

U.S. Serial 44.880
(division)
EX-GB

419213

ANULADO
PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICIÓN DE COPIAS
Y CERTIFICACIONES.
PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"MÉTODO PARA PREPARAR UN POLIMERO POLIAN
FOLITICO DE ADICION"

=====

Inventores: Hugo Arvid Alps y William Case
Prentiss

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.
nº 44.880 de fecha 9 Junio 1970.

Nota: Solicitada como división de la
solicitud de patente de invención
392.235.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl.:	C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método de preparación de unas nuevas resinas poliazofónicas para utilizar en el tratamiento de cueros. - - - - -

5. Los colorantes ácidos y directos son universalmente aceptados comercialmente para teñir el cuero. Un cuero curtido sólo con minerales y, particularmente, con cromo, se puede teñir fácilmente con los colorantes aniónicos (ácidos y directos). Los colorantes aniónicos exhiben una gran afinidad con el núcleo de cromo de las sales de cromo usadas para curtir y casi todo el tinte es absorbido por la superficie con poca o ninguna penetración al substrato de cuero. Dicha característica de teñido es muy deseable ya que provee el máximo rendimiento en el uso del colorante y permite la obtención de los tonos más profundos. Asimismo, se minimizan los gastos de colorante ya que no se pierde colorante por penetración hacia el interior del substrato de cuero. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Aunque los cueros curtidos con minerales tienen muchas características deseables, lo normal es recurrir al cuero para permitir la introducción en el cuero de otras características deseables, posibles con otros agentes curtién

tes. -----

5. Típicamente, las composiciones curtientes poliméricas que pueden ser utilizadas para recurtir cueros curtidos con minerales incluyen polímeros que contienen unidades ácidas que causan que las sustancias poliméricas penetren en el corium menor y se adhieran al mismo y a una parte substancial del corium mayor. Estos agentes recurtientes son introducidos para mejorar la resistencia del cuero al agrietado y al roce. En general, estos polímeros se forman
10. polimerizando monómeros ácidos polimerizables y monoetilénicamente no saturados, por ejemplo, el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico, con otros materiales polimerizables adecuados, por ejemplo, ésteres saturados monofuncionales alifáticos de los ácidos acrílico o metacrílico o ésteres de vinilo de ácidos grasos (como se describe en la patente U.S. 3.103.447) o con aceites no saturados de sulfato (como se describe en la patente U.S. 3.408.319). Estos tratamientos de recurtido mejoran las características de los cueros y mejoran substancialmente la resistencia al agrietado de los
15. cueros curtidos con minerales. -----
- 20.

25. Sin embargo, el uso de dichos polímeros que contienen grupos ácidos, ha planteado nuevos problemas. La capacidad de obtener tonos profundos de tinte, característica de los cueros curtidos con minerales, se reduce substancialmente y/o se elimina. Se ha encontrado, a diferencia de la situación con cueros curtidos por minerales en los que hay poca penetración del colorante en el sustrato de cuero,

que el cuero recurtido con polímero ácido es penetrado fácilmente por los colorantes ácidos y directos con el resultado que sube notoriamente el costo del colorante, no se obtienen tonos profundos y, en algunos casos, el cuero no se tinte uniformemente. - - - - -

10. El examen del cuero sugiere que los grupos de ácido carboxílico del polímero de recurtido cubren, forman que latos o forman otros tipos de complejos con la sal mineral del agente curtiente inicial, reduciendo por ello el número de posiciones catiónicas en el cuero hasta el punto que el cuero, en la vecindad del copolímero recurtiente, se convierte en no iónico o incluso aniónico, dependiendo del grado de penetración del material recurtiente. Los colorantes ácidos o directos de carácter aniónico encuentran pocas o ninguna posiciones superficiales adecuadas para la adsorción del colorante, y así penetran más hacia adentro del cuero perdiéndose el valor del colorante. Se pensaba que la sustitución de polímeros ácidos por polímeros básicos en el agente recurtiente polimérico resolvería el problema.

