

U.S. Serial No. 329.932  
Case No. 70-61-SPA  
EX-GB



**422718**

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, U.S.A.,  
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA  
RESINA POLIMERICA RETICULADA"

=====

Inventores: David Henry Clemens y Raymond Joseph Lange

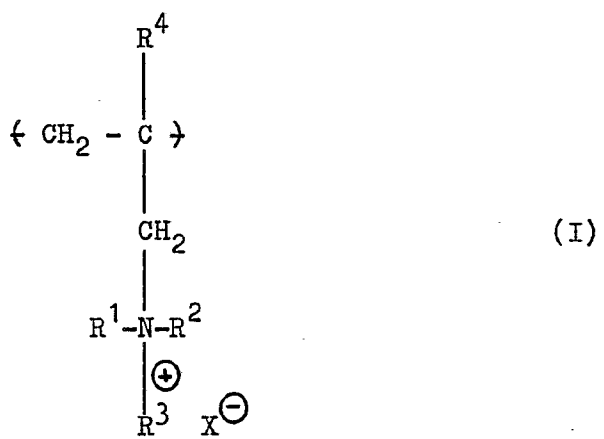
Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 329.932 de fecha 5 febrero 1973.



COB G

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas y débilmente básicas. Las resinas fuertemente básicas preparadas según esta invención tienen una estructura predominantemente alifática y contienen cantidades considerables de unidades recurrentes de la estructura: - - - - -

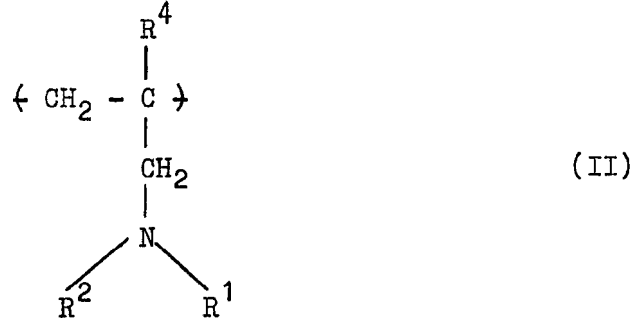


en que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, R<sup>4</sup> es H- ó CH<sub>3</sub>- y X<sup>⊖</sup> es cualquier anión. - - - - -

Las resinas débilmente básicas preparadas según esta invención también tienen una estructura predominantemente alifática y contienen cantidades considerables de uni



dades recurrentes de la estructura: - - - - -



en que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior y R<sup>4</sup> es H- ó CH<sub>3</sub>. - - - - -

5. La expresión "inferior" cuando se refiere a un grupo alquilo está destinada a designar que éste incluye de uno a cuatro átomos de carbono. - - - - -

10. Las resinas débilmente básicas preparadas según la presente invención se pueden preparar preferentemente mediante una serie de reacciones de dos etapas que implican la copolimerización de acroleína o metacroleína con uno o más agentes de reticulación para producir una matriz reticulada que contiene aldehído. Estas resinas que contienen aldehído pueden entonces aminarse reductivamente, por ejemplo con amoníaco o una amina y ácido fórmico, para originar la

25. resina débilmente básica de intercambio iónico. Esta última puede alquilarse por reacción con un haluro de alquilo u otro agente de alquilación para producir la resina fuertemente básica. Las matrices poliméricas tanto de la resina

20. débilmente básica como de la resina fuertemente básica con-



tienen más del 50% en peso de unidades acroleína y/o metacroleína y se hallan reticuladas. - - - - -

La copolimerización se puede realizar a de 0°C a 150°C o mayor mediante cualquiera de las bien conocidas técnicas de polimerización tal como la polimerización en masa o en emulsión. En una realización preferida, esta etapa se realiza mediante la copolimerización de la acroleína y/o metacroleína con el agente o agentes de reticulación utilizando el proceso de la polimerización en suspensión. En este proceso, la acroleína o metacroleína, el agente de reticulación y un catalizador generador de radical libre se mezclan y se suspenden por agitación en un medio acuoso, preferentemente una salmuera o solución de sal para reducir la solubilidad de los monómeros en el agua. - - - - -

