

nº 430.641

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,
Pensilvania 19105, U.S.A., relativa a:

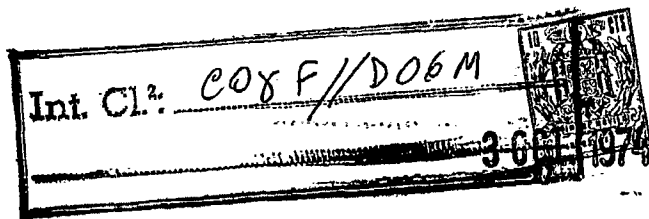
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
POLIMERO EN LATEX"

=====

Inventor: Harrison Scott Killam

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
405.221 de fecha 10 Octubre 1973.

10 MAR. 1973
BO
K
C
E
P
T
E



MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación y uso de polímeros estabilizados, teniendo tales polímeros unidades estabilizantes de látex incorporadas en sus macromoléculas, Las unidades estabilizantes de látex son unidades de una o más sales de vinilbenciltrialquilamonio, particularmente haluros de vinilbenciltrialquilemonio. La invención proporciona polímeros en látex que contienen unidades de una o más sales de vinilbenciltrialquilemonio como estabilizante del látex. -

5.

10.

Los polímeros en látex preparados y utilizados según la invención evitan los problemas asociados con el uso convencional de emulsificantes aniónicos, no iónicos y catiónicos como estabilizantes del látex. Estos problemas incluyen una excesiva espumación, sensibilidad al agua, plastificación y migración. - - - - -

15.

Los polímeros en látex preparados y utilizados según la invención son en general útiles pero tienen tres campos específicos de particular utilidad: - - - - -

20.

(1) Como agentes aprestantes para aumentar la rigidez, la resistencia al agua, la resistencia mecánica, la uniformidad o el peso de varios materiales tales como papel, telas y similares. Los resultados de laboratorio indican que pueden prepararse polímeros de la invención que se comparan favora-



- 3 00

blemente con la colofonia para este uso; - - - - -

5. (2) Como aglutinantes, en el cual uso pueden eliminar el empleo de coadyuvantes de deposición en la pila holandesa. Los principales problemas en la deposición en la pila holandesa con látex preparados utilizando surfactantes convencionales son la espumación y la contaminación del agua. Además, durante la deposición, se requieren coadyuvantes de deposición. Las espumas pueden interferirse realmente con el proceso de deposición y pueden requerir el uso de desespumantes auxiliares y de otros aditivos. El surfactante y el desespumante pueden entonces acabar en el agua de desecho, originando problemas de contaminación. Los polímeros de esta invención pueden depositarse en la pulpa sin requerir coadyuvantes o desespumantes externos de deposición, simplificando así toda la operación y superando los problemas ecológicos de la contaminación del agua. - - - - -

10.

15.

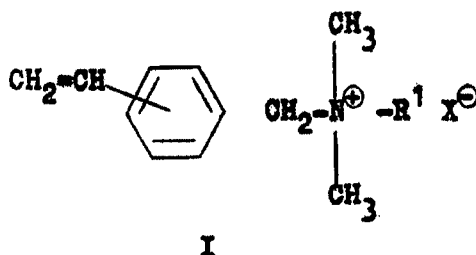
20. (3) Como aglutinantes extendedores para repelentes de agua a base de fluocarbono. El proceso normal para hacer que un sustrato no tejido sea resistente al agua y al alcohol, por ejemplo para el uso en batas quirúrgicas de un solo empleo en hospitales, es tratar primero el sustrato con un aglutinante de látex que contiene un surfactante convencional. Entonces el sustrato se trata con la cantidad requerida de un repelente catiónico del agua. Se requiere un proceso en dos etapas debido a que el látex, si se prepara con un surfactante aniónico, es incompatible con el repelente. Cuando se sintetiza utilizando un surfactante no iónico, es difícil

25.