15. Los ensayos comprobaron la hipótesis. Sin embargo, no se obtienen las buenas características deseables de resistencia al agrietado y al roce, razones principales del uso de polímeros recurtientes. Las características de resistencia al agrietado no eran notoriamente diferentes que las de los cueros curtidos sólo con cromo y las características de tinte, aunque mucho mejores que las de los cueros recurtidos con polímero ácido, no eran tan buenas como las del cuero curtido sólo con cromo. - - - - -

20.

25.

- Se ha encontrado ahora que ciertas resinas polianfolíticas pueden ser utilizadas con gran ventaja para recurrir cueros curtidos con minerales a fin de producir un cuero recurtido que posea excelentes características contra el agrietado y de tejido. Por ello la solicitud de patente 392.235 se refiere a un procedimiento de tratamiento de cuero que ha sido sometido a curtido con minerales, comprendiendo dicho procedimiento el recurrir al cuero curtido con minerales mediante una solución acuosa de una resina polianfolítica que tiene una espina dorsal compuesta substancialmente del todo por enlaces carbono-carbono y de la cual penden grupos carboxi y grupos de nitrógeno amino, siendo tales las cantidades relativas y totales de dichos grupos carboxi y de nitrógeno amino que mejoren la resistencia al agrietado del cuero curtido con minerales al tiempo que preserven la teñibilidad del cuero recurtido con un tinte aniónico y siendo además capaz dicha resina de formar una solución acuosa que tiene un punto isoeléctrico dentro del intervalo de pH 2,5 a pH 4,5. - - - - -
- 5.*
- 10.*
- 15.*
- 20.*
- 25.*
- Para los fines de esta invención la expresión "cuero curtido con minerales" significa cueros curtidos con sales minerales, como sulfato básico de cromo ("cromo"), alumbre, sulfato de zirconio básico y otros, que se sabe poseen características curtientes. La expresión "resina polianfolítica" comprende aquellos materiales poliméricos que contienen grupos ácidos y básicos colgando de la cadena polimérica y que por lo general se forman por polimerización de adición de una mezcla de monómeros ácidos y básicos (patente

U.S. 2,138,763) o hidrolizando copolímeros capaces de producir grupos básicos y ácidos con la hidrólisis (patente U.S. 2,592,107); la expresión no incluye polímeros de condensación o polímeros donde la funcionalidad ácida y/o básica está exclusivamente en la espina dorsal del polímero, o polímeros donde los grupos ácidos y/o básicos están presentes sólo como grupos terminales. - - - - -

5.
10. La expresión "grupos de nitrógeno amino" utilizada aquí designa uno o más de los siguientes: amino primario, amino secundario, amino terciario, amonio cuaternario y el nitrógeno heterocíclico capaz de formar una sal con un ácido mineral (por ejemplo, grupos del tipo piridina o piperidina). - - - - -

15. Las resinas polianfólicas más útiles para los objetivos de la solicitud de patente 392,235 contienen predominantemente grupos carboxi (-COOH) y predominantemente grupos básicos de nitrógeno amino. - - - - -

20. Cuando, anteriormente, se hace referencia a "predominantemente" grupos ácidos y básicos, ello prevé específicamente que pequeñas cantidades de otros grupos ácidos y básicos pueden estar presentes sin alterar notoriamente la naturaleza esencial del polímero anfólico. - - - - -

25. La espina dorsal del polímero es, de manera general, del tipo característico de la polimerización por adición de monómeros acrílicos, vinílicos o etilénicamente no saturados. - - - - -