Normalmente se agrega un agente de suspensión para facilitar la formación de la suspensión y estabilizar la suspensión resultante. Para tal propósito se puede hacer uso de muchos materiales poliméricos solubles en agua, los cuales pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros. Como ejemplos son de mencionarse el poliacrilato de sodio, poliacrilamida y bisulfato de polivinilimidazolina. Alternativamente, las arcillas y otros sólidos finamente divididos pueden ser de utilidad. - - - - -

La suspensión se calienta posteriormente para activar el catalizador generador de radical libre y para producir el polímero reticulado con función aldehído en la forma



- de gránulos o perlas pequeñas. Se puede hacer uso de varios catalizadores generadores de radical libre. Estos catalizadores incluyen agentes peroxídicos orgánicos que están representados por los azónidos, peróxidos como el peróxido de acetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, hidroperóxido de terbutilo, peróxido de benzofilo, perbenzoato de terbutilo, peróxido de diterbutilo y la sal de bario del hidropéroxido de terbutilo, agentes inorgánicos como el peróxido de bario, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno y las llamadas sales "per", tales como los perboratos, persulfatos y perchloratos solubles en agua. Los compuestos azo orgánicos tal como el azobisisobutironitrilo y sus homólogos también son de utilidad. Los catalizadores pueden utilizarse en cualquier cantidad adecuada que, en general, será de 0,1% a 5,0% con base en el peso del monómero a polimerizar. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- El agente de reticulación consistirá generalmente en un monómero poli-insaturado que contiene una pluralidad de grupos  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$  no conjugados. Los agentes de reticulación poli-insaturados apropiados incluyen el divinilbenceno, divinilpiridina, diviniltoluenos, divinilnaftalenos, ftalato de dialilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol, 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,
- 20.
- 25.



sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbaliato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilbenceno, trivinilnaftaleno, polivinilantracenos y

5. los polialil- y poliviniléteres de glicol, glicerol, pentae  
 ritritol, resorcinol y los derivados monotío y ditío de gli  
 coles. - - - - -

Los monómeros de reticulación preferidos incluyen los hidrocarburos polivinilaromáticos, tal como el divinil-

10. benceno y el trivinilbenceno, y los poliviniléteres de alcoho  
 les polihídricos, tal como el diviniléter del etilenglicol, triviniléter del glicerol y el diviniléter del dietilengli-  
 col. La cantidad del agente de reticulación puede variar am  
 pliamente, aunque debido a que la capacidad potencial total

15. de la resina final como resina de intercambio aniónico dis-  
 minuye con el aumento de agente de reticulación, generalmente  
 se considera adecuada una cantidad de aproximadamente 2%  
 hasta cerca de 20%, y preferentemente desde aproximadamente  
 3% hasta 10% en base molar. - - - - -

20. En algunos casos pudiera ser conveniente la copo  
 limerización adicional de monómeros monoinsaturados junto  
 con la acroleína o metacroleína y el agente de reticulación  
 para proporcionar propiedades especiales a la resina. Cuando  
 se utiliza tal monómero monosaturado adicional, la cantidad

25. no debe exceder de aproximadamente 30% con respecto al peso  
 total de monómeros. Como ejemplos de tales comonómeros mono  
 insaturados son de mencionarse el acrilato de metilo, acrila



to de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, estireno, etilestireno, terbutilestireno, cloroestireno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, metilvinilcetona, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, éter de etilvinilo y éter de butilvinilo. - - - - -

5.

La estructura física del copolímero puede variar se ampliamente y esto da una variación correspondiente de la estructura física de las resinas de intercambio aniónico resultantes. Tal modificación de la estructura física se logra realizando la polimerización en presencia de un solvente líquido de la mezcla de monómeros y que es químicamente inerte en las condiciones de polimerización. En algunos casos, el solvente seleccionado puede ser uno de los denominados "solventes de precipitación" que ejerza efecto de solvatación tan pequeño, con la cantidad en que se halla presente, en el copolímero reticulado resultante que se realice la separación de fases del copolímero resultante tal como lo demuestra el hecho de que el copolímero resultante no es más que semitransparente y de preferencia opaco cuando se asocia con un fluido de diferente índice de refracción. Esta opacidad se debe a espacios vacíos o canales dentro del copolímero y con frecuencia puede ser deseable. Tales copolímeros producto o resultantes son conocidos como polímeros macrorreticulados. - - - - -

10.