5. alcanzar el necesario nivel elevado de repelencia. Este fenómeno está relacionado con la capacidad de migración del surfactante. Cuando el surfactante está enlazado con el esqueleto polimérico y cuando es de carga catiónica pueden obtenerse ausencia de migración y compatibilidad. - - - - -

Las sales de vinilbenciltrialquilamonio útiles en los polímeros preparados y utilizados según esta invención incluyen las de la siguiente fórmula estructural:



10. en la cual R¹ es un radical alquilo, por ejemplo un radical alquilo de cadena recta o ramificada, que contiene de 8 a 22 átomos de carbono y, preferentemente, que contiene de 12 a 18 átomos de carbono tal como octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, nonodecilo, eicosilo, heneicosilo y docosilo; X[⊖] es un anión, por ejemplo un haluro, tal como bromuro y cloruro, hidróxido, sulfato, nitrato, acetato u oxalato. El anión preferido es cloruro. - - - - -

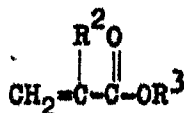
15.

Los substituyentes del anillo benceno están preferentemente en la relación para. - - - - -



Los inventores de la presente han hallado que para que los polímeros en látex preparados y utilizados según esta invención se estabilicen eficazmente deben ser preferentemente productos de polimerización de una mezcla de monómeros que contenga por lo menos 0,25% en peso de sal de vinilbenciltrialquilamonio. Los polímeros preferidos contienen de 0,25 a unos 5 por ciento en peso del polímero total de las unidades de sal de vinilbenciltrialquilamonio, siendo la gama preferida de 0,5 a 2,5 por ciento de estas unidades en el polímero total. Los látex deseados pueden prepararse por copolimerización del monómero de haluro de vinilbenciltrialquilamonio con, por ejemplo, uno o más de los siguientes monómeros: - - - - -

(a) monómeros de la fórmula:



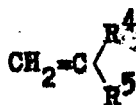
en la cual R² es hidrógeno o alquilo, por ejemplo, alquilo inferior de 1-4 átomos de carbono, y R³ es un radical alquilo, alcoxilalquilo o alquiltioalquilo de cadena recta o ramificada o cíclico en que el alquilo contiene de unos 1 a unos 20 átomos de carbono y el radical cicloalquilo contiene de 5 a 6 átomos nucleares de carbono. Los ejemplos de estos radicales incluyen metilo, etilo, propilo, n-butilo, 2-etilhexilo, heptilo, hexilo, octilo, 2-metilbutilo, 1-metilbutilo, butoxibutilo, 2-metilpentilo, metoximetilo, etoxietilo,



- 3 OCT. 1974

5. ciclopentilo, ciclohexilo, isobutilo, etiltioetilo, metiltioetilo, etiltiopropilo, 6-metilnonilo, decilo, dodecilo, tetradecilo y pentadecilo. R³ puede ser también ureído, hidroxialquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono, tal como hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, hidroxibutilo e hidroxipentilo; 2,3-epoxipropilo, alquilamino inferior, tal como aminometilo y aminoetilo, mono- o di- alquilamino inferior alquilo inferior, tal como terc-butilaminoetilo y dimetilaminoetilo; - - - - -

10. (b) monómeros de la fórmula:



15. en la cual R⁴ es hidrógeno, metilo o halo, tal como cloro, y similares, y R⁵ es hidrógeno, halo, tal como cloro, y similares; alcanciloxi inferior, tal como acetoxi y similares, ciano, formilo, fenilo, carbamilo, N-hidroximetilo, toliilo, metoxietilo, alquil-2,4-diamino-s-triacinilo inferior o epoxi. - - - - -

20. Los ejemplos específicos preferidos de los monómeros (a) y (b) incluyen: etileno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de isopentilo, metacrilato de terc-pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de



- ciclohexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de estearilo, acrilato de metilo,
- 5. acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de isopentilo, acrilato de terc-pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo,
- 10. acetato de vinilo, acrilato de tetradecilo, acrilamida, acrilato de pentadecilo, estireno, metacrilato de pentadecilo, viniltolueno, metacrilamida, N-metilolacrilamida, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilaminoetilo, metacrilato de terc-butilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, 6-(3-butenil)-2,4-diamino-s-triacina, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilamida de metoximetilo, metacrilamida de N-metilol, acroleína, metacroleína y 3,4-epoxi-1-buteno. - - - - -

