



Concedido el Registro de acuerdo con las leyes que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	469.929	(10) A1
(21) FECHA DE PRESENTACION	17 MAYO 1978	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
797.716	17 Mayo 1977	U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8F//CO8S	---

(54) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de preparar gránulos de copolímero reticulado"

(71) SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

Thomas James Howell, William Gilchrist Paterson e Ian Pattison

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Sufiol

~~U.S. Serial 797.716 - Case DN 77-7A-SPA
EX-GB-II~~

BAD ORIGINAL

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

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHE AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Procedimiento de preparar gránulos de copolímero reticulado", con prioridad de la solicitud norteamericana 797.716 de fecha 17 Mayo 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la preparación y uso de copolímeros vinílicos reticulados como gránulos discretos de copolímeros en dispersiones acuosas, que se convierten en resinas de intercambio iónico para las cuales los gránulos constituyen la matriz polimérica básica. - - - - -

15. Las técnicas de preparar copolímeros vinílicos reticulados en forma de gránulos (como precursores para la conversión en resinas de intercambio iónico) por medio de polimerización catalizada por radicales libres de la mezcla monomérica en dispersión acuosa son bien conocidas. La expresión "copolímero vinílico reticulado" significa en esta memoria

- copolímeros reticulados insolubles e infusibles de 50 a 99,5 moles por ciento, preferentemente de 80 a 99 por ciento, de unidades de monómero monovinílico, usualmente aromático, por ejemplo unidades estireno, viniltolueno, vinilnaftaleno,
5. etilvinilbenceno, vinilclorobenceno y clorostilestireno, con de 0,5 a 50 moles por ciento, preferentemente de 1 a 20 por ciento, de unidades de compuesto monomérico reticulante que tiene por lo menos dos grupos vinílicos activos monoméricos, por ejemplo divinilbenceno, trimetacrilato de trimetilpropano,
10. dimetacrilato de etilenglicol, diviniltolueno, trivinilbenceno, divinilclorobenceno, ftalato de dialilo, divinilpiridina, divinilnaftaleno, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diviniléter de dietilenglicol, bisfenol-A-dimetacrilato, tetra- y trimetacrilatos de
15. 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, tartrato de dialilo,
20. silicato de dialilo, tricarballylato de dialilo, acconitato de dialilo, citrato de dialilo, fosfato de dialilo, N,N'-metilendiácridamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiácridamida, trivinilnaftaleno, antracenos de polivinilo y los polialil- y poliviniléteres de glicol, glicerol,
25. pentaeritritol, resorcinol y los derivados mono y difuncionales de glicoles. El copolímero puede incluir unidades de hasta unos 5 moles por ciento de otros monómeros de vinilo que no

afecten fundamentalmente la naturaleza de la matriz de resina, por ejemplo unidades de acrilonitrilo, butadieno y ácido metacrílico y otras, como es sabido en la técnica. - - - - -

Las condiciones convencionales de polimerización
5. utilizadas hasta ahora conducen a copolímeros vinílicos reti
culados que, cuando se convierten en resinas de intercambio
iónico por fijación a los mismos de grupos funcionales, tie-
nen ciertas deficiencias operativas que resultan de las debi
lidades físicas. - - - - -

10. La presente invención puede utilizarse para propor-
cionar resinas de intercambio iónico en las que los gránulos
de polímero tienen mayor resistencia mecánica y mayor resis-
tencia a las presiones de hinchado que se producen dentro de
un gránulo durante los ciclos repetidos ácido/base (es de-
15. cir, el choque osmótico). La mayor resistencia mecánica se
manifiesta en una mejor resistencia a la ruptura física por
fuerzas externas tales como el peso del lecho de la columna
de resina, los altos caudales de fluido y el contralavado.

