

FE 9-4-75



Cl. 008 FIBOIS

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 14 261-Sp.

412388

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones.

5. Por la patente USA 3.006.866 se conoce la obtención de resinas sintéticas, con propiedades intercambia



5. doras de aniones, por condensación de polímeros orgánicos insolubles, que contienen núcleos aromáticos, con N-haloalquilimidias, en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y agentes de esponjamiento, y saponificación de los compuestos así obtenidos. Este procedimiento permite la introducción de más de un grupo imidoalquilenos por cada núcleo aromático y, por lo tanto, la obtención de intercambiadores de aniones de elevada capacidad.
10. Las N-haloalquilimidias necesarias para la realización de este procedimiento se obtienen a partir de las correspondientes N-hidroalquilimidias por reacción de hidrácidos halogenados o con compuestos, tales como cloruro de tionilo o cloruro de sulfurilo.
15. Se ha descubierto ahora que se obtienen resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones si se condensan polímeros orgánicos, reticulados, insolubles, conteniendo núcleos aromáticos, en presencia de agentes de esponjamiento y catalizadores de Friedel-Crafts, con N-hidroalquilimidias, se retira el agua que se forma durante la reacción de condensación, en forma continua, de la mezcla de reacción y se saponifican los productos de reacción así obtenidos.
20. El procedimiento de la presente invención, en comparación con el modo de trabajo descrito en la patente USA 3.006.866, posee la ventaja de que las N-hidroalquilimidias se pueden reaccionar directamente con los polímeros reticulados y no se está obligado a obtener primeramente las N-haloalquilimidias correspondientes de las N-hidroalquilimidias. Además, el empleo descrito en la patente USA 3.006.866 de las N-haloalquilimidias tiene la desventaja de que, durante la condensación, por mol de N-haloalquilimida se libera un mol de haluro
- 25.
- 30.



de hidrógeno, de manera que se está obligado al empleo de los aparatos correspondientes.

- Una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención consiste en la reacción de N-hidroxi-
alquilimidias con polímeros reticulados que contienen núcleos
aromáticos en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts y
agentes de esponjamiento bajo adición de reducidas cantidades
de haluro de hidrógeno o bajo adición de reducidas cantidades
de compuestos que bajo las condiciones de reacción liberan ha-
luro de hidrógeno. Sorprendentemente, por la adición de las
reducidas cantidades de haluro de hidrógeno o por la adición
de reducidas cantidades de los compuestos disociadores de ha-
luro de hidrógeno, se aumenta el número de los grupos imidoal-
quilo introducidos en el polímero reticulado por cada núcleo
aromático. La adición de haluro de hidrógeno, bien directa-
mente o bien en forma de compuestos disociadores de haluro de
hidrógeno no se efectúa en cantidades equimolares, referidas
a la cantidad de N-hidroxi-alquilimida sin reaccionar; siempre
será inferior que la cantidad equimolarmente necesaria, em-
pleándose preferentemente cantidades de 0,1 a 0,5 moles.

- La tabla dada a continuación indica los resultados obte-
nidos con distintos catalizadores, habiéndose empleado en ca-
da caso 200 gramos de N-hidroximetilftalimida, 400 gramos de
cloruro etilénico, 50 gramos de polímero perlado de estireno
(mezclado con un 2, o bien 4 % de divinilbenceno) y 10 gramos
de catalizador. Se procedió esponjando el polímero perlado
de estireno con cloruro de etileno y a continuación, bajo adi-
ción de N-hidroximetilftalimida y el correspondiente cataliza-
dor, calentando la mezcla de reacción, en caso dado después
de agregar una cantidad determinada de cloruro de hidrógeno,



5. durante 20 horas hasta hervir. Después de enfriar se separó por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron una vez con cloruro etilénico y una vez con metanol. A continuación se calentaron las perlas durante 6 horas en 300 cc de metanol, 100 gramos de hidrato de hidrazina, 100 cc de lejía sódica al 45 % y 300 cc de agua a 80 - 90°C, se separaron seguidamente por succión, se lavaron con agua y ácido clorhídrico diluido (1:5) y se calentaron, durante otras 6 horas, con 400 cc de ácido clorhídrico al 10 %, a 80 - 85°C. Después de extraer la hidrazida ftálica formada por lavado con lejía sódica diluida, se lavó la resina intercambiadora de aniones en el tubo del filtro hasta neutralidad.

