



Nº 386.943

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

"METODO DE PREPARACION DE RESINAS DE IN-
TERCAMBIO ANIONICO, FUERTEMENTE BASICAS"

= = = = =

Inventores: David Henry Clemens y Herman
 Christian Hamann

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
 884.325 de fecha 11 Diciembre 1969.



C. 1970

Int. Cl.: 208F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de nuevas resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas. -

- De acuerdo con la invención, se proporciona un método de preparación de resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas, que consiste en someter un copolímero entrecruzado, que comprende unidades monoméricas de entrecruzado y más del 50% en peso de unidades monoméricas de moléculas de monómero aromático monovinílico a una reacción química para introducir en las mencionadas unidades monoméricas grupos de amonio cuaternario de intercambio aniónico y que se caracteriza porque dichas unidades monoméricas de entrecruzado son al menos en parte unidades monoméricas de al menos una molécula de metacrilato polifuncional alifático que contiene al menos tres grupos metacrilato. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La invención proporciona también un método de preparación de un intermedio de resinas de intercambio aniónico que consiste en copolimerizar una mezcla monomérica que comprende moléculas de monómero aromático monovinílico y uno o más metacrilatos polifuncionales alifáticos que tienen al menos tres grupos metacrilato, con lo que se forma un copolímero entrecruzado que contiene más del 50% de unidades monoméricas del monómero aromático monovinílico. Este método ha
- 20.



1970

constituido el objeto de una solicitud de patente del mismo solicitante por "Método de preparación de intermedios de resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas". - - -

- La invención también proporciona un procedimiento
5. para eliminar aniones de un fluido poniendo en contacto el fluido con una resina de intercambio aniónico que es un copolímero que contiene más del 50% en peso de unidades monoméricas de monómero aromático monovinílico, conteniendo los núcleos aromáticos de las mencionadas unidades monoméricas
10. grupos substituyentes de intercambio aniónico amonio cuaternario y estando el mencionado copolímero entrecruzado al menos en parte por al menos un metacrilato alifático polifuncional que tiene al menos tres grupos metacrilato. Este procedimiento ha constituido el objeto de la solicitud de patente 414.780 del mismo solicitante, por "Procedimiento para eliminar aniones de un fluido". - - - - -
- 15.

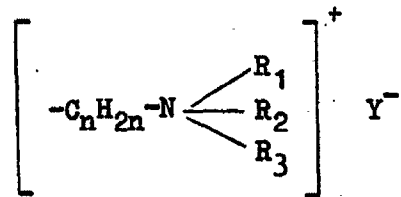
- Los grupos amonio cuaternario pueden introducirse en los núcleos aromáticos de los copolímeros entrecruzados de cualquier manera conocida pero preferentemente se introducen haciendo reaccionar una amina terciaria y un copolímero entrecruzado insoluble que comprende un hidrocarburo monovinílico aromático y un agente de entrecruzamiento metacrilato polifuncional alifático que contiene al menos 3 grupos metacrilato, y más del 50% en peso de unidades monoméricas de un hidrocarburo aromático monovinílico, el cual copolímero contiene en los núcleos aromáticos grupos haloalquilo que tienen la fórmula $-C_nH_{2n}X$ en la que X es un átomo de
- 20.
- 25.



1970

cloro o bromo y $-C_nH_{2n}$ es un grupo alquileo en el que n es un número entero de uno a cuatro. Las resinas preferibles son copolímeros de vinilo entrecruzado predominantemente aromáticos, insolubles, que contienen grupos sustituyentes con la fórmula general - - - - -

5.



en la que n es un número entero de valor uno a cuatro; R_1 , R_2 y R_3 son grupos hidrocarbonados; e Y es un anión, tal como un ión cloruro, sulfato o hidroxilo. - - - - -

10. En el procedimiento preferido, se preparan fácilmente resinas del tipo anterior por una serie de pasos bien definidos. Se prepara primero un copolímero insoluble por copolimerización de un hidrocarburo aromático monovinílico tal como estireno o vinilnaftaleno y un metacrilato trifuncional tal como trimetacrilato de trimetilol propano. Se introducen seguidamente grupos haloalquilo en los núcleos aromáticos del copolímero haciendo reaccionar el copolímero insoluble, en forma de pequeñas partículas, con agentes haloalquilantes tales como una mezcla de un aldehído y un hidrácido halogénico (por ejemplo, paraformaldehído y ácido clorhídrico) o un dialoalceno y un catalizador de Freidel-Crafts (por ejemplo, dicloruro de etileno y cloruro de aluminio) o
- 15.
- 20.



