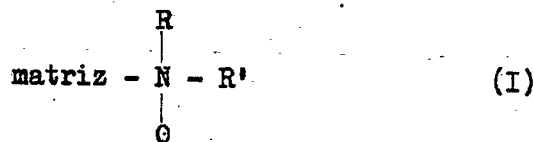
La invención prevé el preparar las nuevas resinas

382932



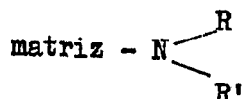
- por oxidación de una matriz de resina polimérica entrecruzada con grupos amino terciarios apropiados de manera que por lo menos 5% de tales grupos se conviertan en grupos de óxido de amina terciarios. Las resinas preparadas según la
5. invención pueden también tener otros grupos que contengan nitrógeno distintos de los grupos amino terciarios y óxido de amina terciaria, tales como grupos amido, nitro o ciano. Como se describe más abajo, el porcentaje de grupos de óxido de amina puede variarse fácilmente entre un 5% y 100%, y el
10. grado de conversión a la funcionalidad óxido de amina puede escogerse de manera que de los mejores resultados en una aplicación específica. - - - - -

15. Los grupos de óxido de amina terciaria en las resinas preparadas según la invención tendrán generalmente la fórmula



20. donde R y R' son grupos alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo, iguales o distintos, o donde R y R' pueden tomarse juntos para formar un anillo heterocíclico saturado con el átomo de nitrógeno incorporado o pueden estar unidos con un grupo R o R' en otro grupo funcional que contenga nitrógeno a través de una cadena de alquileno o de alquilenamino. Los grupos amino terciarios tendrán generalmente la fórmula

382932



(II)

donde R y R' son como se definieron anteriormente. - - - - -

5. Entre los grupos que R y R' pueden representar están metilo, etilo, propilo, hexilo, ciclohexilo, dodecilo, fenilo, bencilo, p-metilbencilo y similares. Entre los grupos heterocíclicos que R y R' tomados juntos pueden formar están pirrolidinilo, piperidino, morfolino y similares. - - -

10. En la preparación de las resinas nuevas que contienen óxido de amina según la presente invención es útil una amplia variedad de matrices de resinas poliméricas, y puede usarse cualquier resina polimérica con grupos funcionales amino terciarios. Dichas resinas incluyen tanto las del tipo macrorreticular y de gel, como una amplia variedad de resinas condensadas. Todas las resinas utilizadas en la preparación de las resinas según la invención que contienen
15. óxidos de amina son conocidas y se pueden obtener de cierto número de procedencias. - - - - -

20. Las resinas del tipo macrorreticular y de gel que contienen grupos amino terciarios han sido descritas ampliamente en la técnica anterior. En general, se utilizan tipos similares de materiales monoméricos en la preparación de los dos tipos de resina macrorreticular y de gel, si bien se varía el procedimiento de preparación para conferir características distintas, especialmente porosidad dife-

382932



- rente, a los dos tipos de resina. Cuando se utilizan las resinas del tipo macrorreticular o de gel para preparar las resinas según la invención, la naturaleza del polímero que constituye el esqueleto de la resina no es importante, siendo el único requisito el que la resina contenga últimamente
5. grupos amino terciarios que puedan convertirse en grupos de óxido de amina terciaria. Sin embargo, en general, el esqueleto de estas resinas será un copolímero entrecruzado de
10. (1) un monómero poli-insaturado, que contenga una pluralidad de grupos  $\text{CH}_2=\text{C}$  no conjugados, que actúa como el agente de entrecruzamiento y (2) un monómero monoetilénicamente no saturado. - - - - -

- Agentes de entrecruzamiento poli-insaturados apropiados incluyen divinilbenceno, diviniltoluenos, divinilnftalenos, ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, divinilxileno, diviniletilbenceno, divinilsulfona, divinilcetona, divinilsulfuro, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbaliato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendiacrilamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilbenceno, trivinilnaftaleno, polivinilantra-cenos y los éteres polialifílicos y polivinílicos de glicol glicerol, pentaeritritol, resorcinol y los derivados mono-
- 15.
- 20.
- 25.

382932



tio o ditio de glicoles. - - - - -

5. Los monómeros de entrecruzamiento preferidos incluyen hidrocarburos aromáticos polivinílicos, tales como divinilbenceno y trivinilbenceno, dimetacrilatos de glicol, tales como dimetacrilato de etilenglicol, y éteres polivinílicos de alcoholes polihidroxílicos, tales como divinoxietano y trivinoxipropano. La cantidad de agente de entrecruzamiento puede variarse ampliamente pero puesto que la capacidad utilizable total de la resina final como resina de intercambio aniónico disminuye con un incremento en la cantidad de agente de entrecruzamiento, es generalmente adecuada una cantidad de un 2% a un 20%, y preferentemente un 3 a 10%, sobre una base molar. - - - - -

10.

15. Los monómeros monoetilénicamente no saturados apropiados incluyen ésteres del ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de terbutilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de bencilo, acrilato de fenilo, acrilato de alquifenilo, acrilato de etoximetilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de etoxipropilo, acrilato de propoximetilo, acrilato de propoxietilo, acrilato de propoxipropilo, acrilato de etoxifenilo, acrilato de etoxibencilo, acrilato de etoxiciclohexilo, los ésteres correspondientes del ácido metacrílico, estireno, o, m y p-metilestirenos, y o, m, y p-etilestirenos, vinilnaftaleno y viniltolueno. Una clase de monómeros de particular interés consiste en esti-

20.

25.