10. La tabla dada a continuación indica, además, como mediante la adición de reducidas cantidades de cloruro de hidrógeno se aumenta el número de los grupos imidoalquilo introducidos en el polímero reticulado por cada núcleo aromático.

Catalizador	Condiciones de reacción	g de cloruro de hidrógeno	Grupos imidoalquilo por núcleo aromático	
			2 % DVB	4 % DVB
FeCl ₃	I	-	<0,1	<0,1
"	II	-	1,45	1,10
"	II	3	2,08	1,58
ZnCl ₂	II	-	<0,1	<0,1
"	II	3	1,93	1,48
SnCl ₄	II	-	0,25	0,17
"	II	4	1,95	1,30
H ₂ SO ₄ (20 ml)	II	-	-	0,43
"	II	6	-	0,74

-412388



5. Las condiciones de reacción denominadas I y II se diferencian en el tratamiento del agua de reacción, separada durante la reacción de condensación. Así, bajo I, se efectuó el reflujo del disolvente sin extraer el agua, mientras que bajo 2 se extrajo el agua de reacción.

10. Los polímeros orgánicos utilizables dentro del margen del procedimiento de la presente invención son conocidos como tales. Especialmente adecuados son para ello los polímeros reticulados y los copolímeros a base de compuestos vinil-aromáticos, tales como estireno, viniltolueno, etilestireno, vinilnaftaleno, así como los copolímeros de compuestos monovinilaromáticos con otros compuestos monoolefínicamente insaturados, tales como etileno, propileno, o los compuestos con dobles enlaces conjugados, tales como butadieno o cloropreno.

15. Como agentes de reticulación entran en consideración los compuestos aromáticos o alifáticos con varios grupos vinilo, tales como, por ejemplo, el divinilbenceno, los divinilbencenos sustituidos, tales como el diviniltolueno, divinilxileno, diviniletilbenceno, pero también los compuestos tales como trivinilbenceno, diviniléter, divinilcetonas. Estos copolímeros pueden poseer estructuras de gel así como también estructura de esponja. La cantidad del agente reticulador puede variar entre amplios límites. En el caso de los polímeros con estructura de gel se da preferencia, referido a la cantidad total de monómeros, a cantidades de un 0,5 a 20 % en peso de agente de reticulación, y en el caso de los copolímeros con estructura de esponja, a cantidades de un 2 a 50 % de agente de reticulación.

20. La obtención de los polímeros macroporosos se describe, por ejemplo, en la patente USA 3.637.535, y la de los políme-

25.

30.



ros en forma de gel, por ejemplo, en la patente USA 2.366.007.

5. Como N-hidroxiálquilimidias entran, en general, en consideración todos los derivados de imidas cíclicas de ácidos dicarboxílicos orgánicos. Como ácidos dicarboxílicos sean mencionados, por ejemplo: ácido ftálico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido maléico, ácido flutárico.

10. Como N-hidroxiálquilimidias sean mencionadas, por ejemplo: N-hidroxi metilsuccinimida, N-hidroxi metilftalimida, N-hidroxi metildiglicolimida, N-hidroxi etilsuccinimida, N-hidroxi etilftalimida, N-hidroxi etildiglicolimida.

