

351773

P.- 37.872

B 2739

U.S. 624.170 ICB (AHS)

**Memoria descriptiva**



MAR 29 1908

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN, en España por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de America

por: "UN METODO DE PREPARAR UN LATEX SINTETICO POLIMERIZANDO EN MEDIO ACUOSO AL MENOS DOS MONOMEROS ETILENICAMENTE INSATURADOS POLIMERIZABLES", (Clase Internacional C08f)

---



Este invento se refiere a latices sintéticos que contienen nuevos compuestos tensioactivos polimerizables que tienen una porción de radical de éster hidrófilo y una porción de radical de éster hidrófobo, y a métodos para su preparación. En particular, este invento se refiere a latices que contienen ésteres sustituidos de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados polimerizables aniónicos, que tienen un mecanismo de estructura interna para determinar previamente su equilibrio hidrófilo-liófilo, y capaces de combinarse de forma polimérica con compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables dispersados en un medio acuoso, para proporcionar un látex muy estable que contiene partículas poliméricas que comprenden el agente tensioactivo polimerizable aniónico como un componente integrante inmovil del polímero.

Las ventajas de utilizar un agente emulsificante que está fijado al polímero de manera tal que impide el desplazamiento del agente dispersante por coagulación, y evita de esta manera las dificultades que aparecen en la utilización de jabón como agente emulsificante, se describen en la patente USA 2.868.755. Se han utilizado extensamente en agua, en calidad de agente dispersante, agente emulsificantes tales como jabón. Agente iniciadores apropiados son añadidos a esta emulsión del monómero en agua, lo cual da como resultado la formación de partículas poliméricas, que están protegidas de la coagulación por una capa de agente emulsificante absorbido. La dispersión de dichas partículas poliméricas protegidas es denominada látex sintético. El agente emulsificante actúa por lo tanto, inicialmente para disolver el monómero en las micelas formadas en



el medio dispersante y subsiguientemente para proteger las  
 partículas poliméricas así formadas. Los jabones, tales  
 como laurato de potasio y abietato de sodio, etc. no están  
 en ningún caso fijados químicamente al polímero sino que es  
 5 tan simplemente absorbidos sobre la superficie de las parti-  
 culas poliméricas y, cuando el látex resultante es coagula-  
 do, tal como por ejemplo añadiendo ácidos o cationes múlti-  
 valentes, el agente emulsificante contribuye con poco a la  
 resistencia mecánica o a la adherencia del polímero coagu-  
 10 lado, pero en lugar de ello puede continuar por sí sólo, o  
 en virtud de los productos de descomposición formados, ais-  
 lando las partículas entre ellas en el coágulo. El produc-  
 to de reacción de los anteriores agentes emulsificantes con  
 ciertos agentes coagulantes se desplaza dentro del polímero  
 15 sólido para formar aglomerados que debilitan adicionalmente  
 las propiedades mecánicas del polímero. Cuando el látex es  
 evaporado en forma de una película, el desplazamiento del  
 agente emulsificante hacia la superficie de la película  
 tiene un efecto perjudicial sobre varias propiedades tales  
 20 como la adherencia y la resistencia a la formación de man-  
 chas con agua.

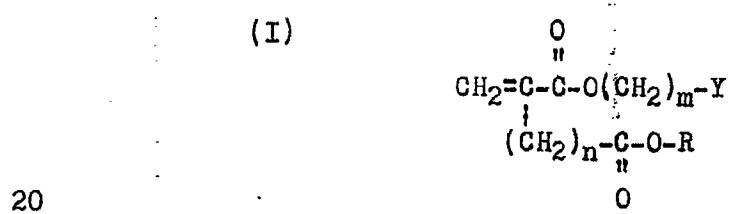
La técnica anterior describe la utilización de sulfo-esteres de ácidos monocarboxílicos de la fórmula

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2-\text{Q}-\text{SO}_3\text{M} \end{array}$$
 25 en que R es hidrógeno, un átomo de haló-  
 geno o un radical orgánico, Q es un radical orgánico biva-  
 lente que tiene sus enlaces de valencia en dos átomos de  
 carbono diferentes, tal como un radical alcoholeno, y M es  
 hidrógeno, una base de amonio o un metal, para formar in-  
 30 terpolímeros con diferentes compuestos etilénicamente insa