- El "punto" isoelectrico de una solución acuosa de resina polianfóptica se determina por observación visual de la turbidez de la solución. A cada lado del punto isoelectrico la solución es esencialmente clara. Al referirse al punto isoelectrico debe entenderse que en la mayoría de los casos no será un solo punto sino un intervalo, por ejemplo 2,8 a 4,8. En dicha solución, cuando el pH es 2 ó 5, la solución será clara, a medida que el pH cae en el intervalo de 2,8 a 4,8, aparece la turbidez. Las resinas polianfópticas útiles para los objetivos de la solicitud de patente 392.235 se consideraran con un punto isoelectrico en el intervalo del pH 2,5 al pH 4,5 cuando el intervalo isoelectrico verdadero de la solución acuosa del polímero en su mayor parte coincide con un extremo u otro del intervalo de pH anterior o está totalmente incluido en éste. Así, por ejemplo, como se verá en los ejemplos siguientes, una resina polianfóptica que exhibe un punto isoelectrico de 2,75 a 4,0 aproximadamente y una resina polianfóptica que exhibe un punto isoelectrico de 3,45 a 5,35 son ambas útiles para los objetivos de la citada solicitud. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La presente invención se refiere a un método para preparar un polímero polianfóptico de adición. Las resinas polianfópticas que tienen las características descritas anteriormente pueden prepararse por copolimerización de monómeros ácidos monoetilénicamente no saturados con monómeros básicos monoetilénicamente no saturados, con o sin monómeros neutros, de modo tal que el polímero polianfóptico comprenda de 2,5 a 45 moles por ciento de monómero básico y de 97,5

25.

- moles por ciento a $(95 - x)$ moles por ciento, aproximadamente, del monómero ácido y de 0 a x moles por ciento de un monómero neutro, con la condición preferida de que la cantidad de monómero neutro no exceda el valor que resulte menor al comparar el porcentaje de 20 y dos veces el porcentaje molar de monómero básico. En la realización preferida, el monómero básico se halla en el intervalo de 3,5 moles por ciento a 35 moles por ciento y el monómero ácido se halla en el intervalo de 96,5 moles por ciento a $(65 - x)$ moles por ciento, siendo x el porcentaje molar de monómero neutro.
5. Cuando el monómero básico es metildimetilaminoetilmetacrilato o sal del mismo y el monómero ácido es ácido metacrílico y el monómero neutro es metilmetacrilato y/o estilacrilato, tales resinas son nuevas per se. Estas nuevas resinas pueden prepararse, según la invención, directamente a partir de los monómeros indicados o a partir de monómeros precursores convertibles por reacción química a unidades monoméricas de los monómeros indicados. -----
- 10.
- 15.

- La presente invención se ilustrará por medio de la realización preferida de la mencionada solicitud: el recurtido del cuero curtido con cromo, con una solución acuosa de un copolímero de ácido metacrílico (MAA) e hidrocloreuro de dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA.HCl). En los ejemplos se observarán también realizaciones preferidas de la presente. -----
- 20.
- 25.

EJEMPLO I

Para los objetivos de este ensayo, el material

5. procesado fue un cuero curtido con cromo con un pH superficial de 5,75 y un pH interno (reverso) de 5,0. La resina polianfolítica utilizada estaba compuesta por una solución acuosa (29,3% de sólidos) de un copolímero de 90% HAA/10% DMAEMA, HCL presentando un pH de 2,4 (a una concentración de 10%). -----

10. Una muestra del cuero curtido con cromo fue impregnada con 5 por ciento (peso raspado azul) de la resina polianfolítica y se valoró estadísticamente desde el punto de vista de resistencia al agrietado en comparación con muestras de control. El cuero curtido con cromo y recurtido con la resina polianfolítica presentó una mejora muy importante comparado con el cuero del ensayo en que no se utilizó resina polianfolítica. Los agentes curtientes y recurtientes 15. fueron aplicados con el método usualmente usado en la técnica, y en condiciones substancialmente iguales en todos los ensayos; el pH se ajustó al intervalo de 3 a 4 antes de la aplicación de la resina polianfolítica. -----