15. Como catalizadores entran en consideración todos aquellos compuestos que se pueden resumir con la denominación de catalizadores de Friedel-Crafts. Además entran en consideración, como catalizadores, todos los compuestos que se conocen como ácidos de Lewis. Como ejemplos sean mencionados:

20. Cloruro de hierro (III), cloruro de estaño (IV), cloruro de zinc y bromuro de zinc. Además entran en consideración como catalizadores, aquellos compuestos que bajo la reacción de haluros de hidrógeno se transforman en los correspondientes haluros. Como ejemplos sean mencionados:

25. los compuestos del zinc y del hierro, especialmente el óxido de zinc, el carbonato de zinc y el óxido de hierro (III). El empleo de tales compuestos, tales como, por ejemplo, el óxido de zinc o el carbonato de zinc, como catalizadores, tiene además la ventaja de que estos compuestos catalizan la formación de las N-hidroxiálquildicarboxilimidias a partir de las dicarboxilimidias y, por ejemplo, soluciones acuosas de aldehidos, pudiéndose obtener los compuestos imidoalquílicos polímeros prácticamente dentro de un procedimiento de una sola etapa.

30. En el caso de la N-hidroxi metilftalimida se puede proceder,



- por ejemplo, calentando la ftalimida, el formaldehido acuoso, el cloruro etilénico, el óxido de zinc y el polímero, hasta hervir, separándose por destilación el agua y el formaldehido en exceso junto con el cloruro de etileno (bajo adición de
5. cloruro etilénico para mantener la agitabilidad). Cuando ya no se extraiga más agua se introduce cloruro de hidrógeno y el agua que se forma en la condensación es extraída. De esta manera se obtienen los compuestos imidoalquílicos polímeros sin aislar los productos intermedios.
10. Agentes de esponjamiento adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos halogenados, tales como cloruro etilénico y cloruro metilénico, tetracloruro de carbono, tetracloroetano simétrico, tricloroetileno, dibromuro etilénico, así como las mezclas de los mismos entre si.
15. La reacción de los copolímeros mencionados con las N-hidroxiálquilimidias cíclicas se puede efectuar, por ejemplo, haciendo reaccionar los componentes mencionados en presencia del agente esponjador y del catalizador de Friedel-Crafys al punto de ebullición del agente de esponjamiento (unos 30 a
20. 150°C) extrayéndose del circuito el agua, que se forma durante la reacción, y en caso dado, bajo adición de haluro de hidrógeno o un compuesto disociador de haluro de hidrógeno.
- Como compuestos disociadores de haluro de hidrógeno sean mencionados como ejemplo:
25. cloruro tionílico, cloruro sulfurílico, tetracloruro de silicio.
- Las N-hidroxiálquilimidias se emplean, por lo general, en cantidades de 1 a 8 moles por cada 2 moles de núcleos aromáticos existentes en el copolímero. Los catalizadores se emplean, por lo general, en cantidades de aproximadamente un 2
- 30.



a 50 %, referido al peso del copolímero.