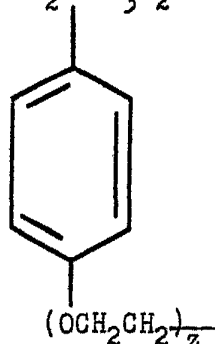
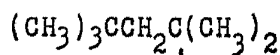


5 turados polimerizables. Se ha descrito que la incorporación del sulfoéster de ácido carboxílico en un monómero etilénicamente insaturado hidrófobo proporciona un copolímero que tiene un aumento de propiedades hidrófilas. El grado de variación de las propiedades hidrófilas está relaciona

10 De acuerdo con este invento, se ha descubierto que ciertos compuestos etilénicamente insaturados polimerizables que comprenden una porción de radical de sulfoéster hidrofílico en una relación alfa o conjugada con respecto a un doble enlace polimerizable, juntamente con una porción de radical de éster hidrófobo en una relación beta o no conjugada con respecto al doble enlace polimerizable, de la fórmula



25 en que m es un número entero de 2 a 4, n es un número entero de 1 a 2, R es un radical alcoholo C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>, un radical que tiene la estructura -CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>x</sub>H, en que x es un número entero par de 2 a 10, o un radical que tiene la estructura



5

10

en que  $z$  es un número entero de 1 a 40, e  $Y$  es  $-\text{S}(\text{O}_2)\text{OM}$ , en que  $M$  es hidrógeno, amoníaco o un metal alcalino, pueden ser adaptados estructuralmente para proporcionar un equilibrio hidrófilo-liófilo previamente determinado, simplemente cambiando la estructura del radical de éster hidrófobo,  $R$ , que está unido al grupo carboxilo beta o no conjugado con respecto al doble enlace polimerizable. El equilibrio neto entre las propiedades hidrófilas comunicadas por el sustituyente  $-Y$  electronegativo, y las propiedades hidrófobas comunicadas por  $-R$  puede ser determinado previamente seleccionando cuidadosamente los sustituyentes  $-R$  y  $-Y$ .

15

20

25

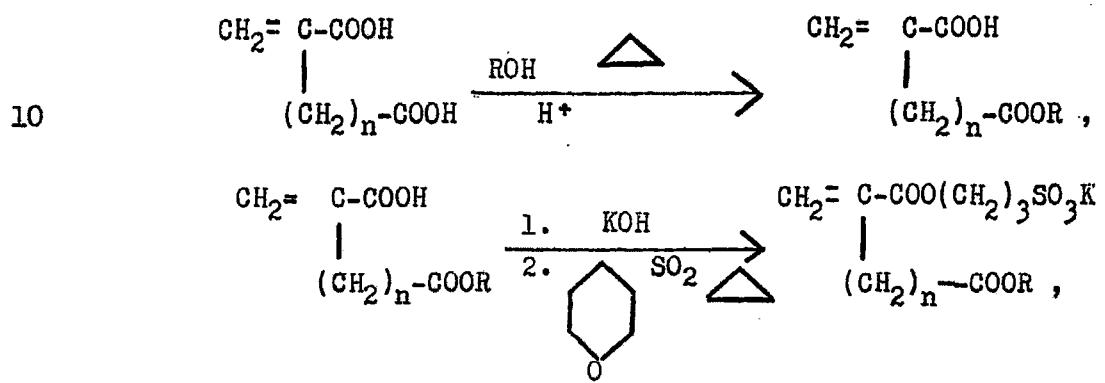
30

Los compuestos que se han de utilizar en este invento pueden ser preparados de forma sucesiva a causa de la diferencia sustancial de reactividad de los grupos carboxilo en las posiciones conjugadas y no conjugadas de los ácidos dicarboxílicos utilizados como materiales de partida. Por ejemplo, el ácido itacónico posee un grupo carboxilo que es más susceptible de un ataque nucleofílico que el otro grupo carboxi. Así, se forma primeramente el itaconato mono-alcohílico con el radical de éster hi-



dróforo, R, unido al grupo carboxilo en la posición no conjugada, Acto seguido, el itaconato monoalcohílico es hecho reaccionar con una base, tal como hidróxido de potasio, y después con propano-sulfona para formar el sulfo-éster.