un haloéter y cloruro de aluminio, como se ejemplifica más abajo. El copolímero haloalquilado resultante se hace reaccionar entonces con una amina terciaria con lo que se obtiene una sal de amonio cuaternaria, polimérica, entrecruzada e insoluble. Un lavado final con un hidróxido de un metal alcalino transforma la sal de amonio cuaternario en un hidróxido de amonio cuaternario. - - - - -

El producto final, un hidróxido de amonio cuaternario polimérico e insoluble, es sumamente básico, es decir, del orden del hidróxido sódico. Cuando se usa en el tratamiento de líquidos y gases ácidos, la resina intercambia sus grupos hidroxilo por los aniones presentes en el fluido con el resultado de que la acidez del fluido se elimina y el hidróxido de amonio cuaternario se convierte en una sal. - - -

En el primer paso se copolimeriza un hidrocarburo aromático que contiene un substituyente vinílico con un trimetacrilato. Los hidrocarburos aromáticos de la primera clase se quedan tipificados por los siguientes: estireno, orto-, meta- y para-metilestirenos, orto-, meta- y para-etilestirenos, vinilnaftaleno, vinilantraceno y los homólogos de los mencionados. Si bien el trimetacrilato de trimetilolpropano es el entrecruzador preferido, pueden utilizarse otros entrecruzadores con al menos tres grupos metacrilato entre los que se incluyen, por ejemplo, trimetacrilato o tetrametacrilato de pentaeritritol y trimetacrilato de glicerol. - - - -

Al preparar los copolímeros se emplea en general



- una cantidad de más del 50% en peso de moléculas de monómero de hidrocarburo aromático monovinílicos. Se prefiere que las moléculas de monómero de hidrocarburo aromático monovinílico constituyan del 60 al 99,9% sobre una base en peso
5. de la mezcla de moléculas de hidrocarburo aromático monovinílico y agente de entrecruzamiento. Esto es, se prefiere que la cantidad de entrecruzador alifático constituya de 0,1% a 40% en peso de la mezcla de moléculas de monómero y más preferentemente del 0,5 al 25% en peso y para algunas
10. aplicaciones, incluso más preferentemente alrededor de 1 a un 5% en peso, siendo el resto en cada caso el hidrocarburo aromático monovinílico. El primero es un agente de entrecruzamiento que confiere insolubilidad, complejidad y dureza al copolímero. Se ha demostrado que el uso de incluso menos
15. del 0,1% en peso de agente de entrecruzamiento producirá un copolímero que es insoluble en líquidos orgánicos, aunque puede hincharse en algunos líquidos orgánicos. A medida que se aumenta la cantidad de entrecruzador, el producto resultante se hace cada vez más denso y correspondientemente más
20. difícil de haloalquilar. Dentro del alcance de esta invención se incluye la obtención de copolímeros de un entrecruzador y una mezcla de dos o más hidrocarburos aromáticos monovinílicos. - - - - -

25. Los copolímeros insolubles obtenidos según esta invención pueden prepararse según varios procesos y pueden ser en forma de geles o de resinas macrorreticulares convencionales. Así, los monómeros pueden mezclarse y polimerizarse entonces masivamente o pueden emulsionarse o suspenderse de



10

- otro modo en un medio líquido y entonces polimerizarse. La polimerización en emulsión y en suspensión, en las que los monómeros se suspenden primeramente en un no disolvente para los monómeros tal como agua o disolución salina y después se calientan, agitan y copolimerizan, se prefieren a causa de que estos procesos dan copolímeros duros en forma de pequeñas esferas, glóbulos o "perlas" y el tamaño de estas partículas puede regularse y controlarse. Así, pueden prepararse partículas que oscilan en tamaño de 5 a 325 mallas (serie de tamiz standard U.S.). En ciertas técnicas nuevas de adsorción iónica son particularmente útiles las partículas sumamente finas de aproximadamente 40 a 150 micras de diámetro. Además, las partículas muy finas o porosas pueden haloalquilarse y finalmente aminarse más rápidamente y más extensivamente que las partículas que son mayores y/o más densas. Una modificación del proceso de la polimerización en suspensión que produce resultados muy deseables implica la suspensión y la polimerización de una disolución de los monómeros en un disolvente químicamente inerte que sea inmisible con el líquido de suspensión y la eliminación posterior del disolvente ocluido o atrapado en las partículas polimerizadas duras por lixiviado, secado o destilado. Este proceso da partículas de resina que son porosas y que, debido a su porosidad, reaccionan más fácilmente. Las resinas obtenidas según esta invención pueden tener una estructura porosa macrorreticular si se siguen las instrucciones de la memoria de las Patentes Británicas 932.125 y 932.126. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La polimerización de los compuestos vinílicos es