15.

20.

En casos específicos, la macrorreticulación puede producirse aún sin la incorporación, a este fin, de ningún solvente en la mezcla de monómeros. Tal caso se ejemplifica

25.



en el posterior Ejemplo 1. La causa de este fenómeno no se conoce con certidumbre, pero puede deberse a la insolubilidad inherente de la poliacroleína reticulada en la mezcla de monómeros. - - - - -

5. Las resinas débilmente básicas de intercambio iónico pueden prepararse por reacción del polímero reticulado con función aldehído con ácido fórmico y una amina o amoníaco. La amina puede ser una amina primaria o secundaria. Las aminas de mayor preferencia son las aminas secundarias
10. ya que éstas proporcionan resinas débilmente básicas con estructura de amina terciaria. Los ejemplos de aminas primarias adecuadas son la metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina y p-clorobencilamina. Ejemplos de aminas secundarias preferidas son la dietilamina y
15. N-metilanilina. La amina de mayor preferencia es la dimetilamina, ya que la amina terciaria formada en este caso tiene una gran capacidad teórica de intercambio aniónico. - - - - -

- La reacción del polímero con función aldehído para producir la resina de intercambio iónico débilmente básica se realiza ventajosamente en presencia de un solvente de la amina y el ácido fórmico. Como ejemplos de solventes que se consideran efectivos se tienen los alcoholes como el metanol, etanol, butanol y el 2-etilhexílico; aminas como la dimetilformamida y la N-metilpirrolidona; solventes que
20. tienen azufre como el dimetilsulfóxido y el sulfolano, nitro
25. parafinas como el nitrometano, nitroetano y 2-nitropropano;



29 ENZ

cetonas como la dietilcetona y dibutilcetona, y éteres como el éter dimetílico de etilenglicol. - - - - -

Según la amina y el solvente utilizados, así como la naturaleza de la matriz polimérica, la reacción puede realizarse dentro de un amplio intervalo de temperaturas que incluye desde muy por debajo de la temperatura ambiente hasta 150-200°C e incluso mayores. A la temperatura superior puede requerirse presión para contener los reactivos. El intervalo de temperatura preferido para la reacción es desde 0°C hasta 150°C. - - - - -

5.

10.

Durante la reacción se forma agua y con frecuencia es conveniente remover esta agua por medio de la destilación azeotrópica para aumentar el rendimiento o grado de la reacción. Siendo así, los solventes que no sean miscibles con el agua y que formen un azeótropo con la misma son de preferirse. - - - - -

15.

Las resinas débilmente básicas preparadas según la presente invención pueden tener capacidades débilmente básicas hasta unos 6,0 mep./g seco o mayores. Pueden tener capacidades de columna de 22 kilograins/pie cúbico (aprox. 51,1 g/l) de ácido mineral o mayores. Pueden producirse resinas con excelente estabilidad física, buenos requisitos de enjuague y resistentes a la degradación oxidante. - - - - -

20.

Las resinas débilmente básicas preparadas según la presente invención son de utilidad en todas las aplica-

25.



ciones bien conocidas de las resinas de intercambio iónico débilmente básicas, tales como la remoción de ácidos minerales del agua, la decoloración del azúcar y del jarabe de maíz y la purificación de desechos de teñido. - - - - -

- 5. Además de ser útiles por sí mismas como resinas de intercambio iónico y como adsorbentes, las resinas débilmente básicas preparadas según esta invención son de particular utilidad en cuanto a que pueden convertirse por reacción con haluros de alquilo, sulfatos de alquilo y otros agentes de alquilación en resinas cuaternarias de gran utilidad. - - - - -

- 15. Esta alquilación puede realizarse por contacto de un agente de alquilación con la resina de amina reticulada. Esto se realiza convenientemente en presencia de un solvente adecuado, siendo el único requisito del solvente el que sea relativamente inerte con respecto al agente de alquilación y cuya naturaleza promueva la reacción de alquilación. Se prefiere el agua como solvente en muchos casos ya que es de bajo costo y de fácil disponibilidad. Sin embargo, se pueden utilizar otros solventes como los alcoholes, ésteres, amidas, éteres, cetonas y nitroparafinas. Los agentes de alquilación típicos que pueden emplearse son los haluros de alquilo, tal como el cloruro de metilo, cloruro de butilo, bromuro de butilo y yoduro de butilo; sulfatos de alquilo tal como el sulfato de metilo, sulfato de etilo y sulfato de bencilo; y los compuestos de oxonio como el fluoborato de trimetiloxonio. También se puede hacer uso de los agen-