20. Así, las resinas de intercambio iónico físicamente resistentes,
preparadas y utilizadas según esta invención son espe-
cialmente útiles en el tratamiento de corrientes de fluidos
con altos caudales, por ejemplo en aplicaciones de purifica-
ción de condensados en que las resinas de inferior calidad
son propensas a la ruptura mecánica y a vidas cortas. - - -

25. En el pasado, ha sido la práctica generalizada ex-

- cluir los modificadores de reacción en la preparación de polímeros vinílicos reticulados utilizados como copolímero de matriz básica para las resinas de intercambio iónico debido a que se han considerado perjudiciales para las propiedades de estos copolímeros. La patente US 2.241.770 enseña que el estireno se estabiliza por lo que se refiere al almacenaje por tratamiento con un modificador representativo, el fenilacetileno, con la condición de eliminar el fenilacetileno del monómero antes de su polimerización. Si bien la polimerización del estireno junto con el fenilacetileno a temperaturas de entre 100°C y 225°C para producir un polímero lineal no reticulado se describe en la patente US 2.290.547, no hay nada en la técnica que sugiera que los copolímeros reticulados útiles para la conversión en resinas de intercambio iónico muy mejoradas podrían derivarse de sistemas de polimerización que comprendieran modificadores tales como fenilacetileno. La patente británica 1.261.427 enseña que el efecto de gel en la polimerización del acrilonitrilo, los acrilatos y los metacrilatos o su copolimerización con estireno o acetato de vinilo puede reducirse o eliminarse mediante el uso de compuestos cíclicos tales como 1,4-ciclohexadieno y terpinolo. Tampoco se sugiere en esta técnica que tales modificadores sean útiles en la preparación de mejores copolímeros reticulados. La patente US 3.976.629 revela el uso de varios compuestos alifáticos que contienen por lo menos dos enlaces polimerizables, tales como isopreno y ciclopentadieno, como reticulantes en mezclas monoméricas alifáticas. Las combina-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

5. ciones de reticulante aromático y alifático poliinsaturado que incluyen compuestos utilizados aquí como modificadores de la velocidad, son también conocidas en la técnica anterior de intercambio iónico (véase, por ejemplo, la patente US 3.674.728). Estos materiales alifáticos poliinsaturados han sido empleados previamente en cantidades mucho mayores que aquí para diferentes fines y bajo diferentes condiciones de polimerización. - - - - -

10. Según esta invención, se polimerizan monómero de vinilo, monómero reticulante y otros monómeros opcionales en dispersión acuosa y en presencia de iniciador de radicales libres y de 0,01-10 milimoles, por mol de monómero, de compuesto orgánico acetilénico o alílico insaturado, siendo capaz dicho compuesto de moderar la velocidad de polimerización. Los modificadores representativos son fenilacetileno, terpinoleno, bicicloheptadieno, dimetiloctatrieno, dímero de ciclopentadieno, dímero de metilciclopentadieno, terpenos, 2-metilestireno, dímero de alfa-metilestireno, alcánfor, limoneno, ciclohexadieno, metilciclohexadieno, canfeno, geraniol, 20. farnesol, 2-norbornano, ciclododecatrieno, ciclooctadieno, ciclododeceno, alilbenceno y 4-vinil-1-ciclohexeno. - - - - -

Una cantidad preferida de modificador es 0,1-10 milimoles por mol de monómero y más preferentemente 0,2-5 milimoles por mol de monómero. - - - - -