5. Para la saponificación de los productos de condensación formados intermediariamente de N-hidroxiálquylimidas y copolímero (producto intermediario), se emplean los procedimientos conocidos, tales como, por ejemplo, hidrólisis alcalina o ácida, reacción con hidrazina y ulterior hidrólisis ácida en presencia o ausencia de disolventes o agentes de esponjamiento. Para la saponificación se puede separar el producto intermediario del medio de reacción, por ejemplo, por succión y lavado con el agente de esponjamiento correspondiente para retirar el catalizador adherido y los productos de reacción solubles. Si es necesario, el producto aislado se puede lavar adicionalmente con un disolvente orgánico que sea miscible con agua, tal como metanol, etanol, dioxano, tetrahidrofurano, y secar a continuación. El producto aislado se saponifica a continuación a temperaturas entre 100 y 250°C en un autoclave, con solución acuosa o alcohólica, aproximadamente al 5-40 % de un álcali, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, o con una solución acuosa, aproximadamente al 5 - 80 %, de un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico. El producto intermediario se puede, por otra parte, hacer reaccionar también con una solución acuosa o alcohólica al 5 - 50 % de hidrato de hidrazina a temperaturas de 50 a 100°C. En una forma de ejecución preferente, esta solución de hidrato de hidrazina puede contener otros álcalis, especialmente álcalis cáusticos, en cantidades de un 1 a 20 %. El producto de reacción se puede aislar, lavar con agua y a continuación calentar con una solución acuosa de ácido mineral (5 al 20 %) para completar la hidrólisis. Los compuestos aminoalquílicos según la presente in
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- vención se pueden transformar ulteriormente por alquilación en forma conocida. Para esta finalidad sirven agentes de alquilación tales como por ejemplo, los cloruros, así como bromuros, de metilo, etilo, propilo, los sulfatos dialquílicos, los óxidos alquilénicos, las halohidrinás, los compuestos poli halogenados, las epihalohidrinás, las etileniminas.
5. Ejemplo 1
10. 200 gramos de ftalimida, 120 cc de solución acuosa de formaldehído (40 % vol) y 600 gramos de cloruro etilénico, se agitan bajo adición de 6 gramos de óxido de zinc, durante 2 horas, a 60°C, y durante 2 horas a 70°C. A continuación se retira el agua azeotrópicamente de la mezcla de reacción y para separar el exceso de formaldehído se destila con 100 cc de cloruro etilénico. En la solución así obtenida de N-hidroximetilftalimida, se introducen 100 cc de cloruro etilénico
15. fresco y 50 gramos de un polímero perlado de poliestireno reticulado con un 2 % de divinilbenceno, después de lo cual la suspensión se calentó durante 40 horas bajo introducción de 6 gramos de cloruro de hidrógeno, a la temperatura de reflujo. Simultáneamente se extrajo el agua formada durante la condensación.
20. Después de enfriar se extrajo por succión el líquido de reacción y las perlas se lavaron una vez con cloruro etilénico y una vez con metanol. A continuación, se calentaron las perlas a 80 - 90°C, durante 6 horas, con 300 cc de metanol,
25. 100 gramos con hidrato de hidrazina, 10 cc de lejía sódica al 45 % y 300 cc de agua, se separó por succión, se lavó con agua y ácido clorhídrico diluido (1 : 5) y se calentó durante otras 6 horas con 400 cc de ácido clorhídrico al 10 % a 80 -
30. 85°C. Después de extraer la hidrazina ftálica formada por la



vado con lejía sódica diluida se lavó la resina intercambiadora de aniones formada en el tubo del filtro hasta neutralidad.

Rendimiento: 310 cc

5. Capacidad aceptora de ácido contra HCl N/10 : 2,9 Val/1.

Ejemplo 2

10. Se procedió como en el ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar de gas clorhídrico se introdujeron 11 gramos de gas bromhídrico. El rendimiento en resina intercambiadora de aniones ascendió a 315 cc y la capacidad de acepción de HCl fue de 2,9 Val/1.

Ejemplo 3

15. Se esponjaron 25 gramos de un polímero perlado de poliestireno reticulado con un 2 % de divinilbenceno en 310 g de cloruro etilénico y en presencia de 5 gramos de cloruro de hierro (III) bajo adición de 1,3 gramos de HCl, según el ejemplo 1.

20. Después de la separación por succión del líquido de reacción, se lavó el producto de condensación consecutivamente con cloruro de etileno, metanol y agua y a continuación se calentó en un autoclave de esmalte con 250 cc de ácido clorhídrico al 20 % durante 8 horas a 180-190°C. La resina intercambiadora de aniones formada se lavó con agua y lejía sódica diluida y a continuación se enjuagó en el tubo del filtro hasta neutralidad.

25. Rendimiento: 105°C

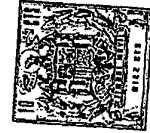
Capacidad aceptora de ácido contra HCl N/10 : 2,8 Val/1.