5. acelerada por medio de catalizadores bien conocidos que suministran oxígeno. Estos catalizadores incluyen ozono, agentes peroxídicos orgánicos representados por ozónidos, peróxidos, tales como peróxido de acetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, hidroperóxido de terbutilo, peróxido de benzoilo, perbenzoato de terbutilo, diperftalato de di-terbutilo, peróxido de di-terbutilo y la sal bárica del hidroperóxido de terbutilo, agentes inorgánicos tales como peróxido de bario, peróxido sódico, peróxido de hidrógeno y las sales denominadas "per" tales como los perboratos, persulfatos y perchloratos solubles en agua. Los catalizadores se emplean en cantidades adecuadas que oscilan de 0,1% a un 2,0% basado sobre el peso de material monomérico que se ha de polimerizar. - - - - -

15. El segundo paso en el método preferido de esta invención es aquél en que el copolímero entrecruzado, infusible e insoluble se haloalquila. Este paso implica la introducción, en los núcleos aromáticos del polímero, de una pluralidad de grupos bromoalquilo o, preferentemente, cloroalquilo, esto es, grupos que tienen la fórmula general $-C_nH_{2n}-X$ como se describió anteriormente. Si bien pueden introducirse grupos que contienen de uno a cuatro átomos de carbono, se prefiere emplear aquéllos compuestos en los que se introducen, en los núcleos aromáticos del polímero, grupos clorometilo, 20. $-CH_2Cl$, o grupos bromometilo, $-CH_2Br$, a causa de que los 25. productos clorometilados y bromometilados son, con mucho, los más reactivos. Los átomos de carbono en el grupo $-C_nH_{2n}$ pueden estar en una cadena lineal o ramificada. - - - - -



1970

El paso de haloalquilación del copolímero hidrocarbónado insoluble puede llevarse a cabo de maneras diversas. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar el polímero con una mezcla de un aldehído y ácido clorhídrico o una mezcla de un dihaluro y un catalizador de Freidel-Crafts. Los métodos de cloroalquilación que pueden utilizarse para la introducción del grupo $-CH_2Cl$ y que también sirven como orientación para la introducción de grupos $-C_2H_4X$, $-C_3H_6X$ y $-C_4H_8X$ se describen en "Organic Reactions" vol. I, capítulo 3, página 63 y siguientes (John Wiley and Sons, Inc., N.Y.C., 1942). - - -

La extensión de la reacción de haloalquilación puede determinarse convenientemente por un análisis de halógeno. Es deseable que se introduzcan en los núcleos aromáticos del copolímero insoluble tantos grupos haloalquilo como sea posible debido a que el número de tales grupos determina el número de grupos amonio cuaternarios en el producto final; y, necesariamente, el número de dichos grupos amonio cuaternario determina la capacidad final de la resina para adsorber aniones. Aunque las resinas que contienen relativamente pocos grupos amonio cuaternario tienen alguna capacidad para adsorber o intercambiar aniones, es necesario desde un punto de vista práctico introducir un gran número de dichos grupos para obtener una resina de una capacidad suficientemente elevada para que sea comercialmente atractiva. El número mínimo de dichos grupos debería ser uno por cada 15 núcleos de hidrocarburo aromático en el polímero. Esto, desde luego, requiere que por lo menos se añada primero un grupo haloalquilo por cada 15 núcleos de hidrocarburo aromático; y



en el caso de un copolímero clorometilado de estireno y 1% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano, dicho producto daría un análisis de alrededor del 2% en peso de cloro. El límite superior se alcanza cuando cada posición posible en los núcleos aromáticos se haloalquila. Pueden obtenerse resinas satisfactorias de capacidad elevada en las que el número de grupos haloalquilo y, por tanto, el número de grupos amonio cuaternario que se introducen es inferior al máximo teórico. Así, son resinas muy valiosas las que se obtienen por aminación, con una amina terciaria, de copolímeros que contienen de 3 a 6 grupos haloalquilo por cada cuatro núcleos de hidrocarburo aromáticos. - - - - -