382932



reno y los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con un alcohol alifático de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. - - - - -

- La reacción de polimerización se lleva generalmente a cabo en presencia de un catalizador. Catalizadores apropiados que proporcionen radicales libres que funcionen como iniciadores de la reacción incluyen peróxido de benzoi
5. lo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, pe  
róxido de tetralina, peróxido de acetilo, peróxido de ca  
proilo, perbenzoato de t-butilo, diperftalato de t-butilo,  
10. peróxido de metiletilcetona. - - - - -

- La cantidad de catalizador de peróxido requerida es aproximadamente proporcional a la concentración de la mezcla de monómeros. El intervalo corriente es 0,01% a 5% de catalizador respecto al peso de la mezcla de monómeros.
15. La cantidad óptima de catalizador viene determinada en gran parte por la naturaleza de los monómeros particulares esco  
gidos, incluyendo la naturaleza de las impurezas que pueden  
acompañar a los monómeros. - - - - -

- Otra clase apropiada de compuestos que generan ra  
20. dicales libres que pueden usarse como catalizadores son los catalizadores de tipo azo que incluyen por ejemplo, azodi  
isobutironitrilo, azodiisobutiramida, azobis(alfa,alfa-dime  
tilvaleronitrilo), azobis(alfa-metilbutironitrilo), azobis  
(metilvalerato) de dimetilo, dietilo o dibutilo. Estos y  
25. otros compuestos azo similares, que sirven como iniciadores de radicales libres, contienen un grupo -N=N- unido a áto  
mos de carbono alifáticos, por lo menos uno de los cuales

382932



es terciario. Generalmente es suficiente una cantidad de 0,01% a 2% del peso de monómero o monómeros. - - - - -

- En la preparación de resinas de tipo gel, puede usarse una amplia variedad de procesos de polimerización bien conocidos en esta técnica. Sin embargo, el método preferido es la polimerización por emulsión o suspensión en un líquido, tal como agua, que no sea un disolvente para el material monomérico. Este método produce el polímero directamente en forma de pequeñas esferas o gránulos cuyo tamaño puede controlarse y regularse. Por ajustes en la composición del medio de suspensión y en la velocidad de agitación durante la polimerización, puede conseguirse que el procedimiento de polimerización por suspensión produzca esferas o gránulos de un amplio intervalo de tamaños de partícula efectivos. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En la preparación de resinas macrorreticulares, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un precipitante que es un líquido (a) que actúa como un disolvente para la mezcla monómera y es químicamente inerte bajo las condiciones de polimerización y (b) que está presente en tal cantidad y que ejerce tan pequeña acción solventante sobre el copolímero entrecruzado producido que la separación de fases del copolímero producido tiene lugar como se pone de manifiesto por el hecho de que el copolímero producido no es más que semitransparente y es preferentemente opaco cuando está asociado con un líquido que tiene un índi-
- 20.
- 25.

382932



ce de refracción distinto. - - - - -

La determinación del precipitante más efectivo y las cantidades requeridas para la formación de un copolímero particular pueden variar en cada caso a causa de los numerosos factores implicados. Sin embargo, aunque no hay ninguna clase "universal" o simple de precipitantes aplicables a todos los casos, no es demasiado difícil determinar qué precipitantes serán efectivos en una situación dada. Pueden probarse empíricamente los requisitos de solubilidad con la mezcla de monómero y la baja acción solvatante sobre el copolímero producido y las solubilidades de muchos monómeros y copolímeros son bien conocidas en publicaciones y libros de texto. - - - - -

Los copolímeros entrecruzados son generalmente insolubles, pero, según el grado de entrecruzamiento pueden hincharse con líquidos que pueden considerarse que son buenos "disolventes" y si el copolímero entrecruzado producido se solvata de esta manera por un líquido de forma que sufra hinchado entonces el líquido en cuestión no es apropiado como precipitante. - - - - -

Como otra guía para la selección de un precipitante adecuado puede hacerse referencia a la literatura científica, por ejemplo, tal como se discute en Hildebrand and Scott, Solubility of Non-Electrolytes, 3 ed., N.Y., 1950.

En general, puede decirse que deben existir diferencias suficientemente amplias en los parámetros de solubilidad del

382932

8



- copolímero y del disolvente, respectivamente, para que el precipitante sea efectivo y que, una vez que se ha encontrado un precipitante efectivo, puede predecirse el comportamiento de muchos otros líquidos de la posición relativa del polímero y precipitante de referencia en las tablas publicadas, dentro de la exactitud de dicha información publicada. Además, si el parámetro de solubilidad de un polímero dado ocupa una posición intermedia en estas tablas, pueden ser efectivos disolventes con parámetros más altos o más bajos. - - - - -
- 5.
- 10.

- Para efectuar la separación de las fases se requiere una concentración mínima de cualquier precipitante particular. Esto es comparable a la observación de que muchos sistemas líquidos que contienen dos o más componentes son homogéneos cuando están presentes algunos componentes en sólo cantidades mínimas; pero, si se supera la concentración crítica tendrá lugar la separación en más de una fase líquida. La concentración mínima del precipitante en la mezcla de polimerización tendrá que ser superior a la concentración crítica. Las cantidades en exceso de dicha concentración crítica pueden variarse e influenciarán en algún grado las propiedades del producto así formado. - - - - -
- 15.
- 20.

- Por razones prácticas una concentración demasiado elevada del precipitante puede ser indeseable puesto que puede disminuir la velocidad de copolimerización y los rendimientos espacio-tiempo llegar a ser bajos. En muchos ca-
- 25.