Ejemplo 4

30. 100 g de un copolímero de estireno en forma de perlas, reticulado con un 5 % de divinilbenceno y hecho poroso median



5. te adición de un 65 %, referido al peso del monómero, de una mezcla de hidrocarburo C_{12} , se esponjaron con 500 cc de dicloroetano. Se agregaron 355 g de N-hidroximetilftalimida y 10 g de cloruro de hierro (III). La mezcla se calentó bajo reflujo hasta hervir, separándose el agua que se formaba durante la condensación del sistema de reacción a través de un separador. En el plazo de 6 horas se introdujeron 3 g de gas clorhídrico en el recipiente de reacción.
10. Después de hervir durante 12 horas bajo reflujo, se habían extraído 38 cc de agua. Se enfrió, se separó por succión el líquido de reacción de las perlas, que se habían ajustado débilmente alcalinas con solución diluida de amoníaco, se expulsó el dicloroetano por destilación con vapor de agua y calentando a 180°C durante 12 horas, con 300 cc de lejía
15. sódica al 25 %, se separó el ácido ftálico, en un autoclave de acero inoxidable.
- El producto de reacción se lavó con agua, ácido clorhídrico diluido, lejía sódica diluida y finalmente con agua hasta neutralidad.
20. Se obtuvieron 400 cc de un intercambiador de aniones que tenía una capacidad de aceptor de ácido de 4 Val/l con relación a HCl N/10.
- Ejemplo 5
25. Se esponjaron 100 g de un polímero perlado de estireno, reticulado con un 4 % de divinilbenceno, en 450 cc de dicloroetano. Después de agregar 255 g de N-hidroximetilftalimida y 10 g de cloruro de hierro (III), se calentó bajo reflujo hasta hervir, separándose el agua que se formaba en la reacción. En el plazo de 6 horas se gotearon 13,5 g de cloruro sulfurílico,
30. disueltos en 50 cc de dicloroetano. Después de continuar la



5. ebullición durante 4 horas bajo reflujo, se habían extraído 32 cc de agua. Mediante ulterior tratamiento del producto de reacción, como en el ejemplo 4, se obtuvieron 400 cc de un intercambiador de aniones que con relación a HCl N/10 tenía una capacidad de afección de ácido de 3,2 Val/l.

Ejemplo 6

10. En la reacción de 100 g de polímero perlado de estireno poroso, empleado en el ejemplo 4, con N-hidroximetilftalimida, bajo goteado de cloruro sulfurílico, como se ha descrito en el ejemplo 5, se obtuvieron 525 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad aceptora de ácido de 2,3 Val/l con relación a HCl N/10.

Ejemplo 7

15. 100 g de un polímero perlado de estireno poroso, reticulado con un 6 % de divinilbenceno, obtenido por polimerización en presencia de un 70 %, referido al peso del monómero, de una mezcla de hidrocarburos C_{12} , se esponjaron en 500 cc de dicloroetano.

20. Después de agregar 355 g de N-hidroximetilftalimida y 10 g de cloruro de hierro (III) se calentó bajo reflujo hasta hervir extrayéndose el agua formada.

En el plazo de 6 horas se gotearon 12 g de cloruro nítrico, disueltos en 50 cc de dicloroetano. Después de calentar durante otras 6 horas se habían extraído 34 cc de agua.

25. Mediante ulterior tratamiento del producto de reacción, como se ha descrito en el ejemplo 4, se obtuvieron 495 cc de un intercambiador de aniones que con relación a HCl N/10 tenía una capacidad aceptora de ácido de 2,5 Val/l.

Ejemplo 8

30. Empleando en lugar del polímero empleado en el ejemplo



5. 7, 100 g de un polímero perlado de estireno reticulado con un 8 % de divinilbenceno y hecho macroporoso bajo adición de un 55 % de n-octano, se formaron 400 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad aceptora de ácido con relación a HCl N/10 de 2,8 Val/l.