20. En los sistemas acuosos no deben utilizarse materiales sensibles al agua, tales como isocianatos, a menos que estén bloqueados, por ejemplo por reacción con un fenol que protege el isocianato hasta el subsiguiente calentamiento o hasta el uso de otros mecanismos de reacción, tal como

25. el uso de un catalizador de compuesto de calcio, zinc o estaño, convencional en la técnica. - - - - -

Los aniones haluro son los empleados generalmente



- 3 OCT 1974

5. como X^- aunque pueden utilizarse otros aniones para dar resultados similares. Estos otros aniones incluyen hidróxido, sulfato, nitrato, acetato, formato y oxalato. Estos aniones pueden introducirse en el monómero o polímero utilizando técnicas conocidas de intercambio iónico. - - - - -

10. Los copolímeros preferidos en emulsión tienen un peso molecular de entre unos 70.000 y 2.000.000 y, preferentemente, de entre unos 250.000 y 1.000.000 y se preparan por la copolimerización en emulsión de los monómeros elegidos en las proporciones adecuadas. En las patentes norteamericanas 2.754.280 y 2.795.654 se describen técnicas convencionales de polimerización en emulsión. Puede utilizarse un iniciador de polimerización del tipo de radicales libres, tal como persulfato amónico o potásico, solo o conjuntamente con un acelerante, tal como metabisulfito potásico o tiosulfato sódico. 15. Los peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo e hidroperóxido de terc-butilo son también iniciadores útiles. El iniciador y acelerante, denominado comúnmente catalizador, pueden utilizarse en proporciones de 0,1 por ciento a 10 por 20. ciento cada uno basado en el peso de monómeros a copolimerizar. La cantidad, como se ha indicado anteriormente, puede ajustarse para controlar la viscosidad intrínseca del polímero. La temperatura puede ser desde la temperatura ambiente a unos 200°F (aprox., 93°C). - - - - -

25. Los haluros de vinilbenciltrialquilamonio son compuestos conocidos y pueden prepararse por métodos conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar un alquildimetilamina con un ha-



luro de vinilbencilo. - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustran algunas realizaciones de esta invención. En los Ejemplos, todos los porcentajes lo son en peso, a menos que se especifique de otra forma. - -

5. Ejemplo 1 - Látex de acrilato de butilo (60%), estireno
(37,5%), cloruro de dimetilestearil-4-vinilben-
cilamonio

Etapas A - Cloruro de dimetilestearil-4-vinilben-
cilamonio

10. Un agente superficialmente activo de nitrógeno cua-
ternario, cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio, se
prepara introduciendo lentamente cloruro de 4-vinilbencilo
(488 g; 3,2 mol) a un reactor que contiene agua (2400 g),
el metiléter de hidroquinona (4,4 g), yoduro potásico (0,8
15. g) y dimetilestearilamina (960 g; 3,2 mol). La temperatura
se mantiene a 45^o-50^oC durante el período de adición de 30
minutos. La disolución, turbida primero, se hace límpida y
viscosa. Después de unas 1,5 horas, la titulación de la mez-
cla de reacción indica que ha reaccionado el 98% de la amina.
20. Se utiliza la disolución al 37% de sólidos como comonomero y
el único surfactante en el siguiente experimento. - - - - -

Etapas B - Polimerización de cloruro de dimetilestea-
ril-4-vinilbencilamonio con acrilato de bu-
tilo y estireno