5 La siguiente sucesión de reacciones es representativa de la preparación de los compuestos que se han de utilizar en este invento:



en que R y n son tal como se ha definido anteriormente.

Los sulfoésteres aniónicos de ácidos dicarboxílicos alfa,beta-disustituídos son incorporados en sistemas de polimerización en emulsión acuosa ya sea con o sin otros agentes emulsificantes en que actúan como estabilizadores de emulsión y son polimerizados dentro de la cadena de polímero para proporcionar un látex estable de partículas poliméricas que comprenden el agente tensioactivo polimerizado aniónico como un componente integrante inmovil del polímero. Cuando los compuestos de este invento son incorporados en la cadena de polímero en una proporción desde aproximadamente 0,05% hasta aproximadamente 5,0% en peso, basado en el peso de la mezcla de monómeros, el látex resultante está caracterizado por buena estabilidad, muy bajas propiedades de formación de espuma y excelente compati-

20

25

30



5 bilidad con pigmentos. Los polímeros en emulsión preparados hasta ahora con emulsificadores ordinarios que tienen la misma cadena fundamental y el mismo tamaño de partículas que los polímeros en emulsión que comprenden los agentes tensioactivos polimerizados de este invento, no poseen las características deseables antes indicadas. Por ejemplo, cuando se insufla aire a través de látices preparados con los nuevos compuestos de este invento, y se insufla si-  
10 milarmente a través de látices preparados con emulsificadores saturados físicamente adsorbidos de acuerdo con el procedimiento abajo descrito, los látices de este invento exhiben características de formación de espuma significativamente menores. La siguiente tabla I representa los resultados de un ensayo de formación de espuma en el que látices  
15 de este invento son comparados con látices que utilizan emulsificadores convencionales. En un caso, se utiliza un compuesto polimerizable de este invento (látex A); en un segundo caso se utiliza un compuesto saturado análogo del mismo compuesto polimerizable (látex B), y en un tercer  
20 caso se utiliza un agente emulsificador convencional de la técnica anterior (látex C). El grado de formación de espuma está representado por el tiempo requerido para que la columna de espuma, generada por borboteo de aire a través de un orificio de 1 mm a una velocidad de 40 ml/minuto en 20 ml  
25 de la emulsión, colocada en un cilindro graduado o probeta de 100 ml, alcance la señal de 100 ml.



Tabla I

			Apartamiento
		Cantidad de	total de la
5	<u>Látex</u>	<u>espuma</u>	<u>espuma</u>
	A 1% en peso de mono-lauril- itaconoxipropanosulfonato de potasio	80 ml./ 600 seg.	70 seg.
10	B 1% en peso de monolauril- succinoxipropanosulfona- to de potasio	100 ml./ 86 seg.	240 seg.
	C 1% en peso de laurilsul- fato de sodio	100 ml./ 90 seg.	150 seg.

Una prueba adicional del establecimiento de propiedades convenientes poseídas por los látices de este invento, está basada en el comportamiento de los látices A, B y C de la Tabla I cuando son mezclados cada uno independientemente con una pasta de pigmento que consiste en  $TiO_2$  y agua. El látex formado con el emulsificador polimerizable de este invento, látex A, cuando se mezcla con la pasta de pigmento forma una emulsión tixotrópica fluida, que se espesa lentamente al reposar, pero que después de agitar resulta fluida y libremente fluyente. La mezcla del látex B y de la pasta de pigmento se coagula completamente en 60 segundos. La mezcla de látex C y de la pasta de pigmento se coagula completamente en menos de 30 segundos.

La porción de radical de sulfoéster hidrofílico de los compuestos que se han de utilizar en este invento forma sales con bases de amonio, tales como amoniaco y aminas orgánicas, y con bases inorgánicas tales como los hidróxidos de metal alcalino.

27-4-68



Representativos de los ácidos dicarboxílicos polimerizables que se pueden usar como materiales de partida para preparar los ésteres mixtos monoméricos, son ácido itacónico, ácido alfa-metilenoglutárico, ácido maleico, ácido fumárico y otros ácidos dicarboxílicos monoolefínicos polimerizables.