EJEMPLO II

20. En una serie de ensayos se estudió el uso de un monómero "neutro" en la formulación del sistema resinoso polianfolítico. Se varió también la concentración de sólidos. Los monómeros neutros utilizados fueron el metacrilato de metilo (MMA) y el acrilato de etilo (EA). Las diversas variaciones de composición se indican en la Tabla I, donde 25. los números representan porcentajes en peso de cada uno de

Los monómeros en la resina polianfóptica final. - - - - -

TABLA I

	<u>Monómeros</u>	<u>Relación</u>	<u>Sólidos</u>
5.	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	75/15/10	25%
	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	75/15/10	40%
	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	70/17,5/12,5	25%
	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	70/17,5/12,5	40%
	MMA/EA/DMACEMA:HCl	75/15/10	25%
10.	MMA/EA/DMACEMA:HCl	75/15/10	40%
	MMA/EA/DMACEMA:HCl	70/17,5/12,5	24%
	MMA/EA/DMACEMA:HCl	70/17,5/12,5	39%
	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	68,5/17,5/14	20%
	MMA/EMA/DMACEMA:HCl	73/15/12	39%

El cuero utilizado era un cuero curtido con cromo con pH de 3,75. Antes de la aplicación de la resina polianfóptica, el pH del cuero fue elevado a 4,75 con formato de sodio. En cada caso la resina polianfóptica fue aplicada al cuero con un contenido de 5% de sólidos. Además, una muestra procesada sólo con ácido polimetacrílico (PMAA) también fue sometida a ensayo. Como control final el cuero curtido con cromo fue sometido a varias pruebas con el objeto de comparar. Las pruebas establecieron terminantemente una mejora muy importante de resistencia al agrietado en las muestras procesadas con la resina polianfóptica, en comparación con los cueros procesados con cromo solo y MMA. Hubo algún indicio de que el uso de acrilato de etilo como copolímero neutro era, en general, preferible al uso de metacrilato de metilo con respecto a la resistencia al agrietado. Con respecto al color, la profundidad de color no fue notoriamente diferente de la muestra de control con cromo para los cueros

9. procesados con una resina polianfóptica que contenía 73% o menos de ácido metacrílico. Las muestras que contenían más de 73% de ácido metacrílico tuvieron características de tejido más satisfactorias que la muestra de control con ácido polimetacrílico pero no fueron tan buenas como las que contenían cantidades menores de ácido metacrílico. - - - -

EJEMPLO III

10. Se estudiaron otras variaciones de las composiciones en las cuales varios monómeros fueron polimerizados con ácido metacrílico o hidrocloruro de dimetilaminoetilmetacrilato. Además de los señalados en los Ejemplos I y II, se utilizaron los siguientes monómeros: acrilato de metilo (MA); acrilato de butilo (BA); metacrilato de hidroxietilo (HEMA); metacrilato de hidroxipropilo (HPMA); ácido acrílico (AA); ácido metacriloxipropiónico (MOPPA); metacrilato de etilo (EMA); ácido itacónico (IA); metacrilato de butilo (EBMA). Para simplificar, en la Tabla II el hidrocloruro de metacrilato de dimetilaminoetilo se abrevia "D". Los ensayos están resumidos en la Tabla II. - - - - -

19.