25. La polimerización se realiza normalmente a una temperatura

- peratura de 30 a 95°C y preferentemente de 45 a 85°C y más preferentemente de 50 a 75°C. Es deseable emplear temperaturas inferiores de reacción en las primeras etapas de la polimerización, por ejemplo hasta que ha reaccionado por lo menos unos 50% de los monómeros y preferentemente el 75% o más. El iniciador de radicales libres utilizado en el procedimiento de la invención es un iniciador capaz de catalizar la polimerización a las mencionadas temperaturas, que son en general algo inferiores, por ejemplo inferiores en 15-35°C, que las normalmente utilizadas en la polimerización en suspensión para productos similares. Los iniciadores adecuados incluyen peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicitclohexilo, peroxidicarbonato de di-(sec-butilo), peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dibencilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, azobis(isobutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), peroxipivalato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzofilo, peroxoato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo y similares. La cantidad de iniciador es normalmente de unos 0,1 a unos 2 por ciento, basado en el peso del monómero, y preferentemente de 0,3 a 1 por ciento. Puede ser también ventajoso, cuando se utilizan catalizadores que son activos a temperaturas relativamente bajas, tales como de 30-60°C, emplear un segundo catalizador denominado "cazador" que es activo a temperatura superior, por ejemplo de 75-100°C, a fin de lograr mayores rendimientos de polímero vinílico reticulado, por ejemplo de unos 0,05 a 0,1%, basado en el peso de mo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

números, de iniciadores tales como peróxido de benzoflo, per octoato de t-butilo y peroxisobutirato de t-butilo. - - - -

El medio acuoso en el que se realiza la polimeriza ción en forma de dispersión contendrá usualmente cantidades pequeñas de aditivos convencionales de suspensión esto es, dispersantes tales como goma xantano (polisacárido biosinté tico), poli(cloruro de dialilmetilamonio), ácido poliacríli co (y sales), poliacrilamida, silicato magnésico y poli(anhí drido estirenomaleico) hidrolizado, coloides protectores ta les como carboximetilcelulosa, hidroxialquilocelulosa, metil celulosa, alcohol polivinílico, gelatina y alginatos; tampo nes tales como sales fosfato y borato; y productos químicos de control del pH tales como hidróxido sódico y carbonato só dico. - - - - -

5. Los copolímeros reticulados de alto peso molecular pueden recuperarse del reactor a modo de gránulos duros y discretos de una granulometría del interior de la gama de unos 0,02 a 2 mm, siendo la granulometría media del orden de 0,2 a 1 mm. Estos copolímeros pueden convertirse en resinas de intercambio iónico por fijación en los mismos de grupos funcionales por medios convencionales, incluyendo los grupos funcionales adecuados los siguientes: sulfonamida, trialquil amino, tetraalquilamonio, carboxilo, carboxilato, sulfónico, sulfonato, hidroxialquilamonio, iminodiacetato, óxido de ami na, fosfonato y otros grupos conocidos en la técnica. Las
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- reacciones de funcionalización que pueden realizarse en los copolímeros vinilaromáticos para producir resinas de intercambio iónico. se ejemplifican por medio de la sulfonación con ácido sulfúrico concentrado, la clorosulfonación con ácido clorosulfónico seguida por aminación, la reacción con cloruro de sulfurilo o cloruro de tionilo seguida por aminación y la clorometilación seguida por aminación. Las reacciones típicas de funcionalización en los copolímeros vinil (acrílicos) incluyen la hidrólisis para dar resinas de ácido acrílico, la amidólisis, la transesterificación y similares.
5. Las resinas de intercambio iónico pueden clasificarse además por los siguientes tipos: catiónicas de ácido fuerte, es decir que contienen las agrupaciones sulfónico ($-SO_3H$) o sulfonato ($-SO_3M$, en que M es usualmente un ion de metal alcalino); catiónicas de ácido débil, es decir que contienen las agrupaciones carboxilo ($-CO_2H$) o carboxilato ($-CO_2M$, en que M es usualmente un ion de metal alcalino); aniónicas de base fuerte, es decir que contienen las agrupaciones tetraalquilamónicas $-NR_3X$ en que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo y X es usualmente cloruro o hidróxido; y aniónicas de base débil, es decir que contienen un grupo trialquilamino, $-NR_2$, en que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

Las mejoras de las propiedades de los polímeros cuando se producen según esta invención son evidentes cuando los copolímeros reticulados se convierten en resinas de intercambio iónico por la fijación de los mencionados grupos

25.