Representativos de los compuestos etilénicamente insaturados polimerizables que pueden ser copolimerizados con los ésteres mixtos tensioactivos polimerizables, son los compuestos de estireno, los ácidos etilénicamente insaturados y derivados tales como los ácidos acrílico y metacrílico y sales acrílicas y metacrílicas, los ésteres acrílicos y metacrílicos, los nitrilos acrílicos y metacrílicos, las amidas acrílicas y metacrílicas, los anhídridos acrílicos y metacrílicos, ésteres maleicos, anhídrido maleico, poliésteres de ácido maleico, ésteres de alcoholes insaturados, cetonas insaturadas, éteres insaturados, y otros compuestos que contienen uno o más enlaces etilénicos capaces de polimerizarse por adición. Ejemplos específicos de dichos compuestos etilénicamente insaturados son etileno, estireno, alfa-metil-estireno, vinilnaftaleno, ácido vinilbencenosulfónico, hidroxiestireno, metoxiestireno, aminoestireno, cianoestireno, acetilestireno, monocloroestireno, dicloroestireno y otros haloestirenos, ácidos acrílico y sales de ácido acrílico, ácido metacrílico y sales de ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de hexilo, metacrilato de laurilo, acrilato de fenilo, acrilato de alilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, acrilanilida, anhídrido acrílico, alfa-cloroacrilato de etilo, maleato de etilo, anhídrido maleico, maleato de poli glicol, fumarato de dialilo, acetato de vinilo, pro



5 pionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, cianuro de vinilideno, vinil metil cetona, metil isopropenil cetona, vinilcarbazol, vi  
nil etil éter, isobutileno, 1,3-butadieno, isopreno y si-  
milares.

10 Los látices mejorados pueden ser preparados por métodos convencionales de polimerización en emulsión. En la mayor parte de los casos, la composición de partida es agitada y la temperatura es elevada, por ejemplo, hasta una temperatura dentro del margen desde 40 hasta 100°C, pa  
ra activar la polimerización, aunque en algunos casos, particularmente en aquellos en que la composición compren  
15 de un catalizador de polimerización muy activo, la polimerización puede tener lugar a la temperatura ambiente o por debajo de ella.

20 El invento considera realizaciones en las que todos los constituyentes son cargados en la mezcla de partida y son polimerizados en ella en una única etapa, así como realizaciones en las que los constituyentes son car-  
gados en una sucesión, posiblemente coordinada con una sucesión de polimerización, y/o la polimerización se lleva a cabo en una pluralidad de etapas.

25 El invento considera que la composición de partida acuosa que comprende el material polimerizable, puede contener catalizadores de polimerización de clases ya conocidas que activan las polimerizaciones en emulsión. Entre dichos catalizadores se encuentran agentes oxidantes solubles en agua tales como peróxido de hidrógeno y persul-  
30 fato de potasio y catalizadores, que, tal como los catalizadores redox, son activados en la fase acuosa, por ejem-  
2744-68 plo por un agente reductor soluble en agua.



El invento considera que la composición acuosa puede contener opcionalmente agentes emulsificantes, agentes humectantes, agentes tensioactivos convencionales, y similares, aunque dichos constituyentes pueden ser omitidos de la composición de partida y, si se utilizan, pueden emplearse usualmente en menores proporciones de acuerdo con este invento, que lo que es posible con procedimientos conocidos.

Estas dispersiones acuosas son característicamente muy estables, es decir resistentes a la coagulación de las partículas poliméricas dispersadas coloidalmente, incluso aunque contengan poca cantidad o nada de emulsificador o estabilizador convencional. En muchos casos, las dispersiones poliméricas pueden ser mezcladas con soluciones concentradas de cloruro de calcio sin provocar la coagulación del polímero. En muchos casos, la dispersión puede ser agitada vigorosamente sin coagulación bajo condiciones que provocan una precipitación sustancial de las dispersiones ordinarias. En los casos en que las dispersiones contienen poco o nada de emulsificador soluble en agua convencional, las dispersiones tienen frecuentemente poca o ninguna tendencia a formar espuma. Cuando las dispersiones de polímero se obtienen a partir de composiciones de partida que estaban sustancialmente libre de jabones solubles en agua, de agentes humectantes, de estabilizadores y solutos externos similares, las dispersiones de polímero resultantes están similarmente sustancialmente libres de dichos solutos externos y se emplean convenientemente cuando dichos solutos son indeseables, por ejemplo en recubrimientos que son resistentes al agua.