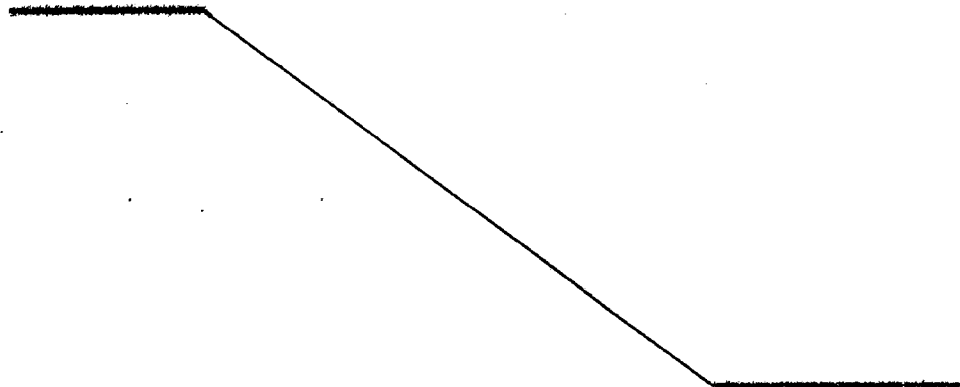


TABLA IX

<u>Composición</u>	<u>Relación</u>	<u>Viscosidad (cgs)</u>	<u>Total nº líderes</u>	<u>Curfiontes</u>	<u>pH sol. 1%</u>	<u>Intervalo isoelectrico</u>
HAA/BA/D	75/15/10	28.400	39,9	36,1	2,3	2,4 - 4,65
MAA/HMA/3	75/15/10	167	25,3	23,3	2,5	2,7 - 4,6
HAA/BA/D	70/17,5/12,5	21.150	38,7	33,6	2,5	2,5 - 4,75
HAA/HMA/0	70/17,5/12,5	114	25,2	21,3	2,3	2,25 - 4,4
MAA/BA/D	65/20/15	121	24,8	20,9	2,6	2,4 - 4,9
MAA/BA/0	75/15/10	60	25,1	22,9	2,6	2,6 - 4,7
MAA/AA/BA/D	65/10/15/10	77	25,0	23,2	2,3	No determinado
MAA/HMA/0	75/15/10	3	25,3	23,2	2,3	2,6 - 4,3
MAA/HMA/D	75/15/10	30	25,0	22,7	2,3	2,7 - 4,3
MAA/HOPA/D	75/15/10	23	25,2	23,5	2,4	2,5 - 4,0
MAA/BA/D	77,5/10/12,5	52	25,2	22,5	2,4	2,3 - 4,3
MAA/IA/BA/D	70/5/15/10	75	24,8	22,4	2,4	2,1 - 4,2
MAA/BA/D	70/17,5/12,5	101	25,4	21,9	2,5	2,0 - 4,2
HAA/BA/D	75/15/10	175	25,3	23,0	2,5	2,1 - 4,1
MAA/HMA/3	60/7,5/12,5	46	25,0	22,9	2,5	No determinado
HAA/BA/D	77,5/10/12,5	114	25,0	23,0	2,3	No determinado

Basándose en estos ensayos, se observa de nuevo que todas las muestras exhibían mejores características de resistencia al agrietado que los cueros de control curtidos con cromo y no recurtidos. Además, se demuestra que cualquier polímero aplicado con un nivel de sólidos superior, tiene mejores características de resistencia al agrietado que la misma composición polimérica con nivel de sólidos inferior. La muestra de control procesada con MMA tuvo características de resistencia al agrietado muy inferiores. - -

10. Con respecto a las características de teñido, los cueros de control curtidos con cromo y no recurtidos fueron los mejores pero la mayoría de las muestras tratadas con resinas polianfólicas, tenían características similares y las muestras tratadas con MMA fueron las peores. Además, se notó que las muestras con menos de 75% de MMA fueron notoriamente superiores que las que contenían 75% de MMA o más. - - - - -

EJEMPLO IV

En los anteriores el componente amino utilizado fue el hidrocloreto de dimetilaminoetilmetacrilato. La efectividad de otros monómeros amino es también útil. Así, el hidrocloreto de dimetilaminoetilmetacrilato puede ser reemplazado por: cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamónico (G-Mac); metacrilato de t-butilaminoetilo HCl (t-BAEMA.HCl); 4-vinilpiridina.HCl (4-VP.HCl). En cada caso los polímeros utilizados fueron de 90% MMA 10% monómero ami-

no. Las composiciones ensayadas se indican en la Tabla III.