- tes de hidroxialquilación como el óxido de etileno. Los agentes de alquilación preferidos son los haluros de alquilo y el de mayor preferencia es el cloruro de metilo ya que es de bajo costo, reacciona fácilmente y proporciona
5. un producto de alta capacidad teórica de intercambio aniónico. Siendo así, la X definida anteriormente puede ser cualquier anión asociado con estos agentes de alquilación, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, fluoborato o cualquier otro anión que pueda intercambiarse con estos. - - -
10. La reacción de alquilación puede realizarse dentro de un amplio intervalo de temperatura que se encuentra desde muy por debajo de la temperatura ambiente hasta 150-200°C o incluso mayores. El intervalo preferido es desde la temperatura ambiente hasta 150°C. - - - - -
15. La unidad repetitiva de la resina de intercambio iónico en cuestión es de peso molecular relativamente bajo, por lo que las resinas tienen capacidad de intercambio aniónico relativamente alta. La eficiencia de uso de esta capacidad en la operación de columnas puede también ser buena, originando altas capacidades prácticas de columna. - -
20. Las resinas preparadas según la presente invención también pueden tener una excelente capacidad para adsorber y desorber iones orgánicos grandes o relativamente grandes. Esto las hace de particular utilidad para aplicaciones especiales tal como la decoloración del azúcar (las materias colorantes del azúcar son iones orgánicos grandes)
- 25.

29 ENE.



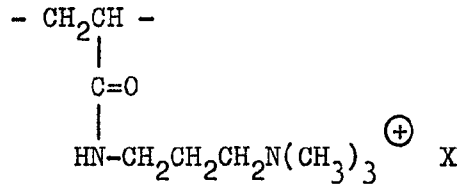
y en la purificación de desechos de tintes. Esta capacidad de adsorber y desorber iones orgánicos grandes también implica que tales resinas sean de utilidad especial en el tratamiento de aguas en general. La mayor parte de las aguas naturales contienen cantidades considerables de iones orgánicos disueltos que resultan de la descomposición de la materia orgánica en el agua. Estos iones orgánicos se adsorben por parte de las resinas de intercambio aniónico durante su uso y, en el caso de muchas de las resinas de uso más frecuente pertenecientes a la tecnología anterior, no se desprenden durante la regeneración. Así, los iones orgánicos se acumulan dentro de los poros de la resina hasta que finalmente se llenan los mismos impidiendo el intercambio de iones orgánicos. Se dice que tales resinas se ensucian orgánicamente y su utilidad se reduce considerablemente. Cuando el ensuciamiento es severo la resina debe desecharse. - - -

Debido a su capacidad para desorber iones orgánicos grandes, las resinas preparadas según la presente invención son resistentes al ensuciamiento y su duración útil puede resultar substancialmente no perjudicada cuando se trata agua de alto contenido orgánico. - - - - -

Pueden prepararse también resinas fuertemente básicas, según la presente invención, que poseen superior resistencia a la degradación térmica, cuando se comparan con otras resinas de alta resistencia al ensuciamiento orgánico. Se sabe que las resinas convencionales con estructura de amonio cuaternaria de amida, es decir que contienen unidades



repetitivas de la fórmula -----



- son relativamente resistentes al ensuciamiento orgánico; sin embargo, son inestables térmicamente, en particular a temperaturas elevadas en la forma hidróxido, y pierden fácilmente su capacidad fuertemente básica. En consecuencia, aún cuando pudiera esperarse de estas resinas una duración prolongada con base en su resistencia al ensuciamiento orgánico intrínseca, tal esperanza no se satisface plenamente debido a que se degradan en las condiciones de uso y pierden su capacidad de intercambio iónico fuertemente básica.-
- 5.
- 10.