En un reactor adecuado, provisto de un termómetro,



- 3 00

5. barrido de nitrógeno, agitador, condensador y embudos de
adición se introducen agua (1800 g) y 100 g de una mezcla de
acrilato de butilo (840 g), estireno (562 g) y 48 g de la
disolución de surfactante de la Etapa A. La polimerización
se inicia a 58°C por adición al reactor de un sistema ini-
ciador compuesto por hidroperóxido de terc-butilo (0,6 g),
sulfato amónico ferroso (10 ml de disolución al 0,1%) y
sulfoxilato formaldehídico sódico (0,6 de Formopon). Cuando
ha empezado la polimerización, como lo indica una exotermia
de aproximadamente 5°C, se añade gradualmente, en un período
de tres horas, el resto de la mezcla monomérica que contiene
ahora hidroperóxido de terc-butilo (4 ml) y una adición de
48 g de disolución de surfactante. Simultáneamente se añade
una disolución de Formopon (3,0 g) en agua (100 ml). Se for-
ma un látex estable al 39,5% de sólidos con un tamaño de par-
tícula de unas 0,12 micras. La composición es de 60% de acri-
lato de butilo, 37,5% de estireno y 2,5% de cloruro de di-
metilestearil-4-vinilbencilamonio. - - - - -

15. Ejemplo 2 - Látex de acrilato de etilo (60%), estireno
===== (37%) y cloruro de dimetilestearil-4-vinilben-
cilamonio (3%)

20. De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1
se prepara un polímero estable en látex al 39,5% de sólidos
substituyendo el acrilato de butilo del Ejemplo 1 por acri-
lato de etilo y siguiendo el proceso descrito en aquél. La
preparación libre de goma, con una composición de 60% de acri-
lato de etilo, 37% de estireno y 3% de cloruro de dimetil-
estearil-4-vinilbencilamonio, tiene un tamaño de partícula



de 0,10 micras. - - - - -

Ejemplo 3 - Látex de acetato de vinilo (97,5%) y cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio

5. Se prepara un látex catiónico estable por introducción, en un período de 3,5 horas, de una disolución de acetato de vinilo (681 g) y de hidroperóxido de terc-butilo (2,0 ml), en un reactor adecuado que contiene agua (649 g), disolución de cloruro de estearildimetil-4-vinilbencilamonio (153,0 g) y el sistema de iniciación compuesto por hidroperóxido de terc-butilo (10,6 g), sulfato amónico ferroso (10 ml, 0,1%) y sulfoxilato formaldehídico sódico (0,6 g). Durante el período de adición se añade también lentamente una disolución que contiene una cantidad adicional de sulfoxilato formaldehídico sódico (1,5 g) y cloruro de estearildimetil-4-vinilbencilamonio (46,5 g). Al final del período de reacción el contenido de sólidos es de 39,9%. La composición del producto final es de 97,5% de acetato de vinilo y de 2,5% de cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio. - - - - -

10.

15.

20. Ejemplo 4 - Látex de acetato de vinilo (60%), acrilato de etilo (37,5%) y cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio (2,5%)

25. En un matraz que contiene agua (649 g) y 50 g de una mezcla de acrilato de etilo (261 g), acetato de vinilo (420 g) y una disolución de cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio (153 g) se introduce un sistema iniciador



5. idéntico al utilizado en el Ejemplo 1. Después de que ha cesado la exotermia, se añade gradualmente la mezcla restante de monómeros en un período de tres horas al tiempo que se mantiene la temperatura de reacción a 60-65°C. El contenido de sólidos del látex blanco azulado es de 37,8%. La composición es de 60% de acetato de vinilo, de 37,5% de acrilato de etilo y de 2,5% de cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio. - - - - -

10. Ejemplo 5 - Látex de acrilato de butilo (40%), metacrilato de metilo (57,5%) y cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio

15. En un matraz que contiene agua (900 g) y 50 g de una mezcla de acrilato de butilo (280 g), metacrilato de metilo (406 g) y disolución de cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio (24 g) se introduce un sistema iniciador idéntico al utilizado en el Ejemplo 1. Después de que ha cesado la exotermia, se añade gradualmente la mezcla restante de monómeros durante un período de tres horas al tiempo que se mantiene la temperatura de reacción a 60-65°C. El contenido de sólidos del látex blanco azulado es de 40%. La composición es de 40% de acrilato de butilo, de 57,5% de metacrilato de metilo y de 2,5% de cloruro de dimetilestearil-4-vinilbencilamonio. - - - - -

20.