382932



sos, la cantidad de precipitante empleado puede estar entre el 25 por ciento y 60 por ciento del peso total de la mezcla de monómero y del precipitante. - - - - -

5. La cantidad del líquido precipitante requerida para efectuar la separación de fases varía inversamente con el grado de entrecruzamiento del copolímero de manera que cuanto mayor sea en contenido de entrecruzador menor será la cantidad de precipitante empleado. - - - - -

10. Como se mencionó anteriormente, el caracter químico del precipitante puede variar apreciablemente según la mezcla de monómero que se utiliza. Cuando se emplean monómeros del tipo de hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo, estireno y divinilbenceno, alcanoles con un contenido de átomos de carbono de 4 a 10 producirán, si se utiliza suficiente entrecruzador, la separación de fases deseada cuando se utilizan en cantidades del 30% al 50% del peso total de monómeros y precipitante. - - - - -

20. Pueden emplearse como precipitantes para sistemas hidrocarbonados aromáticos, tales como estireno y divinilbenceno, hidrocarburos alifáticos saturados que contengan por lo menos 7 átomos de carbono, tales como heptano e iso octano. Las cantidades empleadas pueden variar, según el grado de entrecruzamiento, del 30% al 50% del peso total de monómeros y precipitante. - - - - -

25. Cuando se emplean ésteres acrílicos como monómeros



382932

- mono-insaturados, pueden emplearse efectivamente ésteres alquílicos como precipitantes. Los ésteres típicos incluyen acetato de n-hexilo, acetato de 2-etilhexilo, oleato de metilo, sebacato de dibutilo, adipato de dibutilo y carbonato de dibutilo. Los ésteres deben tener un contenido en átomos de carbono de por lo menos 7. Las concentraciones requeridas variarán algo con el éster que se esté utilizando y con la cantidad de monómero de entrecruzamiento pero generalmente del 30% al 50% basado sobre el peso combinado de monómeros y de precipitante producirá la deseada separación de fases y la formación de una estructura macrorreticular dentro de la masa polimerizada. - - - - -
- 5.
- 10.

- Pueden emplearse como precipitantes hidrocarburos alifáticos de cadena larga que contengan por lo menos 7 átomos de carbono, tales como heptano e isooctano, cuando se emplean ésteres acrílicos como monómeros monoetilénicamente no saturados. Las cantidades empleadas pueden oscilar del 25% al 50% basado sobre el peso combinado de monómeros y precipitante. - - - - -
- 15.

- En la preparación de estas resinas macrorreticulares pueden utilizarse muchos métodos de polimerización. Sin embargo, el método preferido es la polimerización por suspensión. En este caso, debe considerarse un factor adicional, a saber, la solubilidad, es decir, la miscibilidad, del precipitante en el medio de suspensión. Puesto que la polimerización por suspensión de la mayoría de monómeros etilé
- 20.
- 25.

382932



1970

- nicamente no saturados se lleva a cabo generalmente en medios acuosos, es la solubilidad en agua del precipitante lo que más frecuentemente debe considerarse. Mientras pueden emplearse precipitantes con solubilidades en agua tan elevadas como 20 gramos por 100 gramos de agua, se prefiere a causa de la facilidad de manejo, facilidad de recuperación, y economías del procesado una solubilidad en agua baja. Sin embargo como es bien conocido es posible disminuir las solubilidades en agua de los compuestos por la adición de sales a la fase acuosa y este método puede también emplearse para disminuir las solubilidades en agua de un líquido precipitante. La posición general es que, cuando se utiliza la polimerización por suspensión, el precipitante debe ser o inmisible o sólo parcialmente miscible con el medio de suspensión. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

Otros métodos apropiados para la preparación de resinas macrorreticulares se describen en las patentes norteamericanas 3.275.548 y 3.357.158. - - - - -

- El procedimiento mediante el cual se introducen los grupos amino terciarios en las matrices de resina variará según el tipo de polímero en el esqueleto de la resina. Por ejemplo, cuando se emplea en la producción del esqueleto de la resina estireno u otro monómero monovinílico aromático, la halometilación de la resina seguida de la reacción con una amina secundaria introducirá grupos amino terciarios en la resina, y cuando el esqueleto es un éster
- 20.
  - 25.

382932



5. acrílico o metacrílico, la reacción de la resina con un compuesto que tenga un grupo amino primario y un grupo amino terciario producirá una resina con una funcionalidad amina terciaria. Cuando se usa un éster glicidílico de un ácido acrílico o metacrílico la funcionalidad amina terciaria puede introducirse por reacción directa de la resina con una amina secundaria. - - - - -

10. La reacción de halometilación implica la introducción en el polímero de una pluralidad de grupos bromoalquilo o, preferentemente, cloroalquilo. Estos grupos tendrán la fórmula general  $-C_nH_{2n}-X$ , donde n es un número entero de 1 a 4. Si bien pueden utilizarse grupos que contienen de uno a cuatro átomos de carbono, se prefiere emplear aquellos compuestos en los que se añade al polímero insoluble grupos clorometilo,  $-CH_2Cl$ , a causa de que los productos de clorometilo son con mucho los más reactivos. Los átomos de carbono en el grupo  $-C_nH_{2n}-X$  pueden estar en una cadena lineal o ramificada. - - - - -

15. El paso de haloalquilación del copolímero hidrocarbonado insoluble puede llevarse a cabo de diversas maneras. Por ejemplo, el polímero puede hacerse reaccionar con una mezcla de un aldehído y ácido clorhídrico o una mezcla de un dihaluro y un catalizador de Friedel-Crafts. - - - - -

20. El procedimiento preferido es tratar las partículas de polímero con éter clorometílico y un catalizador Friedel-Crafts. Durante el paso de halometilación puede

25.

382932



tener lugar algo de entrecruzamiento del polímero por parte del agente halometilante. - - - - -

- 5. Cuando el polímero que se está tratando ya está entrecruzado y es completamente insoluble, las partículas del mismo pueden sumergirse en el éter clorometílico hasta que se hinchen, después de lo cual se añade el agente condensante de Friedel-Crafts. Este remojado e hinchado de las partículas de polímero facilita la reacción de clorometilación dentro de los poros de las partículas cuando se añade el catalizador de Friedel-Crafts. - - - - -
- 10.