Pueden producirse así resinas cuaternarias según la invención con un deseado equilibrio de propiedades de capacidad, resistencia al ensuciado orgánico y resistencia a la degradación térmica. -----

15. En los siguientes Ejemplos se describirán ahora, sólo a título de ilustración, realizaciones preferidas de la invención. En estos Ejemplos todas las partes y porcentajes lo son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

20. Copolimerización de acrolefna, divinilbenceno y de divinil-



éter de dietilenglicol

- Se prepara una fase orgánica mediante el mezclado de 264,4 g de acroleína, 29,6 g de divinilbenceno (análisis: 81,1% de divinilbenceno y 18,9% de etilvinilbenceno),
5. 6,0 g de diviniléter de dietilenglicol y 9,0 g de peroxidicarbonato de terbutilciclohexilo. Se prepara una fase acuosa mezclando 311 g de agua, 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado, 5 g de polivinilimidazolina y 116 g de cloruro de sodio. Las dos fases se mezclan en un matraz de fondo redondo de 1 litro en que se burbujea nitrógeno y se agita a 145 rpm utilizando un agitador de Teflon semicircular durante 2 minutos. La agitación se interrumpe luego durante 2 minutos. Este proceso de agitación intermitente se repite durante 30 minutos, después de lo cual se ha formado una suspensión de gotas estable. Se adapta un condensador en el reactor para evitar pérdidas de acroleína y se aplica una atmósfera de nitrógeno. La temperatura se aumenta a 50°C y se mantiene mediante el calentamiento y enfriamiento con aire intermitente durante 16 horas. El contenido se enfría a la temperatura ambiente, el líquido se drena y la resina se lava tres veces con agua. Después del último lavado con agua, la resina se drena y se agregan 300 ml de n-butanol. La mezcla se calienta para destilar un azeótropo de agua y butanol, las fases condensadas se separan y el butanol se devuelve al matraz. Cuando ya no se obtiene más agua, se interrumpe la destilación. Permanece un lodo o suspensión de glóbulos de copolímero secos que suspendido en 300 ml de butanol, se
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



29 E

utiliza directamente en el Ejemplo 2 que sigue. - - - - -

EJEMPLO 2

Preparación de una resina débilmente básica por aminación reductora

5. El lodo en butanol de la poliacrolefna reticulada procedente del Ejemplo 1 se transfiere a un matraz de 3 litros y se agregan 1257 g adicionales de n-butanol. El lodo se enfría a 5°C y se agregan lentamente 276 g de ácido fórmico al 90% mientras la temperatura se mantiene por debajo
10. de 20°C. Se instala un condensador de hielo seco en el matraz para evitar las pérdidas de dimetilamina. A continuación se agrega dimetilamina gaseosa durante un período de 2 horas a través de un tubo de dispersión sinterizado bajo la superficie del líquido mientras la temperatura se mantiene
15. por debajo de 20°C. Una vez que se ha completado la incorporación de la dimetilamina, el contenido del matraz se agita a 10-20°C durante 1 hora. La temperatura se aumenta a 25°C y se mantiene en dicho valor durante 30 minutos. - - - - -

20. El matraz se adapta para la operación de destilación. La mezcla de reacción se calienta luego y el agua formada en la reacción se remueve por destilación azeotrópica, devolviéndose la capa de butanol al matraz. Este proceso se continua durante 16 horas. El contenido del matraz se enfría a la temperatura ambiente, el líquido se drena y se
25. proporcionan cuatro lavados con agua a la resina. El butanol residual en la resina se remueve posteriormente median-



te destilación azeotrópica con agua. Se elimina un total de 81 g de n-butanol después de 3 horas de destilación. Se obtienen 792 g de glóbulos de resina con las siguientes propiedades: - - - - -

- 5. sólidos 35,8%
- nitrógeno 7,38%
- capacidad de inter  
cambio aniónico 5,31 meq/g

EJEMPLO 3

10. Alquilación de la resina débilmente básica con cloruro de metilo

Una porción de 500 g de la resina débilmente básica preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 se coloca en una autoclave Parr con agitación, agregando la suficiente cantidad de agua para formar un lodo o pasta seguido de 5 g de carbonato de sodio y 1 g de yoduro de potasio. La autoclave se sella y se evacúa con un aspirador de agua. Se admite cloruro de metilo a través de un tubo sumergido que se extiende bajo la superficie del lodo o pasta de resina. La presión se regula a 3,87 kg/cm<sup>2</sup> man. y el cloruro de metilo se admite a un caudal tal que se mantenga tal presión durante 17 horas. La autoclave se desfoga y el contenido se burbujea con nitrógeno para remover el exceso de cloruro de metilo. - - - - -