Los productos de látex, es decir dispersiones de polímero acuosas, obtenidos de acuerdo con este invento, son útiles para un cierto número de finalidades. Por ejemplo, algunas de las dispersiones de látex son útiles para la preparación de composiciones adhesivas, de recubrimiento, de impregnación y dispersantes, o para el recubrimiento de películas y similares. Otras composiciones pueden ser tratadas, por ejemplo, por secado por pulverización, o por otro tipo de secado, para obtener un producto polimérico seco, util para fines de moldeo o para otros fines.

Para ayudar a los técnicos en la materia a practicar este invento, se sugieren los siguientes modos de trabajo a título de ilustración, estando las partes y los porcentajes en peso, y las temperaturas en grados centígrados, salvo que se indique específicamente otra cosa.

Ejemplo I.

(a) Preparación de mono-éster.- Una mezcla de aproximadamente 390 g (3,0 moles) de ácido itacónico, aproximadamente 558 g (3,0 moles) de alcohol n-laurílico, aproximadamente 300 ml de xileno, y aproximadamente 3 ml de cloruro de acetilo, es calentada a reflujo hasta que se eliminan aproximadamente 54 ml de agua. La mezcla de reacción es enfriada hasta 5°C y es filtrada para proporcionar aproximadamente 635 g de itaconato de hidrógeno y de laurilo cristalino blanco que es recristalizado a partir de ligroína hasta un punto de fusión constante de 74-75°C.

(b) Preparación de producto hidrófilo-hidrófobo mixto. A una mezcla de aproximadamente 298 g del itaconato de hidrógeno y de laurilo formado en el procedimiento (a) anterior, aproximadamente 0,5 g de hidroquinona y aproximadamente 50 ml de ter-butanol, se añade, con agita-

27-4-68



13

ción, una suspensión de aproximadamente 56 g. de hidró-  
xido de potasio en aproximadamente 500 ml de ter-butanol.  
La mezcla de reacción es calentada a reflujo y se añade  
lentamente una solución de aproximadamente 122 g de pro-  
pano-sultona en aproximadamente 50 ml de ter-butanol, y la  
5 mezcla es calentada a reflujo durante aproximadamente 2 a  
3 horas. Después, el alcohol disolvente es eliminado en va-  
cío y el residuo es secado para proporcionar aproximadamen-  
te 445 g de monolaurilitaconoxipropano-sulfonato de pota-  
sio céreo de color blancuzco. (K-LIOPSA).

10

(c) Polimerización con emulsificador polime-  
rizable. A una mezcla que consiste en aproximadamente 90  
g de una mezcla de material monomérico que consiste en  
acrilato de etilo, metacrilato de metilo, y ácido meta-  
crílico, en las proporciones en peso de 60/30/2, aproxi-  
madamente 550 g de agua desionizada y aproximadamente 0,45  
15 g del monolaurilitaconoxipropanosulfonato de potasio for-  
mado en el procedimiento (b) anterior, se añaden aproxima-  
damente 3 g de persulfato de potasio. La reacción de poli-  
merización es iniciada a aproximadamente 75°C, después de  
un introducir nitrógeno durante 15 minutos. Después de un  
20 periodo de inducción de un minuto y de un calentamiento  
durante aproximadamente 30 minutos a 80°C, aproximadamente  
535 g de acrilato de etilo, aproximadamente 265 g de meta-  
crilato de metilo, aproximadamente 10 g de ácido metacríli-  
co, aproximadamente 550 g de agua desionizada, y aproxima-  
damente 8,5 g de mono-laurilitaconoxipropano-sulfonato de  
25 potasio, se añaden al polímero de siembra durante aproxima-  
damente un periodo de dos horas. Se continúa la reacción  
de polimerización a aproximadamente 75-80°C durante 0,5 ho

30

27-4-68



ras adicionales para asegurar el completamiento. El producto polimérico libre de goma obtenido tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 45%, un pH final de aproximadamente 2,8 y un tamaño de partículas de aproximadamente 0,32 micras  $\pm$  0,02.

