

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 NOV. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en el pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria u junta.

NUMERO	463.749
FECHA DE PRESENTACION	31-Octubre-1.977

10 A1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO 738.001	52 FECHA 2.11.76	53 PAIS E.U.A.
-----------------------------------------	---------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO BIOLOGICAMENTE ACTIVO

71 SOLICITANTE (S)
M & T CHEMICALS INC (M & T Case 1195)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)
John Richard Bednarski y David Buchanan Russell

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.211)

1

Fundamentos de la invención

5

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros que incorporan un resto de triorganoestaño. La presente invención se refiere, además, a polímeros que contienen estaño, que conservan niveles eficaces de actividad biológica durante un periodo de tiempo más largo, en relación a los materiales de la técnica anterior.

10

La actividad biológica de los polímeros que contienen al menos un resto de triorganoestaño (R_3Sn-) es bien conocida. La patente de los EE.UU. 3.167.473 describe polímeros obtenidos polimerizando derivados de triorganoestaño de ácidos con insaturación etilénica, incluyendo los ácidos acrílico, metacrílico y vinilbenzoico. Los productos resultantes se emplean como tóxicos en revestimientos marinos contra el ensuciamiento, y en composiciones aplicadas a cosechas alimenticias agrícolas con el fin de protegerlas contra la infestación por una variedad de organismos dañinos, particularmente hongos.

15

20

25

Se ha hallado ahora que la actividad biológica de un polímero dado que contiene organoestaño, particularmente cuando se expone al agua, está fuertemente influenciada por la medida en que el polímero se hinche a medida que los radicales triorganoestaño (R_3Sn-) son eliminados gradualmente por hidrólisis. Específicamente, se obtienen resultados superiores si el copolímero incorpora un resto con una funcionalidad de 3 o más, tal como un residuo derivado de dimetacrilato de 1,3-butano-diol-glicol, dimetacrilato de etilenglicol o divinilbenceno.

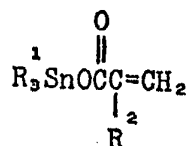
30

Resumen de la invención

La presente invención proporciona nuevos copolí-

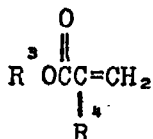
1 meros biológicamente activos, obtenidos haciendo reaccio-
 2 nar al menos un compuesto de triorganoestaño solubilizado,
 3 de fórmula general:

5



con al menos un monómero copolimerizable solubilizado, de
 fórmula general:

10



15

y de 0,01 a 10%, basado en el peso total del monómero, de
 un agente de reticulación solubilizado. El compuesto de
 triorganoestaño constituye de 30 a 70% en moles de los
 monómeros totales.

Descripción detallada de la invención

20

Los presentes copolímeros reticulados se prepara-
 ran usando métodos usuales de polimerización en solución,
 en presencia de un medio líquido inerte que preferiblenmen-
 te consta esencialmente de al menos un hidrocarburo alifá-
 tico o cicloalifático líquido que contiene de 5 a 16 áto-
 mos de carbono. Opcionalmente, el medio líquido puede con-
 tener hasta 50% en volumen de al menos un hidrocarburo
 25 aromático líquido. En las fórmulas anteriores, cada uno
 de los tres R¹ representa un radical alcohilo que contiene
 de 1 a 8 átomos de carbono, un radical cicloalcohilo o
 arilo. Los tres radicales R¹ pueden ser iguales o diferen-
 tes. Los métodos para preparar compuestos de triorganoes-

30

1 - taño asimétricos son bien conocidos. Un método preferido
está descrito en la patente de los EE.UU. 3.789.057, cuyas
porciones pertinentes se incorporan aquí como anterioridad.
5 R^2 y R^4 se eligen individualmente del grupo que consta de
hidrógeno y metilo, y R^3 representa un radical alcohilo
que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un radical cicloal
cohilo o fenilo.

Los compuestos de triorganoestaño empleados
para preparar los polímeros biológicamente activos son
10 derivados de ácido acrílico o metacrílico. Los compuestos
se obtienen convenientemente haciendo reaccionar el ácido,
u otro derivado adecuado, tal como un éster o haluro, con
el óxido, hidróxido o haluro de triorganoestaño deseado.
Si se usa un haluro, la reacción se efectúa usualmente en
15 presencia de un aceptor de ácido adecuado, como es bien
sabido en la técnica.

Los compuestos de triorganoestaño preferidos
contienen un total de 3 a 24 átomos de carbono unidos al
átomo de estaño. Son compuestos representativos de este
20 tipo el metacrilato de trimetilestaño, acrilato de tri-n-
butilestaño, metacrilato de tri-n-propilestaño, acrilatos
de trioctil-, triciclohexil- y trifenil-estaño, y metacri-
lato de trifenilestaño. Se hace reaccionar uno o más de
estos compuestos con el agente de reticulación y al menos
25 un monómero copolimerizable, que preferiblemente se elige
del grupo que consta de ésteres de ácidos acrílico y meta-
crílico. También son útiles los monómeros vinílicos tales
como cloruro de vinilo, estireno, acetato de vinilo y
butirato de vinilo, igual que el ácido maleico, ácido
30 acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y acrilonitrilo.