El siguiente paso en la formación de resina de intercambio aniónico es la aminación del copolímero haloalquilado con una amina terciaria apropiada. Esta reacción se lleva a cabo preferentemente por adición de la amina al polímero haloalquilado mientras se suspende y se agita este último en un líquido que sea un disolvente para la amina. La mezcla puede dejarse que reaccione a temperatura ambiente o, preferentemente, a temperaturas elevadas, después de lo cual la resina, que contiene grupos de sales de amonio cuaternario en los núcleos aromáticos, se libera del líquido. - - -

La amina terciaria se usa en forma de base libre. Son apropiadas aminas terciarias que contienen sustituyentes hidrocarbonados no sustituidos. Los sustituyentes hidrocarbonados de la amina pueden ser grupos alquilo, grupos arilo, grupos cicloalquilo y grupos aralquilo. Son representados



tativas de aminas terciarias apropiadas las siguientes: tri-
 metilamina, trietil y tripropilaminas, dimetiletilamina,
 dietilciclohexilamina, triciclohexilamina, trifenilamina,
 difeniletilamina, bencildimetilamina y bencilfenilmetilami-
 na. - - - - -

5.

Como se ha mencionado, los productos proporciona-
 dos según esta invención son polímeros que contienen amonio
 cuaternario, infusibles e insolubles. Como se preparan, son
 generalmente sales de amonio cuaternario, pero las sales
 pueden convertirse fácilmente en hidróxidos de amonio cuater-
 nario lavándolas con un hidróxido de un metal alcalino. Las
 resinas en la forma de hidróxido son bases extremadamente
 fuertes que neutralizan los ácidos y descomponen las sales.
 Su fortaleza es como la de un hidróxido de metal alcalino,
 por ejemplo, hidróxido sódico. Así pueden intercambiarse un
 ión hidroxilo de la resina por un ión cloruro, un ión cloru-
 ro por un ión sulfato y así sucesivamente y el catión de la
 sal no se adsorbe. - - - - -

10.

15.

No sólo estas resinas reducen la acidez sino que
 son también capaces de eliminar aniones de disoluciones sali-
 nas. Así, cuando se hace fluir una disolución de cloruro só-
 dico a través de una columna de una resina de esta invención
 en la forma de hidroxilo, los iones cloruro de la disolución
 salina se intercambian por los grupos hidroxilo asociados an-
 teriormente con la resina y el líquido sale de la columna co-
 mo una disolución de hidroxilo sódico. Las resinas pueden re-
 generarse lavándolas con una disolución de una base fuerte

20.

25.



tal como hidróxido sódico. Además de ser químicamente activas, las resinas tienen características físicas tales como las de ser capaces de uso y regeneración repetidos en equipo convencional de tratamiento de aguas. - - - - -

5. Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el proceso preferido para la preparación de productos según el método de esta invención. Todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique lo contrario. - - - - -

EJEMPLO 1

10. a) Se prepara una fase acuosa con 1.018 partes de agua, 2 partes de dispersante de ácido poliacrílico, 0,9 partes de gelatina y se ajusta el pH a unos 10 a 10-1/2. Se transfiere la fase acuosa a un matraz de tres litros de tres bocas equipado con agitador, condensador de reflujo y paso de nitrógeno. Se añade al matraz una fase orgánica que consta de 664 partes de estireno, 12,2 partes de trimetacrilato de trimetilolpropano y 6,8 partes de peróxido de benzoilo, se comienza a agitar a unas 140-150 rpm con formación de una dispersión apropiada. El reactor (matraz) se calienta a unos 80-82°C, y se mantiene durante unas tres horas a esta temperatura. Se completa la polimerización calentando a 90-95°C durante un corto período de tiempo y la suspensión resultante se filtra, lava y seca. Se separan fracciones de copolímero en los tamaños de tamiz -20+70 U.S. Standard. El copolímero da un análisis de un 98,2% de estireno y 1,8% de trimetacrilato de trimetilolpropano. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.