- funcionales. La mejor resistencia física de estas últimas resinas resulta evidente de su resistencia al aplastamiento que se mide convenientemente con el instrumento de Chatillon, así como por inspección visual antes y después del uso en aplicaciones de intercambio iónico. Por ejemplo, las resinas de tipo estireno fuertemente ácidas presentan frecuentemente valores de Chatillon del orden de unos 1.000 a unos 5.000 g fuerza por gránulo, en contraste con las resinas derivadas de copolímeros preparados por métodos de polimerización de la técnica anterior que tienen valores de Chatillon de 50 a 500 g/gránulo. De manera similar, las resinas de tipo estireno de base fuerte preparadas según la invención exhiben frecuentemente valores de Chatillon de unos 500 a 1.500 en contraposición con las resinas derivadas de los copolímeros preparados por los métodos de la técnica anterior que tienen valores de Chatillon de 25 a 400. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Se describirán ahora algunas realizaciones preferidas de esta invención, sólo a título de ilustración, en los siguientes Ejemplos que incluyen también información sobre las técnicas conocidas, sólo con fines de comparación. - - -
- 20.

Ejemplos 1-3

- A. Se preparan gránulos de polímero en un reactor de polimerización que es un matraz de dos litros, tres cuellos y fondo redondo, provisto de un agitador de dos paletas, de termómetro, de condensador, de camisa de calentamiento
- 25.

- con controlador de temperatura y con disposiciones para barrerlo con una corriente de gas inerte. En este reactor se carga una mezcla monomérica que está compuesta por 491,7 g de estireno, 85,5 g de divinilbenceno, 8,8 g de metilacrilato, 0,293 g de dímero de metilciclopentadieno, 2,64 g de peroxidicarbonato de di-(4-t-butilciclohexilo) y 0,293 g de peroxoato de t-butilo. El espacio superior se barre con 8% de O₂ en nitrógeno durante 30 minutos a 50 cc/min. Entonces se añade una fase acuosa compuesta por 510 g de agua, 20,1 g de dispersante a base de poli-(cloruro de dialilnietilamonio) ("Padmac A"), 1,6 g de coloide protector a base de gelatina ("Pharmagel"), 0,88 g de ácido bórico, 0,59 g de nitrito sódico y suficiente disolución de hidróxido sódico al 50% para mantener el pH entre 10 y 10,5. Se pone en marcha el agitador y se hace que el barrido con gas se realice todo con nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta desde la temperatura ambiente a $55 \pm 2^{\circ}\text{C}$ en 45 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 7 horas. La polimerización se acaba por mantenimiento a 75°C durante una hora y a 95°C durante otra hora. Los gránulos de copolímero se lavan y el exceso de agua se elimina por filtración al vacío en un embudo Buchner.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- B. En otra producción de gránulos de polímero realizada de manera similar, excepto por lo que se refiere a la omisión del barrido con oxígeno/nitrógeno, se mezclan 500,5 g de estireno, 85,5 g de divinilbenceno, 0,586 g de dímero de metilciclopentadieno y 2,2 g de peróxido de benzofilo con una
- 25.

fase acuosa compuesta por 510 g de agua, 20,1 g de dispersante "Padmac A", 1,6 g de coloide "Pharmagel" 0,88 g de ácido bórico, 0,59 g de nitrito sódico y suficiente disolución de hidróxido sódico al 50% para mantener el pH entre 10 y 10,5.

5. La mezcla de reacción se calienta desde la temperatura ambiente a 75°C durante un período de 45 minutos y se mantiene a 73-77°C durante cuatro horas. La polimerización se acaba a una temperatura de 95°C mantenida durante una hora. Los gránulos de copolímero se lavan y se preparan para la funcionalización. - - - - -
- 10.