- 15. Cuando el polímero que se está tratando es lineal como en el caso del poliestireno per se, o está entrecruzado solo en una pequeña proporción como, por ejemplo, por el uso de un 0,1% de un entrecruzador de divinilo, el tratamiento con el agente halometilante, particularmente éter clorometílico, produce el entrecruzamiento y la insolubilización del polímero así como la halometilación del mismo. En dichos ejemplos puentes de metileno enlazan entre sí las moléculas de polímero. En el proceso preferido de entrecruzamiento y clorometilación simultánea, se mezclan primeramente el éter clorometílico y el agente condensante de Friedel-Crafts y después se añade o se tratan con esta mezcla las partículas de polímero hidrocarbonado aromático, tal como poliestireno. Los polímeros lineales tal como poliestireno, se reblandecen rápidamente y se disuelven en éter clorometílico sólo; pero, cuando está presente el catalizador de Friedel-Crafts, el entrecruzamiento y la inso-
- 20.
- 25.

382932



- lubilización del polímero ocurren tan rápidamente que impide que las partículas de poliestireno se disuelvan o reblandezcan y se junten. El poliestireno, cuando se trata de esta manera, tiene todas las propiedades de un polímero entre cruzado infusible e insoluble y, de hecho, parece ser entre cruzado en mayor grado que un polímero de poliestireno tratado similarmente que haya sido entrecruzado previamente con un 1% de divinilbenceno, pero no parece ser tan sumamente entrecruzado como un copolímero de poliestireno clorometilado entrecruzado con 6% de divinilbenceno. - - - - -
- 5.
- 10.

El grado de la reacción de halometilación se determina convenientemente por un análisis de halógeno. Es deseable que se introduzcan en el copolímero insoluble tantos grupos halometilo como sean posibles porque el número de dichos grupos determina el número de grupos polares que pueden introducirse en el producto final y el número de dichos grupos polares determina la capacidad de la resina para adsorber iones. - - - - -

15.

El siguiente paso en la preparación de resinas que contienen aminas terciarias es la aminación del copolímero haloalquilado con una amina secundaria. Esta reacción se lleva preferentemente a cabo por adición de la amina al polímero haloalquilado mientras que este último se suspende y se agita en un líquido que es un disolvente de la amina. La mezcla puede dejarse que reaccione a temperatura ambiente o, preferentemente, a temperaturas elevadas, después de

20.

25.

382932



lo cual la resina, que contiene grupos amino, se libera del líquido. - - - - -

5. Se ha encontrado que es ventajoso hinchar el polímero haloalquilado antes de su reacción con la amina. Este hinchado facilita la reacción de aminación subsiguiente y puede llevarse a cabo remojando el polímero en un líquido apropiado. Los líquidos más corrientes para este propósito incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno. Frecuentemente, el volumen de polímero incrementará tanto como el 100% aunque el grado de hinchado depende en gran parte del grado de entrecruzamiento que ha tenido lugar durante la preparación del polímero original. En general, el grado de hinchado es inversamente proporcional al grado de entrecruzamiento. - - - - -

15. Las aminas que se emplean se utilizan en la forma de la base libre. El principal requisito es que contengan por lo menos un átomo de nitrógeno amínico al que esté unido un átomo de hidrógeno reactivo. Las aminas que se prefieren en esta aplicación son aquellas en que el grupo o grupos amina estén unidos a un grupo hidrocarbonado. Pueden utilizarse otras aminas, sin embargo, incluyendo aquellas en las que el grupo hidrocarbonado de la amina lleva un grupo sustituyente. Un ejemplo de dichas aminas es la dietanilamina. Para resultados mejores, el compuesto amínico no debería contener grupos sustituyentes que fueran reactivos ellos mismos bajo las condiciones empleadas en la aminación

20.

25.

382932



de la resina haloalquilada. - - - - -

5. La parte hidrocarbonada de la amina puede ser alquilo, arilo, cicloalquilo, aralquilo o alquilarilo. Las siguientes aminas tipifican las que son apropiadas en esta invención cuando se utilizan individualmente o en mezclas mutuas: dimetilamina, dibutilamina, dibencilamina, bencilanilina, benciletilamina, metilanilina, dicitclohexilamina y dietanolamina. - - - - -

10. Se preparan también resinas de base débil haciendo reaccionar ésteres con aminas para formar enlaces amida. La reacción se llevará generalmente a cabo a una temperatura en el recipiente de reacción superior a 140°C. Pueden utilizarse temperaturas tan altas como el punto de ebullición del compuesto amínico o hasta la temperatura de despolimerización del poliéster. Si bien la temperatura de reacción óptima dependerá de la amina particular que se utilice, el intervalo total de temperaturas de operación es generalmente unos 140-250°C. - - - - -

20. En un procedimiento satisfactorio se emplea un gran exceso del compuesto amínico líquido de manera que la mezcla de reacción esté flúida durante todo el tiempo y pueda agitarse fácilmente. La reacción entre las partículas de resina y el compuesto amínico progresa más suavemente si se lleva a cabo bajo condiciones esencialmente anhidras. La  
25. reacción química implicada en este estadio es una reacción de aminolisis. Los grupos amino primarios de los compuestos

382932

8 AGO



5. poliamínicos reaccionan con los grupos éster de los poliésteres y como resultado se liberan moléculas de alcohol. El alcohol se vaporiza, se separa y se recupera de la mezcla de reacción por destilación. La medida de la cantidad de alcohol liberado proporciona un medio conveniente de seguir el progreso de la reacción. - - - - -

10. Al final de la reacción la mezcla del reactor se trata con agua. La mezcla puede verterse en agua, pero es mucho más ventajoso añadir lentamente agua al contenido del reactor. Este último método es más preferido a causa de que no produce rotura o desconchado de las partículas esféricas del producto resinoso. Los gránulos de resina se separan entonces de la mezcla de agua y amina sin reaccionar y se lavan completamente con agua y/o un alcohol tal como metanol o etanol. La resina está entonces en una forma apropiada para su uso en la adsorción de aniones de fluidos.