TABLA III

	<u>Composición</u>	<u>% Sólidos</u>	<u>% Curtientes</u>	<u>% Pureza</u>	<u>pH (10%)</u>	<u>Viscosidad(cps)</u>
5.	MAA/MAEMA.HCl	24,9	24,5	98	1,95	32.500
	MAA/t-BAEMA.HCl	25,4	20,4	80	1,95	26.500
	MAA/d-VP.HCl	23,2	22,7	98	1,90	8.250
	MAA/G-Mac	25,2	24,8	98	2,20	5.230

Los resultados fueron comparados a un agente recurtiente comercial que estaba compuesto esencialmente por un copolímero de 80% ácido metacrílico/20% de un aceite no saturado (34% de sólidos, 28% de curtientes, pH de 2,65 al 10%), así como a la muestra de control de cuero curtido con cromo solo.

Cada una de las composiciones poliméricas ofrece características de resistencia al agrietado parecidas a las de los procesados con resina polianfólitica. Con respecto a las características de teñibilidad, el agente de procesamiento MAEMA.HCl todavía ofrece las mejores características de teñibilidad con el cuero de un pH de alrededor de 4,65; el G-Mac casi empató con el anterior. En las pruebas con pH más bajo (2,35), el t-BAEMA.HCl fue superior. En general, sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron a los niveles más altos de pH del cuero. - - - - -

EJEMPLO V

25. Para ilustrar el nivel eficaz de aplicación por lo que se refiere a características de resistencia al agrietado y de teñibilidad, se aplicó una resina (23,5% de sólidos)

5. dos) polianfolítica MMA/EA/EMAEMA.HCl (75/15/10) a cuero curtido con cromo a niveles de concentración de curtiente de 5,0%, 2,5%, 1,25%, 0,625% y 0,3125%. El producto recurtido resultante demostró un incremento bien definido en las deseg
10. das características de resistencia al agrietado a medida que aumentó la concentración del curtiente en los cueros procesados. A todas las concentraciones, las características de resistencia al agrietado fueron mejores que para el control tratado con ácido polimetacrílico (concentración de curtiente 5,0%). Se encontró que 2,5% era la concentración mínima para conseguir cueros con características de resistencia al agrietado mejores que las de los cueros curtidos con cromo solo. El valor preciso, por supuesto, variará en función de la resina polianfolítica específica que se use para procesar
15. cueros, pero indica que las características de resistencia al agrietado se pueden mejorar a niveles superiores. - - - -

20. El nivel de curtiente demostró tener un efecto adverso sobre las características de tefibilidad. Mientras el procesamiento con resina polianfolítica fue superior, en receptividad de tintes, al control de PMAA, a todos los niveles, la receptividad de tintes bajó a medida que aumentó la concentración de curtiente. - - - - -

EJEMPLO VI

25. El efecto del peso molecular, medido por medio de la viscosidad, puede ser ilustrado por una serie de ensayos con MMA/EA/EMAEMA.HCl (75/15/10). La viscosidad de los mueg

5. tras iba desde 1.200 cps a alrededor de 37.000 cps (estimado a 25% de sólidos). En cuanto a características de resistencia al agrietado, el peso molecular no pareció producir ninguna diferencia notoria y todas las resinas polianfolíticas fueron superiores al ácido metacrílico como agente de procesamiento. La receptividad de los tintes, sin embargo, aumentó definitivamente con el aumento del peso molecular.--

10. La muestra de control con PMAA fue inferior, en receptividad a los tintes, a todas las muestras con resinas polianfolíticas independientemente del peso molecular. ---

15. Como resultado de las pruebas del tipo mencionado anteriormente la práctica preferida para los objetivos de la mencionada solicitud comprende utilizar una solución acuosa de polímero anfolítico, con alto contenido de sólidos, con un polímero de alto peso molecular. Sin embargo, el contenido máximo de sólidos baja, de manera general, a medida que aumenta el peso molecular del polímero. Por ello, se prefiere usar un polímero de peso molecular menor para obtener el contenido de sólidos mayor en la solución acuosa.