El látex formado en el procedimiento (c) anterior exhibe una tensión superficial relativamente alta y bajas propiedades de formación de espuma, cuando se ensaya de acuerdo con el método descrito en la Tabla I anterior.

Cuando aproximadamente 100 ml del látex formado en el procedimiento (c) anterior, que tiene un pH ajustado a 6,8 con KOH acuoso al 10%, se mezcla con un pigmento que consiste en aproximadamente 45 g de  $TiO_2$  de calidad de rutilo 610 y aproximadamente 30 g de agua y se agita durante 1-2 minutos, se obtiene una emulsión tixotrópica, fluida.

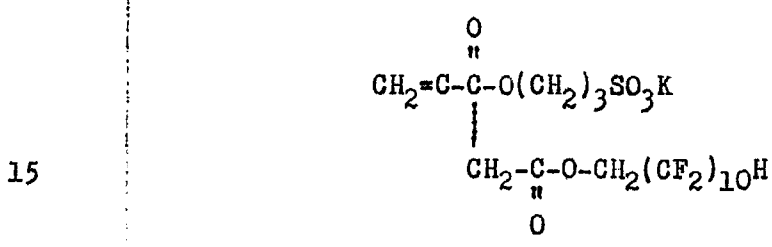
#### EJEMPLO II

(i) Preparación del monoéster.- Una mezcla de 26 g (0,2 moles) de ácido itacónico, 106 g (0,2 moles) de alcohol 1H, 1H,11H-eicosaf fluoroundecílico y 0,4 g (2% en moles) de ácido sulfúrico concentrado en 100 ml de tolueno, es calentada a reflujo para eliminar aproximadamente 3,6 g. de agua. La mezcla de reacción es enfriada hasta 5°C y es filtrada para proporcionar aproximadamente 120 g de itaconato de hidrógeno y de 1H,1H,11H, eicosaf fluoroundecilo cristalino que es recristalizado a partir de ligroina hasta un punto de fusión de 100-102°C.

(ii) Preparación del producto hidrófilo-hidrófobo mixto. A una mezcla de 32,2 g (0,05 moles) del



5 producto formado en el procedimiento (i) anterior, 0,5 g  
 de hidroquinona y 50 ml de ter-butanol se añade, con agi-  
 tación, una suspensión de 2,8 g de hidróxido de potasio en  
 50 ml de ter-butanol. La mezcla de reacción es calentada a  
 10 reflujo y se añade lentamente una solución de 6 g (0,05  
 moles) de propanosultona en 50 ml de terbutanol y la mezcla  
 es calentada a reflujo durante aproximadamente 2 a 3 ho-  
 ras. Después, el alcohol disolvente es eliminado en vacío  
 y el residuo es secado para proporcionar aproximadamente  
 39 g de mono- (1H,1H,11H-eicosaflluoroundecil)itaconoxi-  
 propanosulfonato de potasio que tiene la fórmula



15 (iii) Polimerización con emulsificador polimeri-  
zable. A una mezcla de 45 g de acrilato de etilo, 45 g  
 de metacrilato de metilo, 550 g de agua desionizada y 0,45  
 20 g del producto formado en el procedimiento (ii) anterior,  
 se añaden aproximadamente 3 g de persulfato de potasio.  
 La polimerización es iniciada a aproximadamente 75°C des-  
 púes de introducir nitrógeno durante 15 minutos. Después  
 de un período de inducción de 1 minuto y de calentamiento  
 25 durante 30 minutos a aproximadamente 80°C, aproximadamente  
 405 g de acrilato de etilo, aproximadamente 405 g de me-  
 tacrilato de metilo, aproximadamente 550 g de agua desioni-  
 zada y aproximadamente 8 g de mono-(1H,1H,11H-eicosaflluoro-  
 undecil) itaconoxipropano sulfonato de potasio, se añaden  
 30 al polímero de siembra durante un período de aproximadamen



te 2 horas. La reacción de polimerización se continúa a aproximadamente 75-80°C. durante 0,5 horas adicionales para asegurar el completamiento.