15. Sin embargo, en la producción comercial, se recomienda que las partículas de resina se sometan a un lavado exhaustivo con ácido mineral diluido, por ejemplo, ácido clorhídrico, para convertirlas en la forma salina, seguido de un completo lavado con hidróxido sódico para regenerarlas completamente a la forma de base libre. El exceso de compuesto amínico se libera del agua y se recupera por destilación. - -

20.

25. Los compuestos amínicos utilizados para reaccionar con los ésteres entrecruzados deben contener por lo menos dos grupos amino, por lo menos uno de los cuales sea un gru

382932

8 AGO.



- po amino primario y uno terciario. Los grupos amino primario reaccionan con los grupos éster en el copolímero entrecruzado para formar grupos amido. Compuestos amínicos útiles incluyen N-aminopropilmorfolina, N-aminoetilmorfolina, N-aminoetilpiperidina, N-aminoetilpirrolidina, dimetilaminopropilamina, dimetilaminoetilamina, dietilaminopropilamina y similares. - - - - -
- 5.

- Entre las resinas condensadas que son útiles en la preparación de resinas que contienen óxidos de amina según la invención están las preparadas por la condensación de una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina, con una polialquilen-poliamina, tal como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, iminobispropilamina y similares. Uno de los varios procesos útiles para llevar a cabo la condensación implica la preparación de un jarabe inicial parcialmente condensado, o precondensado, de una epihalohidrina y una disolución acuosa de una polialquilen-poliamina. Se deja que la polimerización transcurra sólo hasta el punto en el que se produce un jarabe algo viscoso. Se añade entonces el material ligeramente viscoso parcialmente condensado, con agitación, a un líquido no disolvente, orgánico inerte, caliente que contenga una pequeña cantidad de un agente tensoactivo que tienda a impedir o minimizar la aglomeración o fusión de los glóbulos deseados o las partículas esféricas que se forman como resultado de agitar o remover rápidamente la mezcla. La velocidad de agitación se fija de antemano para producir un tamaño de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

382932



partícula deseado. La mezcla de reacción se calienta, con agitación, hasta que se forman gránulos de resina sólidos como resultado de la polimerización ulterior. Se incrementa la temperatura de la mezcla para eliminar la mayor parte del agua contenida en el jarabe precondensado en forma de una mezcla azeotrópica con el líquido no disolvente orgánico. Se continúa entonces el calentamiento para permitir la polimerización completa del condensado de resina. El no disolvente puede entonces eliminarse de las esferas o gránulos.

5.

10.

Se describen otros métodos y variaciones para la preparación de resinas condensadas apropiadas en las patentes norteamericanas 2.898.309 y 3.005.786.

Puede también utilizarse en la preparación de resinas según la invención cualquier otra matriz de resina polimérica que contenga grupos amino terciarios alifáticos o aromáticos no heterocíclicos que puedan convertirse a su forma de óxido de amina terciaria.

15.

Los grupos amino terciarios en las diversas matrices de resina se convierten rápidamente en sus respectivos óxidos de amina terciaria haciéndolos reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso. En general, el grado de conversión, esto es, el porcentaje de grupos amino terciarios convertidos en grupos de óxido de amina terciaria, puede controlarse variando el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada u otros parámetros. En general, si se desea la conver-

20.

25.

382932



5. sión completa o casi completa a la funcionalidad óxido de amina, bastará generalmente para efectuar la conversión un tiempo de reacción de unas 144 horas a una temperatura de unos 25°C a 30°C, utilizando unos 3 moles de peróxido de hidrógeno por cada mol de grupos amino terciarios. Desde luego, utilizando un tiempo de reacción más corto o una cantidad menor de peróxido de hidrógeno se obtendrá un grado más bajo de conversión de grupos amino terciarios en grupos de óxidos de amina terciaria. - - - - -
10. Para determinar el grado de conversión a la funcionalidad óxido de amina, pueden emplearse cualquiera de una amplia variedad de procedimientos analíticos conocidos. Entre los métodos físicos que pueden utilizarse están la de terminación de la cantidad de oxígeno liberado durante la reacción de conversión y una técnica espectral infrarroja en la que la proporción de la banda atribuible al grupo funcional óxido de amina a la banda atribuible a otro grupo funcional en la resina, tal como una banda aromática en una resina con un esqueleto de estireno, se mide y se compara con la misma proporción en una resina convertida al 100% en óxido de amina. Entre los métodos químicos que pueden utilizarse está un procedimiento de valoración ácido-base en dos pasos, en el que se lleva a cabo una primera valoración de los grupos amino terciarios y óxido de amina terciaria y después de la cuaternización de los grupos amino terciarios libres con yoduro de metilo, se lleva a cabo una segunda valoración. Un segundo método implica una valo-
- 15.
- 20.
- 25.

3829328



5. ración iodométrica, utilizando ioduro potásico y tiosulfato  
sódico en ácido acético glacial en el que se determina di-  
rectamente el contenido en óxido de amina. Las dos últimas  
técnicas se describen respectivamente en Anal. Chem., 34,  
1849 (1962) y J. Prakt. Chem. (cuarto tomo), 19, 260-265.  
Pueden también utilizarse otras técnicas analíticas apro-  
piadas. - - - - -