Entonces se preparan resinas de intercambio iónico a partir de los gránulos de polímero anteriores, utilizando la técnica que sigue: - - - - -

- Una porción de gránulos húmedos de polímero como los preparados anteriormente (110 g) se añade a 600 gramos de H_2SO_4 al 95% en un matraz de un litro provisto de agitador, condensador, embudo de goteo, termómetro, lavador con cáustico y medios de calentamiento. Se añaden 39 gramos de dicloruro de etileno (agente de hinchado de los gránulos) y la suspensión se calienta desde 30°C a 120°C en un período de 3 horas. Esto es seguido por un proceso de hidratación en el que se añade agua para remojar el producto. Los gránulos de polímero se transfieren a una torre de contralavado y se contralavan para eliminar el ácido residual. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Las características de los productos de resinas de

intercambio iónico preparados por funcionalización (por sulfonación como anteriormente) del copolímero procedente del método B de polimerización se caracterizan en la Tabla 1. Se utilizaron otros modificadores ejemplificativos, en vez del dímero de metilciclopentadieno (MCPD) para proporcionar mejoras en el aspecto de los gránulos. También se repitieron los procesos de polimerización omitiendo el modificador de polimerización para dar resinas comparativas. - - - - -

TABLA 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Modificador (mmol/mol de monómero)</u>	<u>Chatillon (g/gránulo)</u>	<u>Aspecto (perfectos/cuarteados/ fragmentados)</u>
1	MCPD (0,6)	520	89/10/1
2	Terpinoleno (0,7)	780	82/15/3
3	Fenilacetileno (1,0)	670	89/4/1
Comparativo	Ninguno	400	53/45/2
Comparativo	Ninguno	440	55/41/4

Se observa una mejora incluso mayor de la calidad de los gránulos con resinas de intercambio iónico sobre la base de copolímero procedente del método A de polimerización. La resina sulfonada derivada del mismo se caracteriza por las siguientes propiedades: - - - - -

15.	Gránulos enteros	100%
	Gránulos cuarteados	3%
	Gránulos fracturados	0%

	Gránulos perfectos	97%
	Friabilidad:	
	Valor Chatillon g/gránulos	1.880
	Sólidos, forma H+	47,0%
5.	Capacidad catiónica de escisión de sales, meq./g seco	5,06

Ejemplos 4-6

Se preparan otros copolímeros reticulados de estireno como anteriormente en la polimerización A con variaciones en la concentración del modificador, el MCHD, y entonces se sulfonan como se ha descrito anteriormente para producir resinas de intercambio iónico. Las propiedades de esta resina se comparan con las resinas sulfonadas comerciales obtenidas a partir de copolímeros preparados sin adición de modificador y con las propiedades de una resina sulfonada obtenida sobre la base del copolímero preparado por la polimerización A con omisión del modificador. Los resultados se dan en la Tabla 2. - - - - -