25. La resina se drena y se lava dos veces con agua.



El rendimiento es de 548 g con el siguiente análisis: - - -

capacidad de intercambio aniónico	4,7 meq./g
sólidos	35,2%
porosidad	0,73 cc/g

5. La capacidad de columna de esta resina se determina como sigue. La regeneración se realiza con el equivalente de 64 g de NaOH por litro de resina a 49°C y con 33,3 l/min/m<sup>3</sup> de caudal. El agotamiento es a un caudal de 267 l/m<sup>3</sup>/min utilizando agua entrante que contiene 300 ppm de HCl, 40 ppm de CO<sub>2</sub> y 20 ppm de SiO<sub>2</sub>. La capacidad fue de 29 g/l expresada como CaCO<sub>3</sub>. - - - - -

La resistencia de la resina a la degradación térmica se determina como sigue: - - - - -

15. La resina se cicla y luego se deja en contacto con NaOH 1N a 50°C durante 3 semanas. Inicialmente, la capacidad real fuertemente básica de la resina es de 3,55 meq./g. Después de tres semanas fue de 3,49 meq./g. - - - - -

20. La resistencia al ensuciamiento orgánico de la resina se determina como sigue: la resina se agota con agua conteniendo 200 ppm de ácido fúlvico y 1000 ppm de HCl y posteriormente se regenera a 49°C y a un caudal de 33,3 l/m<sup>3</sup>/min con el equivalente de 130 g de NaOH/l de resina. Este ciclo de regeneración agotante se repite 7 veces y se termina la desorción del ácido fúlvico al séptimo ciclo. Se



desorbe el 75%. -----

5. Con fines comparativos, se realizó la serie anterior de tres pruebas utilizando una resina macrorreticular a base de estireno de disponibilidad comercial (Resina A) y una resina macrorreticular de disponibilidad comercial con función de amonio cuaternario de amida (Resina B). Los resultados se indican en la Tabla 1 e ilustran la superioridad total de la resina correspondiente al Ejemplo 3 (Resina C). -----