10. Todas las resinas obtenidas según la presente inven-  
ción son útiles como resinas de intercambio aniónico débil-  
mente básicas para la eliminación de un componente con una  
carga negativa. Además, estas resinas también son muy útiles  
como adsorbentes, y en particular en la separación de compues-  
tos polares respecto a compuestos orgánicos no polares. Por  
ejemplo, las resinas obtenidas según la invención son útiles  
15. en la adsorción de alcoholes alifáticos o compuestos fenóli-  
cos de disolventes orgánicos. Además muestran estabilidad fí-  
sica incrementada como adsorbentes. En pruebas llevadas a ca-  
bo sobre resinas dentro del campo de aplicación de la inven-  
ción, las resinas exhibieron una capacidad mayor en aplica-  
20. ciones de adsorción que las resinas correspondientes en su  
forma de amina terciaria. - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustrarán más esta inven-  
ción pero no se intenta con ellos limitarla en modo alguno. - -

#### EJEMPLO 1

25. Se añadieron a un matraz de tres bocas de un litro

382932



- equipado con un agitador, un termómetro, y un tubo para la salida de gas 1,0 moles de una resina de intercambio aniónico de base débil macrorreticular que contenía la funcionalidad amina terciaria sobre una matriz de estireno-divinil benceno, 3,0 moles de peróxido de hidrógeno al 30% y 150 ml de agua desionizada. El sistema se cerró y el gas liberado se recogió por desplazamiento de agua de una probeta graduada invertida. La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante seis días. La mezcla de reacción puede enfriarse ligeramente durante la primera hora para mantener una temperatura de reacción inferior a 30°C, si se desea. -

La mezcla de reacción se transfirió entonces a una probeta graduada y se lavó con agua desionizada hasta que los lavados no liberaban yodo de una disolución de yoduro sódico acuoso al 20% acidulada con ácido acético. La resina se filtró y embotelló. - - - - -

La resina producida por el procedimiento anterior se convirtió al 100% en la forma de óxido de amina, y tenía las siguientes características:

		(resina no convertida)
capacidad de base débil	3,68 meq./g	(4,02 meq./g)
capacidad de base fuerte	0,55 meq./g	(0,21 meq./g)
capacidad de intercambio aniónico	4,23 meq./g	(4,23 meq./g)
sólidos	34,6%	41,4%

382932<sup>B</sup> A



EJEMPLO 2

5. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se agitaron a temperatura ambiente durante 3 días, 100 g de una resina de intercambio aniónico débilmente básica, del tipo gel que poseía funcionalidad amina terciaria en una matriz acrílica entrecruzada, 120 g de peróxido de hidrógeno al 30% y 150 ml de agua desionizada. Era necesario enfriar durante el período inicial de reacción y se observó en este estadio alguna efervescencia. - - - - -

10. Después que la reacción se completó, la resina se lavó y filtró. - - - - -

La resina producida por el procedimiento anterior tenía las características siguientes:

		(resina no convertida)
15. capacidad de intercambio aniónico	6,00 meq./g	(6,13 meq./g)
sólidos	32,4%	(43,5%)

EJEMPLO 3

20. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, utilizando la misma resina como material de partida, se prepararon varias resinas que contenían óxido de amina, que contenían menos del 100% de conversión de los grupos amino terciarios en grupos de óxido de amina terciarios. La tabla I resume las características de las varias resinas así preparadas. - - - - -

TABLA I

Ejemplo Nº.	Moles de resina de partida	Moles de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Tiempo (h)	% de Conversión a óxido de amina (1)	Capacidad de base fuerte (meq./g.)	Capacidad de base débil (meq./g.)	Capacidad de intercambio aniónico (meq./g.)	% Sólidos
3a	0,5	0,07	7,5	7,5	3,94	0,21	4,23	41,4
3b	1,0	0,25	24	14,5	3,78	0,73	4,51	39,3
3c	1,0	0,50	24	25	3,80	0,63	4,43	38,2
3d	1,0	1,00	24	45	3,75	0,53	4,28	36,4
3e	1,0	1,50	24	65	3,63	0,54	4,17	35,1

382932



(1) calculado a partir del O<sub>2</sub> liberado

382932 8 AG



EJEMPLO 4

Se cargaron 150 g (33,5% de sólidos; 0,5 moles) de una resina de intercambio iónico de un condensado de epíclorhidrina-trietilentetramina y 11,3 g (0,1 moles) de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% en un matraz de reacción equipado con agitador mecánico, termómetro y un tubo de salida que se prolongaba hasta una probeta graduada invertida para la medición de desprendimiento de oxígeno. La temperatura se elevó lentamente a 32°C y la mezcla se agitó durante toda la noche. Los gránulos de resina se filtraron y el líquido sobrenadante dió una prueba negativa por lo que se refiere a peróxido residual con ioduro potásico y disolución de almidón. No se recogió esencialmente nada de oxígeno en la probeta graduada. La resina se lavó para eliminar todas las partículas finas. - - - - -

La resina producida por el procedimiento anterior estaba aproximadamente convertida un 25% a la forma de óxido de amina y tenía las características siguientes: - - - - -

			(resina no convertida)
20.	capacidad de base débil	10,39 meq./g	(11,11 meq./g)
	capacidad de base fuerte	0,11 meq./g	(0,10 meq./g)
	capacidad de intercambio aniónico	10,50 meq./g	(11,21 meq./g)
	sólidos	32,4%	(33,5%)

25. Cuando se utiliza un exceso de peróxido de hidrógeno puede obtenerse una conversión completa al óxido de amina. - - - - -

382932

EJEMPLO 5Estabilidad física respecto al choque ácido

5. Se usó el procedimiento siguiente para valorar la estabilidad de las diversas resinas que contenían óxido de amina y sus contrapartidas no tratadas. - - - - -

10. Se colocan algunos centenares de gránulos de un tamaño uniforme adecuado (generalmente de una gama de tamiz de 20/30 mallas) de la resina en un vaso de precipitados de 250 ml. Se añaden aproximadamente 200 ml de ácido acético acuoso al 10% y la suspensión resultante se agita brevemente aproximadamente cada 5 minutos. Después de unos 15 minutos de contacto con el ácido, la resina se transfiere a un tamiz pequeño de 325 mallas y se enjuaga exhaustivamente con agua desionizada. La resina se vuelve entonces al vaso de precipitados usando tan poca agua como sea posible (no más de 20 ml) y se añaden aproximadamente 200 ml de disolución acuosa de hidróxido sódico al 4%. La resina se deja en contacto con la disolución de hidróxido sódico durante unos 15 minutos con breve agitación cada cinco minutos y después se enjuaga con agua desionizada como antes. El ciclo completo ácido-base se lleva a cabo cuatro veces y, después del enjuagado final, los granos se examinan microscópicamente para determinar el grado de deterioro físico. - - - - -

15.