25. Ejemplo 6 - Cloruro de dimetil-lauril-4-vinilbencilamonio y cloruro de dimetilmiristil-4-vinilbencilamonio

Se prepara un agente cuaternario de actividad superficial como se ha descrito en la Etapa A del Ejemplo 1, excepto que los reactivos son una mezcla de dimetilaminas



- 3 OCT. 1974

en n-C₁₂ y n-C₁₄ (388 g; 1,61 mol), cloruro de 4-vinilbencilo (1,61 mol), metiléter de hidroquinona (2,4 g), yoduro potásico (0,4 g) y agua (1200 g). La conversión a la mezcla de cloruro de dimetil-lauril-4-vinilbencilamonio y de cloruro de dimetilmiristil-4-vinilbencilamonio es superior al 95,5% según se determina por titulación. El contenido de sólidos es de 34,6%. - - - - -

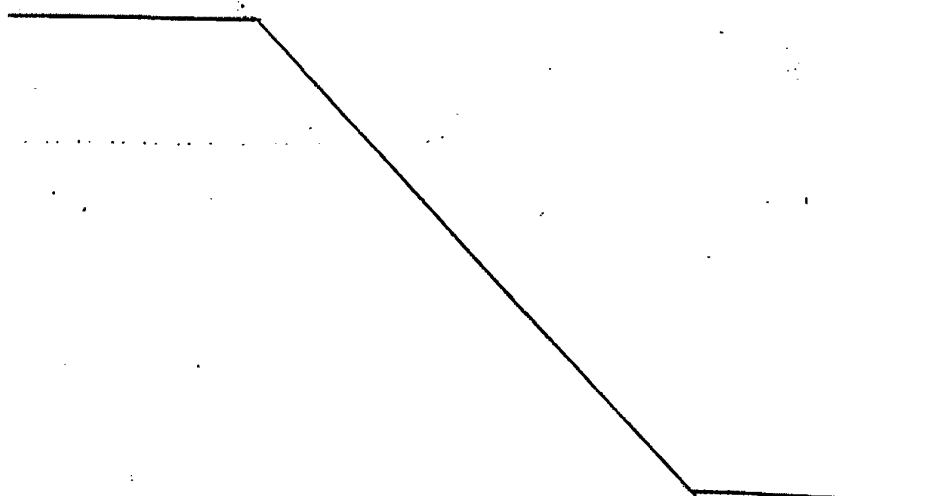
5.

Ejemplos 7 a 16

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1 se prepararon otros polímeros. Así, substituyendo la dimetilestearilamina de la Etapa A del Ejemplo 1 por otras alquildimetilaminas adecuadas y siguiendo substancialmente el proceso descrito en aquél, se obtuvieron otros haluros de vinilbencilalquildimetilamonio que se hicieron reaccionar con ciertos monómeros para proporcionar los productos deseados en látex que tenían las unidades de agente superficialmente activo estabilizante en su esqueleto. La siguiente ecuación, considerada conjuntamente con la Tabla I, indica los materiales monoméricos de partida. - - - - -

10.

15.



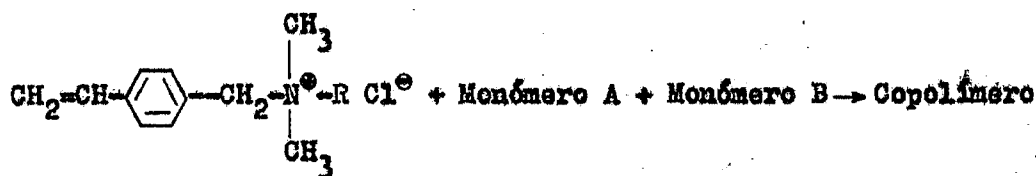


TABLA I

<u>Ej. No</u>	<u>R</u>	<u>Monómero A</u>	<u>Monómero B</u>
7	$\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$
8	$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$
9	$\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
10	$\text{n-C}_{13}\text{H}_{27}$	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
11	$\text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
12	$\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_3$
13	$\text{n-C}_{17}\text{H}_{35}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$
14	$\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$
15	$\text{n-C}_{19}\text{H}_{39}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$
16	$\text{n-C}_{22}\text{H}_{45}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

- 3 OCT



Ejemplo 17 - Aprestado

5.