Ejemplo 9

10. En una suspensión de 200 g de N-hidroximetilftalimida en 500 g de cloruro etilénico, se introdujeron 75 g de un polímero perlado de p-viniltolueno reticulado con un 4 % de divinilbenceno y 10 g de cloruro de zinc. A continuación se calentó, bajo adición de 17 g de cloruro de silicio (IV) en pequeñas porciones, durante 15 horas, bajo reflujo, y se extrajo el agua formada. La elaboración del producto de reacción, como se ha descrito en el ejemplo 1, dió 260 cc de un intercambiador de aniones débilmente básico con una capacidad aceptora de ácido de 3,2 Val/l para el HCl N/10.

Ejemplo 10

20. Se esponjaron 50 g de un polímero perlado de estireno reticulado con un 2 % de divinilbenceno, en 320 g de cloruro de etileno. Después de agregar 200 g de N-hidroximetilftalimida y 5 g de óxido de hierro (III) se calentó al reflujo bajo extracción del agua e introducción de 5 g de cloruro de hidrógeno durante 15 horas. El producto de condensación obtenido se trató con hidrazina como se ha descrito en el ejemplo 1,
25. proporcionando 260 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad aceptora de ácido de 2,8 Val/l con relación al HCl N/10.

Ejemplo 11

30. Se esponjaron 50 g de un poliestireno reticulado con 8 % de trivinilbenceno, en 400 g de cloruro metilénico. Des-



5. pués de agregar 200 g de N-hidroximetilftalimida y 5 cc de cloruro de estaño (IV) se calentó, bajo introducción de un total de 4 g de cloruro de hidrógeno, bajo expulsión de una fase acuosa, durante 12 horas a reflujo. La hidrazinólisis del producto de reacción, según el ejemplo 1, dió 120 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad aceptora de ácido de 2,8 Val/l.

Ejemplo 12

10. 200 g de ftalimida, 130 g de formalina acuosa al 37%, 600 g de cloruro etilénico y 2 g de carbonato sódico, se calentaron durante 4 horas a 60-70°C y después al reflujo, extrayéndose el agua. En la suspensión así obtenida de N-hidroximetilftalimida se introdujeron 200 g de un estilestireno macroporoso reticulado con un 50 % de divinilbenceno (obtenido en presencia de un 100 % de isododecano, referido al peso del monómero) y 20 g de cloruro de hierro (III). Bajo introducción de 5 g de cloruro de hidrógeno y extracción del agua de reacción se calentó durante 12 horas bajo reflujo. El producto de reacción así obtenido se sometió a la hidrazinólisis según el ejemplo 1. Se formaron 950 cc de un intercambiador de aniones con una capacidad aceptora de ácido de 0,35 Val/l.

N O T A

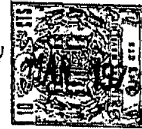
25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 8 de marzo de 1972, bajo el número
30. P 22 11 134.8; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que

pg



5. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE RESINAS SINTETICAS CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE ANIONES; caracterizandose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones, caracterizado porque comprende condensar polímeros orgánicos reticulados, insolubles, conteniendo núcleos aromáticos, en presencia de agentes de esponjamiento y catalizadores de Friedel-Crafts, con N-hidroxialquilimidaz; extraer el agua que se forma durante la reacción de condensación, en forma continua, de la mezcla de reacción; y saponificar los productos de reacción así obtenidos.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de haluro de hidrógeno.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de compuestos disociadores de haluro de hidrógeno.
20. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la condensación se efectúa en presencia de ácidos de Lewis.
25. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como catalizadores se emplean compuestos que, bajo la reacción de haluro de hidrógeno halogenado, se transforman en los correspondientes haluros.
30. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como catalizador se emplea óxido férrico.

pe



5.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como catalizador se emplea óxido de zinc.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como catalizador se emplea carbonato de zinc.

9.- Procedimiento para la obtención de resinas sintéticas con propiedades intercambiadoras de aniones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 MAR. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MUDET

p. p. Firmado L. Gasta Fernández

29