20.

25. La Tabla II resume la estabilidad, como se midió por el procedimiento anterior, de las resinas que contienen óxido de amina y muestra una comparación de la estabilidad de las resinas convertidas y no convertidas. - - - - -

382932



TABLA II

Resina Ejemplo Nº	%	%	Resina no convertida	
			perfecto	roto
1	97,7	2,3	72	28
3a	88,5	11,5	72	28
3c	97,4	2,6	72	28
3d	97,6	2,4	72	28
3e	97,4	2,6	72	28
4	94	6	72	28

Los datos anteriores demuestran el gran incremento en estabilidad para aquellas resinas que contienen la funcionalidad de óxido de amina terciario. - - - - -

EJEMPLO 6

Desacidulación del glioxal

10. Para valorar las resinas que contienen óxido de amina como resinas de intercambio iónico y para confirmar la estabilidad física de dichas resinas en una aplicación de uso real, se utilizó una técnica de microciclado por la cual se expusieron una resina que contenía amina terciaria y una resina similar que contenía grupos de óxido de amina terciaria a adsorciones y desorciones de ácidos débiles y fuertes en una secuencia similar a la de la operación en la práctica de desacidulación del glioxal. La composición

382932



- de la disolución de glioxal industrial bajo consideración para tratamiento por medios de intercambio iónico es como sigue: (1) disolución acuosa de glioxal al 15%, (2) HNO<sub>3</sub> al 0,75%, (3) ácido acético al 0,75%, (4) una cantidad no conocida de un ácido coloreado que aparentemente es común al glioxal. Es aparente que en la operación de una resina débilmente básica sobre esta mezcla ácida, los ácidos débiles formarán por lo menos una banda de agotamiento distinguible que precederá a la banda de agotamiento del ácido nítrico. Esencialmente, la secuencia de fases a través de la resina será como sigue: (1) los ácidos débiles precediendo los más débiles a los más fuertes, (2) desplazamiento de los ácidos débiles por el ácido nítrico, (3) regeneración de toda la funcionalidad a amina libre. - - - - -
- 5.
- 10.

15. Para simular esta secuencia utilizando un microciclador, se creó un sistema de tres fases como sigue: (1) ácido acético al 2,25% en una disolución acuosa de glioxal al 15%, (2) HNO<sub>3</sub> al 2,25% en una disolución acuosa de glioxal al 15%, (3) amoníaco 1 N. El tiempo total del ciclo es 1 hora. Se utilizaron las concentraciones más altas de ácidos para asegurar la completa conversión de las resinas en el microciclo. - - - - -
- 20.

25. Las resinas que se valoraron por esta técnica eran (A) una resina de intercambio aniónico de base débil, macroreticular que contenía funcionalidad amina terciaria sobre una matriz de estireno-divinilbenceno y (B) una resina en la que un 25% de los grupos amino terciarios en la resina (A) se



382932

5. convirtieron en grupos de óxido de amina. Después de 155 microciclos, los gránulos de las dos resinas se examinaron por lo que se refiere al deterioro físico. Entre los gránulos de la resina A, sólo un 66% quedó no dañado, mientras que entre los gránulos de resina B un 97% quedó no dañado, confirmando así la estabilidad física de las resinas que contienen grupos de óxido de amina en una aplicación de intercambio iónico real. Esta prueba también mostró que la resina B era efectiva en la separación de los ácidos de la mezcla de glioxal. - -

10.

EJEMPLO 7Adsorción de fenol del hexano

15. Para demostrar la utilidad de las resinas que contienen óxido de amina para la adsorción de fenol del hexano, se llevaron a cabo experimentos de equilibrio utilizando una disolución de 2,71 milimoles/litro de fenol en hexano y dos resinas -una resina preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 con un 100% de conversión en la forma de óxido de amina y la misma resina en su forma no convertida. Se equilibraron cincuenta mililitros de la disolución de fenol con una cantidad pesada de resina por lo menos durante una semana. Después del equilibrio, se midieron las densidades ópticas de las muestras a una longitud de onda de 271 m $\mu$  en un Beckman-DU. Los resultados obtenidos utilizando cada una de las resinas se resumen en la Tabla III. - - - - -
- 20.

382932

TABLA III

	<u>fenol adsorbido</u> <u>(mmoles/g. 10<sup>2</sup>)</u>	<u>concentración</u> <u>de equilibrio</u> <u>(mmoles/l.)</u>
resina no convertida	63	0,905
resina que contiene óxido de amina	119	0,130

Los datos anteriores demuestran la eficacia y ventaja de las resinas que contienen óxido de amina sobre las resinas correspondientes no convertidas en la adsorción de fenol del hexano. - - - - -

5.