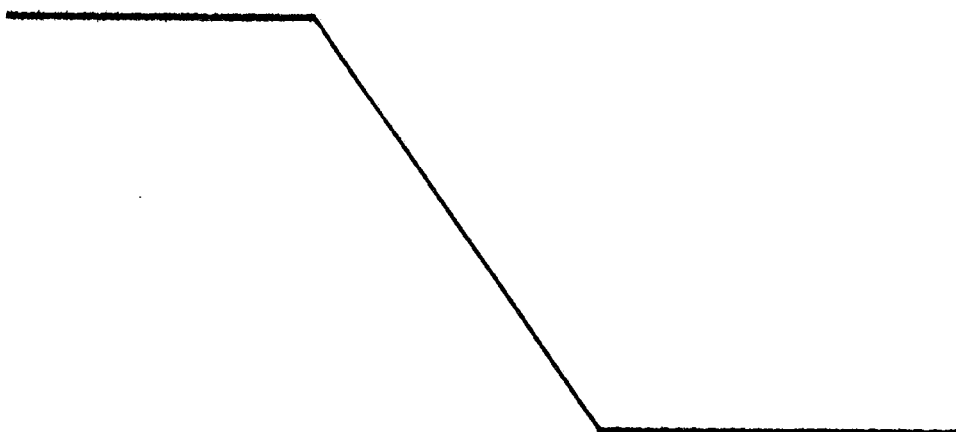


TABLA 2

<u>Ejemplo</u>	<u>Conc. modificador mmol por mol de monómero</u>	<u>Chatillon, g/gránulo</u>	<u>Estabilidad al micro cicloado #</u>	
			<u>Antes ***</u>	<u>Después</u>
4	0,15	1870	98/2/0	96/4/0
5	0,3	1700	98/2/0	-----
6	0,3	1880	97/3/0	93/7/0
<u>Comparativo</u>				
Resina comercial	-	300	72/26/2	49/46/5
Resina comercial	-	510	98,5/1,5/0	55/42/3
Comparativo	Ninguno	1170	82/16/2	-----

Notas:

*100 ciclos con disoluciones de HCl 1N y de NaOH 0,5N.

***Perfectos/Cuarteados/Fragmentados.

Ejemplos 7 y 8

5. Se preparan otros copolímeros reticulados de estireno según esta invención utilizando un modificador de reacción representativo y luego se clorometilan y aninan de manera convencional para formar resinas de intercambio aniónico de base fuerte, cuyas propiedades se comparan con resinas comerciales que tienen los mismos grupos funcionales y obtenidas a partir de copolímeros preparados sin adición de modificador. Los resultados se dan en la Tabla 3. - - - - -
- 10.

TABLA 3

<u>Ejemplo</u>	<u>Conc. modificador MCPD (mmol/mol de monómero)</u>	<u>Chatillon (g/gránulo)</u>	<u>Capacidad intercambio aniónico, meq./g</u>	<u>% Sólidos</u>	<u>Estabilidad al micro- ciclado # Antes ## Después</u>
7	0,3	372	4,22	45,5	99/1/0 95/5/0
8	0,6	278	4,30	45,2	98/2/0 90/9/1
Resina comercial X	---	140	4,20	46,0	94/6/0 72/28/0
Resina comercial Y	---	400	4,40	42,5	97/3/0 90/9/0

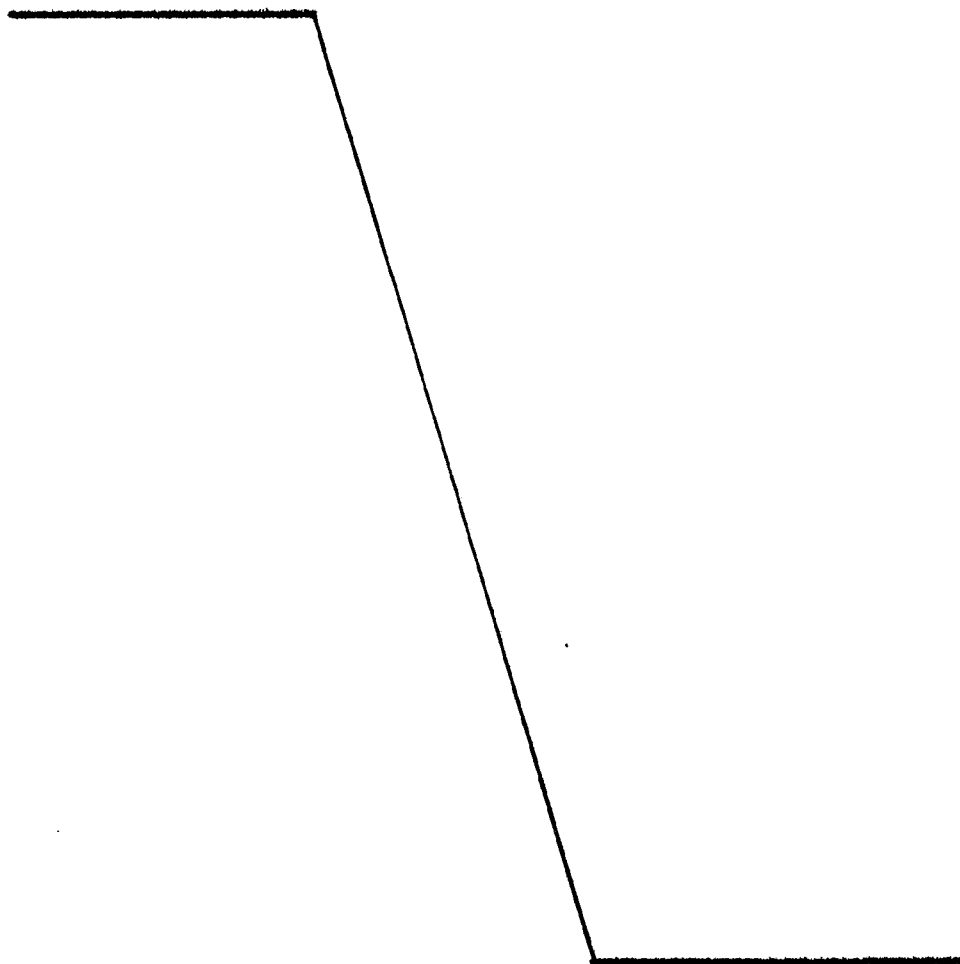
* 100 ciclos con disoluciones calientes (50°C) de NaOH 1N y HCl 0,25N - H₂SO₄ 0,25N.