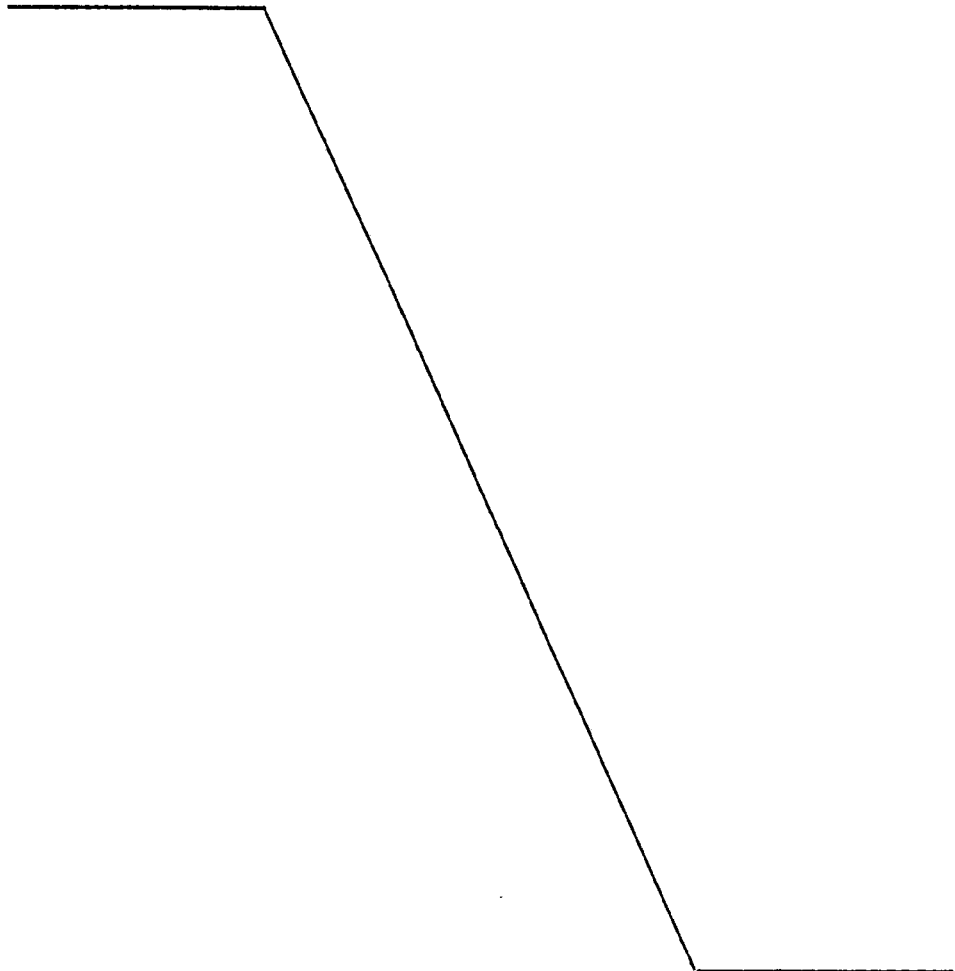




TABLA I

Propiedades de las resinas

Resina A, porosa, a base de estireno      Resina B, porosa, cuaternario de amida      Resina C, amonio      Resina C, resina de la presente invención

	19	25	29
Capacidad de columna, g/l			
Estabilidad térmica, % de pérdida de capacidad real fuertemente básica en 3 semanas a 50°C en NaOH 1 N	2	23,3	1,1
Resistencia al ensuciamiento orgánico, % de regeneración de ácido fúlvico, 7º ciclo	20	50	75



EJEMPLO 4

Copolimerización de acroleína y divinilbenceno en presencia de tolueno

- Se disuelve polivinilimidazolina (10,5 g, 1,5%)
5. en agua (1050 g) mediante agitación durante 6 horas. Se agrega cloruro de sodio (330 g) y la mezcla se calienta para lograr la disolución. Después de enfriar, se disuelve nitrito de sodio (3,5 g, 0,5%). Se agrega cloruro de sodio (57 g) y la mezcla se somete al burbujeo de nitrógeno durante 15 minutos. Se carga una solución de acroleína destilada (573,9 g), divinilbenceno (126,9 g, 82,8% de DVB, 10% de reticulante), tolueno (350,1 g; 33% de diluyente) y ciclohexilperoxidicarbonato (10,5 g, 1,5%). Después de 30 minutos aún no se forma una suspensión con agitación intermitente.
- 10.
15. Se agrega nitrito de sodio (0,7 g, 0,1%) en agua (5 g). Resulta una suspensión adecuada por agitación posterior. La mezcla de reacción se calienta a 45-50°C durante 1,5 horas, luego a 48-50°C durante 18,5 horas. Después de calentar 3,75 horas, se agrega agua adicional (150 g) para mantener la fluidez. Después de enfriar, los glóbulos se lavan abundantemente con agua. Los glóbulos se secan a la temperatura ambiente durante 3 días para dar lugar a 643 g (92% de conversión) de glóbulos blancos opacos. - - - - -
- 20.

El análisis por combustión es como sigue: - - - - -

25. 66,43% de C  
7,44% de H



La resina tiene la siguiente distribución de tamaño de poro: - - - - -

	<u>Intervalo de tamaño de poro</u>	<u>Distribución (%)</u>
5.	mayor de 100.000	10,63
	100.000 a 10.000	2,21
	10.000 a 1.000	10,63
	menor de 1.000	76,59

La porosidad total es de 0,46 cc/g. - - - - -

10. EJEMPLO 5

Reducción del poli(acrolein-divinilbenceno) diluido con tolueno

En un matraz de fondo redondo equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro, condensador de dedo frío

15. lleno de hielo seco-acetona, la resina del Ejemplo 4 (150 g, 2,68 moles) se transforma en pasta en dimetilformamida (600 ml). La mezcla se enfría en un baño de hielo. Se agrega ácido fórmico (90%, 685 g, 616 g ó 13,4 moles de ácido, 5 equivalentes) a un caudal tal que la temperatura no exceda