Se incorporan emulsiones poliméricas en papel por deposición sobre pulpa Kraft no blanqueada Chesapeake 500 CFS a pH 4,5. La base en peso se mantiene a unas 150 lb/resma (aprox., 70 kg/resma). Después de la formación los papeles se secan a 200°F (aprox., 93°C) en el secador de tambor durante un ciclo de 7,5 minutos. Las emulsiones se incorporan al 0,5% en pulpa, añadiendo primero 0,1% en pulpa, de un coadyuvante catiónico de aprestado (sólidos respecto a sólidos en ambos casos). - - - - -

10.

Ejemplo 18 - Deposición en pila holandesa

15.

Los polímeros de esta invención se depositan en una pila Valley a un nivel de 30% en un material de sulfito de pasta de madera dura alfa no batida. Las deposiciones se realizan a una consistencia del 1% y entonces se diluyen a una consistencia del 0,25%. - - - - -

Ejemplo 19 - Repelencia del agua

20.

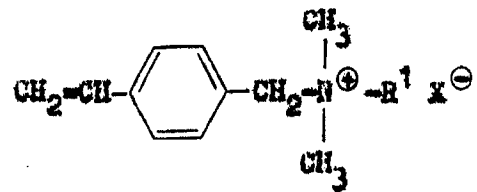
Se prepara un baño de formulación diluyendo 5 partes de la emulsión del Ejemplo 1 con agua y añadiendo 0,5 partes de un fluocarbono (FC 824 - un fluocarbono de 3M). Los sólidos finales en el baño son de 3,5%. - - - - -

N O T A

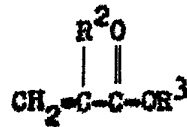
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

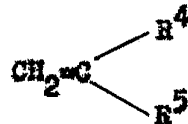
5. 1.- Procedimiento para la preparación de un polímero en látex, caracterizado porque comprende las operaciones de: - - - - -
10. 1) cargar un reactor con un medio acuoso adecuado para realizar en el mismo una reacción de polimerización en emulsión, - - -
- 2) constituir un sistema monomérico capaz de proporcionar, con la subsiguiente polimerización en emulsión, un polímero en látex,
15. 3) introducir dicho sistema monomérico en el reactor, simultáneamente, en su caso, con un sistema catalizador, y emulsionarlos en el medio acuoso, - - - - -
- 4) calentar el sistema según lo exija la naturaleza del catalizador, - - - - -
20. comprendiendo dicho sistema monomérico (a) de 0,25 a 5 por ciento en peso del peso total de monómero de una sal de vinilbenziltrialquilamonio de la fórmula: - - - - -



en que R¹ es alquilo (C₈-C₂₂) y X[⊖] es un anión, y (b) uno o más monómeros de la fórmula: - - - - -



5. en que R² es hidrógeno o alquilo (C₁-C₄) y R³ es un radical alquilo, alcoxiálquilo o alquiltioalquilo de cadena recta, ramificada o cíclica, ureído, hidroxialquilo inferior, 2,3-epoxipropilo, alquilamino inferior o mono- o di-alquilamino inferior alquilo inferior o hidroxialquilamino inferior alquilo inferior y/o uno o más monómeros de la fórmula: - - -



10. en que R⁴ es hidrógeno, metilo o halo y R⁵ es hidrógeno, halo, alcanciloxi inferior, formilo, fenilo, N-hidroxietilo, toliilo, metoxietilo, alquilo inferior 2,4-diamino-s-triacinilo o epoxi; siendo dicha sal de vinilbenciltrialquilammonio el único surfactante del látex, y efectuándose, en su caso, conjuntamente dos o más de las mencionadas operaciones. - - - - -

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema monomérico contiene de 0,5 a 2,5% de la sal de vinilbenciltrialquilamonio. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque X^{\ominus} es halógeno. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R^1 es alquilo (C_{12} - C_{18}). - - - - -

10. 5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIESTER EN LATEX", - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 3 OCT. 1974

P.A. M. CURELL SUÑOL