Perfectos/Cuariteados/Fragmentados

De manera similar las resinas de intercambio iónico derivadas de copolímeros de estireno reticulados preparados empleando otros modificadores de polimerización mencionados anteriormente aquí presentan propiedades comparables de alta resistencia mecánica y de resistencia al choque osmótico. -

5.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparar gránulos de copolime
ro reticulado, que contiene de 50 a 99,5 moles % de unidades
de monómero monovinílico y de 0,5 a 50 moles % de unidades
de monómero reticulante, por polimerización de radicales li-
bres en dispersión acuosa, caracterizado porque la reacción
de polimerización se realiza en presencia de 0,01 a 10 mili-
moles por mol de monómero de un modificador moderador de la
reacción que comprende uno o más compuestos orgánicos aceti-
lénicamente o alílicamente insaturados incorporados al monó-
mero. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el monómero monovinílico comprende monómero
monovinilaromático. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-
terizado porque el monómero monovinilaromático comprende es-
tireno y el monómero reticulante comprende divinilbenceno. -

20. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, caracterizado porque el modificador com-
prende uno o más de los siguientes: fenilacetileno, terpinco-
leno y el dímero de metilciclopentadieno. - - - - -

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una

temperatura de 30 a 95°C. - - - - -

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de modificador es de 0,1 a 10 milimoles por mol de monómero.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de modificador es de 0,2 a 5 milimoles por mol de monómero.-

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una temperatura de 45 a 95°C. - - - - -

10.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque comprende la etapa adicional de incorporar grupos funcionales de intercambio iónico en los gránulos copoliméricos reticulados. - - - - -

15. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y la reivindicación 9, caracterizado porque los grupos funcionales son grupos funcionales sulfonamida, sulfónico, sulfonato, carboxilo, carboxilato, trialquilamino, tetraalquilamonio, hidroxialquilamonio, iminodiacetato,

20. óxido de amina y/o fosfonato. - - - - -

11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8 y la reivindicación 9, caracterizado por-

que los grupos funcionales son grupos funcionales sulfonami
da, sulfónico, sulfonato, carboxilo, carboxilato, trialqui-
lamino, tetraalquilamonio, hidro-alquilamonio, iminodiace-
tato, óxido de amina y/o fosfonato. - - - - -

5. 12.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR GRANULOS DE COPOLI
MERO RETICULADO". - - - - -

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.

MADRID, 17 MAYO 1978
P.A. E. CURELL SUÑOL