20. de 10°C. Manteniendo la temperatura por debajo de 20°C, se agrega dimetilamina (729 g, 16 moles, 6 equivalentes). La mezcla se agita a la temperatura del baño de hielo durante 15 minutos y a la temperatura ambiente durante 15 minutos. El condensador de hielo seco-acetona se sustituye por un



condensador de agua de carga de destilación. La mezcla de reacción se calienta y se destila, recolectando el destilado hasta lograr una temperatura de recipiente de 135°C. La mezcla de reacción se somete a reflujo durante 24 horas. La destilación se continua hasta una temperatura de recipiente de 150°C. Después de someter a reflujo durante 20,5 horas, los glóbulos se lavan con agua hasta que las aguas de lavado sean neutras. Los glóbulos se agitan en ácido clorhídrico acuoso (10%) durante 1 hora y luego se lavan con agua hasta neutralidad. - - - - -

Después de agitar en hidróxido de sodio acuoso (5%) durante 1 hora, el producto se vuelve a lavar a contracorriente hasta que el efluente sea neutro. - - - - -

La resina de intercambio aniónico débilmente básica resultante tiene las siguientes propiedades: - - - - -

- % de N = 8,9
- capacidad de intercambio aniónico = 6,33 meq./g seco
- carboxilo = 0,83 meq./g seco
- % de sólidos = 30,3

La distribución de tamaño de la resina es como sigue: - - - - -

<u>Malla</u>	<u>% Pasante</u>
16	0,0
20	0,0



	<u>Malla</u>	<u>% Pasante</u>
	30	6,25
	40	56,25
	50	91,83
5.	325	100,00

Capacidad de columna: 53 g/l a saturación

50 g/l a 4 lb. (aprox., 1812 g) de re  
generación con caudal de 2 gal.

(aprox., 7,6 l). - - - - -

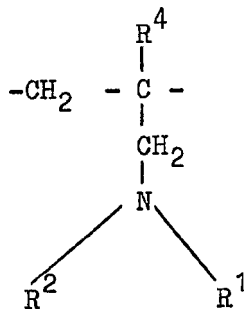
10.

N O T A

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

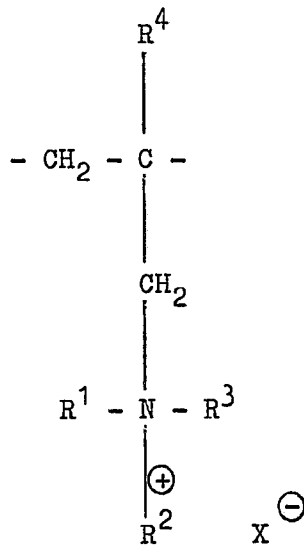
R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para la preparación de una resi  
na polimérica reticulada, que tiene una pluralidad de uno o  
ambos de los siguientes grupos funcionales alifáticos - - -



y

*mg*



en que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son hidrógeno, alquilo en C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o hidroxialquilo en C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; R<sup>4</sup> es H- ó CH<sub>3</sub>- y X<sup>⊖</sup> es cualquier anión, caracterizado porque comprende copolimerizar una mezcla de monómeros que contiene más del 50% en peso de acroleína y/o metacroleína y una cantidad menor de un agente de reticulación para formar un copolímero reticulado y luego aminorar reductoramente este copolímero y, opcionalmente, alquilar el polímero aminado reductoramente con un agente de alquilación cuando se requiere la resina cuaternaria. - - -

5. - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> y, en el caso de la resina cuaternaria, R<sup>3</sup> son alquilo en C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R<sup>4</sup> es H ó CH<sub>3</sub>. - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> y, en el caso de la resina cuaternaria R<sup>3</sup> son CH<sub>3</sub> y R<sup>4</sup> es H. - - - - -

15.

MG



4.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de mo  
nómeros contiene unidades de por lo menos un monómero poli-  
vinilaromático de reticulación. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla de mo  
nómeros contiene una mezcla de monómero polivinilaromático  
y de poliviniléter. - - - - -

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque la aminación re  
ductora se realiza haciendo reaccionar el polímero con áci-  
do fórmico y amoníaco o una amina. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, ca-  
racterizado porque la amina es dimetilamina. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el agente de al  
quilación es cloruro de metilo o sulfato de metilo. - - - - -

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA RE-  
SINA POLIMERICA RETICULADA". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la  
presente memoria que consta de veintiseis hojas, foliadas y

ME



mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 29 ENE. 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. L. de

ME

maf.