- b) La clorometilación y la aminación se llevan a cabo de una manera convencional; así, el producto de a) anterior se suspende en una mezcla de dicloruro de etileno y clorometilmetileter en un matraz apropiado y se calienta a unos 30-32°C y se añade con agitación un catalizador tal como $AlCl_3$ en clorometilmetileter adicional (CH_3-O-CH_2Cl). Después que la reacción se completa a unos 35 a 40°C, la mezcla de reacción se enfría a unos 5°C y se descompone el exceso de cloruro de aluminio y éter clorometílico. Seguidamente las perlas de copolímero se aminan con trimetilamina anhidra a una temperatura que oscila inicialmente desde 5°C durante 1 a 1,5 horas y después elevando la temperatura a 30-35°C y manteniéndola aquí durante unas tres horas. Después de la eliminación del exceso de amina, la suspensión se enfría, se lava con agua, se escurre en un embudo Buchner y se envasa en estado húmedo. La resina de intercambio aniónico fuertemente básica en forma de una "fracción" de tamaño de partícula que consta del 90% retenido sobre un tamiz de 20 mallas, en forma de hidróxido libre (o forma de cloruro) tiene una densidad de unas 38 libras por pie cúbico (aprox., 608 g/l) con un contenido en sólidos de 44,8%, una capacidad de intercambio aniónico de 4,02 y una capacidad de intercambio de 50,2 g/l de U_3O_8 por litro de resina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 2

25. Se repite el proceso del Ejemplo 1 excepto que el nivel de entrecruzador de trimetacrilato de trimetilolpropa no se ajusta en un caso a (a) 5% y en otro caso (b) a 25% en



peso. Se forman perlas estables de copolímero que pueden clo
rometilarse y aminarse subsiguientemente para formar resinas
de intercambio aniónico fuertemente básicas. - - - - -

5. La resina de intercambio aniónico fuertemente bási
ca del Ejemplo 1 (b) se somete a una prueba de choque térmi-
co que ilustra la extraordinaria estabilidad física de la
resina. La resina se coloca en agua fría a 10-12°C. El agua
se escurre y la resina se pone en contacto con un 10% en vo
lumen de ácido sulfúrico a 60°C y se mantiene a esta tempe-
10. ratura durante 1/2 hora. Después la disolución ácida se es-
curre y la resina se coloca en agua fría a 10-12°C y se man-
tiene fría durante 1/2 hora. Se someten perlas 100% perfec-
tas (es decir ninguna cuarteada o rota) a 20 ciclos de la
prueba anterior. Después de 20 ciclos el 98% no está todavía
15. ni cuarteado ni roto, es decir permanece en perfectas condi-
ciones. Por el contrario, una resina similar que está entre
cruzada con divinilbenceno muestra después de veinte ciclos
en la misma prueba sólo 47% de perlas no cuarteadas. - - - -

20. La resina de intercambio aniónico fuertemente bási
ca del Ejemplo 1 se somete a otra prueba de duración física,
es decir la prueba de la bomba. - - - - -

25. La prueba de la bomba es la prueba más severa de
estabilidad física. Un ciclo consiste en cargar la resina
durante 4 minutos con HCl 1N, lavar con H₂O durante 3 minu-
tos, escurrir durante 30 segundos, regeneración durante 4 mi-
nutos con NaOH 1N, lavar con H₂O durante 3 minutos y escurrir



durante 30 segundos. La profundidad del lecho es aproximadamente de 2,2 pies (aprox., 67 mm) c.a. y la caída de presión a través del lecho se mantiene a 33 lbs/in²/ft (aprox., 77 g/cm²/cm). La medida principal de duración es el grado en que varía el caudal durante el ciclo. - - - - -

5.

Puede verse en la tabla siguiente (Tabla I) que la resina de intercambio iónico del Ejemplo 1 (b), comparada con una resina similar pero que se ha entrecruzado con divinilbenceno (DVB) mantiene el caudal mucho mejor. - - - - -

10.

TABLA I

Datos de la prueba de bomba

Caudal del Flujo (Litros/hora)

	<u>Ciclos</u>	<u>Resina del Ejemplo 1 (b)</u>	<u>Análoga entrecruzada con DVB</u>
15.	0	143	85
	10	122	87
	15	105	30
	20	92	30
	25	83	---
20.	30	74	---
	35	70	---

La resina de intercambio aniónico fuertemente básica como se ha preparado en el Ejemplo 1 (b), es decir, en la forma iónica de cloruro de resultados particularmente buenos en el campo de la recuperación de uranio. Por ejemplo, la re