EJEMPLO III.-

5 (A) Preparación del monoéster.- Una mezcla de 14 g de ácido alfa metileno glutárico, 27 g de alcohol estearílico y aproximadamente 0,5 g de cloruro de acetilo en 50 ml de tolueno es calentada a reflujo para eliminar aproximadamente 2 g de agua. La mezcla de reacción es en-  
10 friada hasta 5°C y es filtrada para proporcionar aproximadamente 35 g. de alfa-metilenoglutarato de estearilo y de hidrógeno cristalino.

(B) Preparación del producto hidrófilo-hidrófo-  
bo mixto. A una mezcla de 39,6 g (0,1 moles) del pro-  
15 ducto formado en el procedimiento (A) anterior, 0,5 g de hidroquinona y 50 ml de ter-butanol se añade, con agitación, una suspensión de 5,6 g de hidróxido de potasio en aproximadamente 500 ml de ter-butanol. La mezcla de reac-  
20 ción es calentada a reflujo y se añade lentamente una solución de 12 g (0,1 moles) de propanosulfona en 50 ml de ter-butanol, y la mezcla es calentada a reflujo durante 2 a 3 horas. Después, el alcohol disolvente es eliminado en vacío y el residuo es secado para proporcionar aproximada-  
25 mente 52 g de mono-estearil alfa-metilenoglutaroxipropano sulfonato de potasio.

(C) Polimerización con el emulsificador poli-  
merizable. A una mezcla de 45 g de estireno, 45 g de acrilato de etilo, 550 g de agua desionizada y 0,45 g del  
30 producto formado en el procedimiento (b) anterior, se añaden aproximadamente 3 g de persulfato de potasio. La



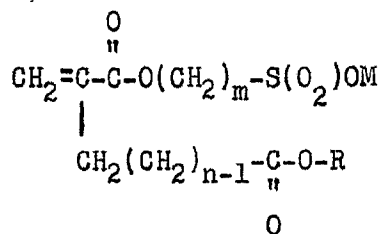
5 polimerización es iniciada a aproximadamente 75°C después de introducir nitrógeno durante 15 minutos. Después de un período de inducción de 1 minuto y de calentamiento durante 30 minutos a aproximadamente 80°C, aproximadamen  
10 te 405 g de estireno, 405 g de acrilato de etilo, 550 g de agua desionizada y 8 g de monoestearil alfa-metileno-glutaroxipropanosulfonato de potasio se añaden al polímero de siembra durante un período de 2 horas. La reacción de polimerización se continua a aproximadamente 75-80°C du  
15 rante 0,5 horas adicionales para asegurar el completamiento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 20 de marzo de 1967, bajo el N° 624.170 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en ESPAÑA, por VEINTE años, son los siguientes:

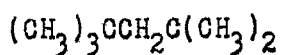
25 1.- Un método de preparar un látex sintético polimerizando en medio acuoso al menos dos monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, caracterizado porque al menos uno de dichos monómeros es un éster sustituido de ácido dicarboxílico alfa,beta-insaturado de fórmula



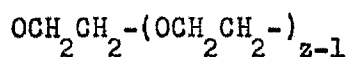
5

en que m es de 2 a 4, n es 1 ó 2, R es un grupo alcoholo de 1 a 22 átomos de carbono, o un grupo  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_x\text{H}$  en que x es un número entero par de 2 a 10 ó un grupo de estructura

10



15



20

en que Z es de 1 a 40 y M es H o un metal alcalino, y en que al menos un monómero es un monómero etilénico diferente de dicho éster.

25

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el éster es mono-laurilitacnoxipropanosulfonato de potasio.

30

3.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el otro monómero es un éster de ácido acrílico o metacrílico con un alcohol de 1 a 12 átomos de carbono, o acrilamida o ácido acrílico o ácido metacrílico, o acrílonitrilo.



4.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el éster sustituido del ácido dicarboxílico alfa,beta-insaturado constituye 0,05 a 5% en peso de los componentes monoméricos.

5.- Un método de preparar un latex sintético polimerizando en medio acuoso al menos dos monómeros etilénicamente insaturados polimerizables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 13 MAY. 1966

P.A.

Alberto de Elzabur  
P. A.

27-4-68

f.b.

- 19 -