20. Por lo tanto, si bien como se demuestra en los datos, un contenido de sólidos en exceso de 15% es útil, el contenido de sólidos debe ser en general, de por lo menos 25% y preferiblemente de aproximadamente 35%. Por lo tanto, al nivel de sólidos más alto, debe utilizarse un polímero de peso molecular más bajo, por ejemplo, uno que tenga viscosidad por debajo de 4.000 cps aproximadamente, y preferiblemente por debajo de 2.000 cps (medido a 25% de sólidos). Además, cuan

25.

do se usa un polímero que contiene monómeros inertes, por ejemplo, un terpolímero, el contenido de ácido metacrílico debe ser preferiblemente inferior a 75%. - - - - -

5. El sistema de polímeros preferido se prepara a partir de: - - - - -

(a) por lo menos un monómero del grupo: - - - - -

ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido metacriloxipropiónico y ácido itacónico, preferiblemente predominantemente ácido metacrílico, y - - - - -

10. (b) por lo menos un monómero del grupo: - - - - -

alquilaminoetilmetacrilatos bajos (por ejemplo, C₁-C₄), por ejemplo dimetilaminoetilmetacrilatos y t-butilaminoetilmetacrilatos, compuestos metacriloxi de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamónico y vinilpiridinas, por ejemplo la 4-vinilpiridina y sus sales. - - - - -

20. Cuando se emplean monómeros inertes, los monómeros inertes preferidos son uno o más acrilatos y metacrilatos de alquilo inferior (por ejemplo en C₁-C₄) e hidróxi inferior (por ejemplo en C₁-C₄) tales como el metacrilato de metilo y el acrilato de etilo en cantidades no mayores de aproximadamente 15%. - - - - -

Para ayudar a la selección de las resinas polianfolíticas preferidas, se preparó una serie de polímeros, con diferentes relaciones de monómeros ácidos-básicos y se midió el intervalo isoelectrico. Las resinas fueron tituladas con NaOH N/10 a un nivel de sólidos resinosos de 1%, y se observó visualmente el comienzo y la desaparición de la turbidez durante la titulación. Los resultados se resumen a continuación. - - - - -

	<u>RELACION MAA/DMAEMA.HCL</u>	<u>INTERVALO pH ISOELECTRICO</u>
10.	90/10	2,75-4,0
	80/20	2,55-5,0
	70/30	3,00-5,25
	60/40	3,45-5,35
	50/50	4,20-5,55

15.

N O T A

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

REIVINDICACIONES

1.- Método para preparar un polímero polianfolítico de adición, compuesto substancialmente sólo por 2,5 a 45 moles por ciento de unidades monoméricas de dimetilaminoetilmetacrilato o sal del mismo, por de 97,5 a (55 - x) moles por ciento de unidades monoméricas de ácido metacrílico y por hasta x moles por ciento de unidades monoméricas de

20.

metilmetacrilato etilacrilato o mezclas de los mismos, con la condición de que x no debe sobrepasar el valor que resulte menor al comparar el 20 por ciento molar y el doble del porcentaje molar de dimetilaminoetilmetacrilato, teniendo la resina polianfóptica un punto isoeléctrico del intervalo de pH 2,5 a pH 4,5, caracterizado porque comprende polimerizar por adición dichos monómeros o precursores de monómeros dando lugar, por conversión química, a unidades monoméricas de dichos monómeros, y efectuar dichas conversiones químicas. -----

5.

10.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina polianfóptica contiene unidades monoméricas de dicho monómero ácido en una cantidad del intervalo de 65 a 75 moles por ciento y unidades monoméricas de monómero neutro en una cantidad del intervalo de 10 a 15 moles por ciento. -----

15.

3.- "MÉTODO PARA PREPARAR UN POLÍMERO POLIANFÓPTICO DE ADICIÓN". -----

20.

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, 29 SET. 1973

P. A. M. CURELL SUÑER

maf.

M. A. M. C.