EJEMPLO 8Adsorción de alcohol octílico del benceno

Para demostrar la utilidad de las resinas que contienen óxido de amina para la adsorción de alcohol octílico del benceno, se llevaron a cabo experimentos de equilibrio utilizando una disolución de 10,9 milimoles/litro de alcohol octílico en benceno y las mismas dos resinas valoradas en el Ejemplo 7. Se equilibraron cincuenta mililitros de la disolución de alcohol octílico-benceno con la cantidad pesada de resina durante por lo menos una semana. Las concentraciones de equilibrio se determinaron utilizando cromatografía de gases. Los resultados obtenidos usando cada una de las resinas se resumen en la Tabla IV. - - - - -



382932

TABLA IV

	Alcohol octílico adsorbido (mmoles/g. 10 <sup>2</sup> )	Concentración de equilibrio (mmoles/l)
Resina no convertida	7,0	10,2
Resina que contiene óxido de amina	12,0	9,6

Los datos anteriores demuestran la eficacia y ventaja de las resinas que contienen óxido de amina sobre las correspondientes resinas no convertidas en la adsorción de alcohol octílico del benceno. - - - - -

5.

EJEMPLO 9Adsorción de fenol del benceno

Para demostrar la utilidad de las resinas que contienen óxido de amina por lo que se refiere a la adsorción de fenol del benceno, se llevaron a cabo experimentos en columna utilizando como disolución de carga 500 ppm de fenol en benceno y las mismas dos resinas valoradas en el Ejemplo 7. El volumen de adsorbente utilizado fue de 10 ml (hinchado en benceno) para cada columna. Se mantuvo a lo largo de los experimentos una velocidad de flujo de 0,5 gal/ft<sup>3</sup>/min (4 BV/h). El método analítico utilizado fue la determinación espectrofotométrica utilizando benceno como referencia a una longitud de onda de 278 mμ. La resina que contenía óxido de amina tenía una capacidad de 28 volúmenes de lecho a un

382932<sup>BA</sup>

goteo de 0,5% comparado a 18 volúmenes de lecho para la resina no convertida. Se obtuvo una regeneración excelente utilizando hidróxido sódico en metanol al 0,5%. - - - - -

5. Las pruebas anteriores demuestran la eficacia y ventaja de las resinas que contienen óxido de amina sobre las resinas no convertidas correspondientes en la adsorción de fenol del benceno. - - - - -

#### EJEMPLO 10

##### Desacidulación de formaldehído

10. Para valorar las resinas que contienen óxido de amina en la desacidulación de formaldehído, se llevaron a cabo estudios de ciclado utilizando una disolución acuosa de formaldehído al 50% que contenía 0,5% de ácido fórmico. Las pruebas se efectuaron a 160°F (aprox., 71°C), la temperatura normal empleada en la práctica para esta operación. - - - -
- 15.

- Las resinas que se valoraron fueron (A) una resina de intercambio aniónico de base débil macrorreticular que contenía funcionalidad de amina terciaria sobre una matriz de estireno-divinilbenceno y (B) una resina en la que un 25% de los grupos de amina terciaria en la resina A se convirtieron en grupos de óxido de amina. Después de 11 ciclos se examinaron los gránulos de las dos resinas para el deterioro físico. Entre los gránulos de resina A sólo un 63% quedó no dañado, mientras que entre los gránulos de resina B un 97% quedó no dañado, confirmando así la estabilidad física de la
- 20.
- 25.

382932



resina que contiene los grupos de óxido de amina en este tipo de aplicación. La prueba también mostraba que la resina B era efectiva en la eliminación de ácido fórmico del formaldehído. - - - - -

5.

EJEMPLO 11

Tratamiento de intercambio iónico del agua que contenía un total elevado de sólidos disueltos.

10.

15.

20.

A menudo el agua que contiene elevadas concentraciones de sólidos inorgánicos disueltos produce la rotura física cuando se utiliza un lecho que contiene resinas de base débil para la desionización que sigue un lecho de intercambio catiónico. Para valorar las resinas que contienen óxido de amina en esta aplicación, se efectuó un estudio de microciclado alternando entre el agotamiento con una disolución de ácido 0,25N, que consistía aproximadamente de partes iguales de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y regeneración con hidróxido sódico 1N. Después de 500 ciclos una resina de estireno-divinilbenceno con un 25% de grupos amino terciarios en forma de óxido de amina tenía por encima del 99% de gránulos perfectos. Esta estabilidad física es excepcionalmente buena para una resina de intercambio iónico de base débil usada para esta aplicación. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus



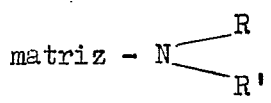
382932<sup>8</sup>

territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de resinas, con una matriz de resina polimérica entrecruzada a la que se ha unido grupos de óxido de amina terciarios, caracterizado porque comprende la oxidación de una matriz de resina polimérica entrecruzada que tiene grupos amino terciarios cuyos sustituyentes del nitrógeno amínico, si están unidos juntos para formar un anillo, forman un anillo heterocíclico que es saturado, llevándose a cabo la oxidación de manera que por lo menos 5% de los mencionados grupos amino terciarios se conviertan en grupos de óxido de amina. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos amino terciarios mencionados tienen la fórmula:



donde R y R' son grupos alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo iguales o distintos, o donde R y R' están unidos juntos para formar un anillo heterocíclico saturado con el átomo de nitrógeno incorporado, o donde R o R' están unidos con un R o R' de otro grupo de óxido de amina terciaria u amina terciaria a través de una cadena de alquilenos o de alquilenamina. - - - - -

*[Handwritten signature]*

382932



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resina producida tiene propiedades de intercambio iónico. - - - - -
- 5. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la resina de partida es una resina del tipo gel. - - - - -
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la resina de partida es una resina macrorreticular. - - - - -
- 10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la matriz de la resina de partida es una matriz de estireno-divinilbenceno. - - - - -
- 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la matriz de la resina de partida es una matriz acrílica entrecruzada. - - - - -
- 15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la matriz de la resina de partida está formada a partir de un condensado de epiclorhidrina-polialquilenpoliamina. - - - - -
- 20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina de partida se oxida haciéndola reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso. - - - - -
- 10.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS".

*Handwritten signature or initials.*

382932

8 AGO



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

BARCELONA, 8 AGO. 1970

P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. L. M.

/