- sina del Ejemplo 1 (b) tiene una capacidad de 50,2 g/l de U_3O_8 por litro de resina. El uranio forma complejos aniónicos con iones sulfato, por ejemplo, $UO_2(SO_4)_n^{2-2N}$ donde es igual a 1, 2 ó 3 siendo la especie presente más probable en disolución el $UO_2(SO_4)_3^{-4}$. La resina puede usarse, por ejemplo para absorber uranio (presente como sulfato de uranilo) de una disolución del mismo en un ácido (generalmente sulfúrico) poniendo en contacto la disolución que contiene alrededor de 0,01 g/l de U_3O_8 y alrededor de 90 g/l de sulfatos solubles con la resina de intercambio iónico a un pH de unos 1 a 5, más preferentemente de alrededor de 3,3. La resina cargada se eluye con H_2SO_4 1,5N o con una elevada concentración de iones cloruro o nitrato. En la operación final, se precipita el uranio del eluido con amoníaco o algún otro agente alcalino y el precipitado se filtra y seca. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- En parte y usualmente, el metacrilato polifuncional puede reemplazarse en pequeñas cantidades por otros monómeros de entrecruzamiento, por ejemplo divinilbenceno, diviniléter del etilenglicol, etcétera, es decir de manera que se logre una mezcla de entrecruzadores sin que las propiedades útiles de las resinas nuevas preparadas según esta invención se deterioren de manera importante. - - - - -
- 20.

N O T A

- Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -
- 25.



1970

REIVINDICACIONES

1.- Método de preparación de resinas de intercambio aniónico, fuertemente básicas, que consiste en someter un copolímero entrecruzado, que contiene unidades monoméricas de entrecruzado y más del 50% en peso de unidades monoméricas de moléculas de monómero aromático monovinílico a una reacción química para introducir en dichas unidades monoméricas grupos de amonio cuaternario de intercambio aniónico, caracterizado porque las mencionadas unidades monoméricas de entrecruzado son al menos en parte unidades monoméricas de por lo menos una molécula de metacrilato polifuncional alifático que contiene al menos tres grupos metacrilato.

5.

10.

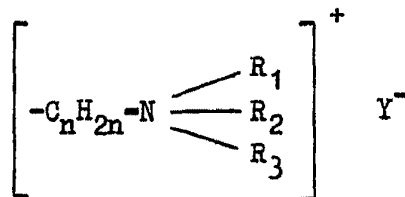
2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos de amonio cuaternario se introducen en el copolímero haciendo reaccionar una amina terciaria con un copolímero entrecruzado que contiene más del 50% en peso de unidades monoméricas de moléculas de monómero aromático monovinílico, las cuales unidades monoméricas también contienen grupos haloalquilo en los núcleos aromáticos. - - - - -

15.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la reacción con la amina terciaria produce un copolímero que contiene en los núcleos aromáticos grupos sustituyentes que tienen la fórmula general. - - - - -

20.

ME





en la que n tiene un valor de uno a cuatro, R_1 , R_2 y R_3 representan grupos hidrocarbonados monovalentes e Y es un anión. - - - - -

5. 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el copolímero de partida se deriva de una mezcla monomérica de 60% a 99,9% en peso de moléculas de hidrocarburo aromático monovinílico y de 40% a 0,1% en peso de moléculas de metacrilato polifuncional alifático. - -

10. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque las moléculas de hidrocarburo monovinílico aromático son de estireno y las moléculas de metacrilato polifuncional alifático son de trimetacrilato de trimetilolpropano.

15. 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el copolímero de partida se deriva de una mezcla de alrededor del 75% al 99,5% en peso de estireno y del 25% al 0,5% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano. - -

20. 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el copolímero de partida se deriva de una mezcla de 95% al 99% en peso de estireno y de 5% a 1% en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano. - - - - -

ME
8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una amina terciaria con radicales hidrocarbonados univalentes como radicales orgánicos unidos al átomo de nitrógeno de la molécula se hace



reaccionar con un copolímero halometilado de un hidrocarburo monovinílico aromático y un metacrilato polifuncional alifático que tiene por lo menos tres grupos metacrilato, conteniendo el mencionado copolímero, en los núcleos aromáticos, grupos substituyentes halometilo de la clase que consta de los grupos clorometilo y bromometilo. - - - - -

5.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se actúa de forma que la resina tenga una estructura de gel o macrorreticular. - - -

10.

10.- "METODO DE PREPARACION DE RESINAS DE INTERCAMBIO ANIONICO, FUERTEMENTE BASICAS". - - - - -

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

BARCELONA, 10 DIC. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

mcm.