1 Cualquiera de los agentes de reticulación usual-
mente utilizados para polímeros de éster acrílico se puede
emplear para reducir el hinchamiento y aumentar la vida
útil de los presentes polímeros biológicamente activos.
5 Entre los agentes de reticulación preferidos se incluyen
el divinilbenceno y los ésteres derivados de ácido acríli-
co o metacrílico y glicoles o polioles que contienen dos,
tres o cuatro grupos hidroxilo. Entre los glicoles adecua-
dos se incluyen el etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-pro-
panodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexa-
10 nodiol. Entre los alcoholes trifuncionales útiles se inclu-
yen la glicerina y el trimetilolpropano. La pentaeritrita
es un ejemplo de un alcohol tetrafuncional. Los fenoles
polifuncionales tales como pirocatecol, resorcina y bisfe-
15 nol A (4,4'-isopropilidendifenol) también son reaccionantes
útiles para preparar los presentes agentes de reticulación.
Los agentes de reticulación contienen al menos dos dobles
enlaces polimerizables, situados entre átomos de carbono
adyacentes. Son ejemplos específicos de agentes de reticu-
20 lación útiles:

Dimetacrilato de 1,3-butanodiol

Diacrilato de etilenglicol

Dimetacrilato de etilenglicol

Dimetacrilato de bisfenol A

25 Dimetacrilato de dietilenglicol

Triacrilato de pentaeritrita

Tetraacrilato de pentaeritrita

Dimetacrilato de trietilenglicol

Trimetacrilato de trimetilolpropano

30 Dimetacrilato de tetraetilenglicol

1 Triacrilato de trimetilolpropano
 Diacrilato de tetraetilenglicol
 Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado
 Tetrametacrilato de pentaeritrita

5 Además, también se pueden emplear compuestos
de organoestaño que contienen 2 ó 3 residuos de ácido
acrílico o metacrílico. Estos compuestos son diacrilatos
o dimetacrilatos de diorganoestaño, y triacrilatos y tri-
10 metacrilatos de monoorganoestaño. Preferiblemente, los
radicales hidrocarburo unidos al átomo de estaño se eli-
gen del mismo grupo que R¹ en la fórmula anterior.

 La concentración de agente de reticulación es
preferiblemente de 0,1 a 5%, basado en el peso total de
monómero.

15 El polímero se prepara disolviendo la mezcla
de monómero deseada, incluyendo el agente de reticulación,
en un medio hidrocarburo líquido adecuado, según se ha
especificado antes, que contiene un iniciador por radica-
les libres. La polimerización se puede efectuar a cual-
20 quier temperatura conveniente; sin embargo, se prefieren
las temperaturas comprendidas en el intervalo de 40 a
90°C. El iniciador por radicales libres debe ser soluble
en el medio de polimerización, y presentar una vida mitad
de 20 min a 120 horas, a la temperatura de polimerización.
25 Entre los iniciadores adecuados se incluyen los peróxidos
e hidroperóxidos usuales, tales como peróxido de benzóilo
e hidroperóxido de cumeno. La concentración de iniciador
es usualmente de aproximadamente 0,001 a 0,01% en moles,
basado en los monómeros totales. La concentración total
30 de monómeros debe ser de 1,5 a 10 moles por litro de

1 mezcla de reacción, preferiblemente de 2 a 5 moles por
litro, para obtener una conversión a polímero de 95% o
más.

5 Entre los hidrocarburos líquidos que constituyen los medios preferidos para preparar los presentes copolímeros se incluyen el pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano y ciclooctano. También son adecuadas las mezclas que contienen dos o más de estos hidrocarburos. Tales mezclas están disponibles en el comercio como éter de petróleo, espíritus minerales, ligroína y Varsol[®] (marca registrada de Exxon Company). El medio de polimerización debe ser disolvente de todos los monómeros, del polímero final y del iniciador por radicales libres.

10 Las propiedades físicas y químicas de los polímeros reticulados preparados según el presente método, usando hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos líquidos que contienen de 5 a 16 átomos de carbono, difieren considerablemente de los polímeros que contienen organoestaño descritos en la técnica anterior. Esta última clase de polímeros se obtiene por polimerización en masa, en emulsión acuosa o en solución, en ausencia de agente de reticulación. La polimerización en masa y en emulsión están ejemplificadas en la patente de los EE.UU. n.º 3.167.473, antes mencionada. La magnitud en que los presentes polímeros reticulados se hinchan en medios acuosos es menor que para los polímeros descritos en dicha patente. Además, la velocidad a que la especie que contiene estaño se desprende del polímero por hidrólisis es considerablemente menor, aunque suficiente para conseguir el nivel deseado de actividad biológica. Los polímeros reti-

1 -culados, por tanto, conservarán su actividad biológica
durante un periodo de tiempo más largo, en relación a los
polímeros preparados usando otras técnicas usuales. Esto
5 es particularmente ventajoso cuando el polímero se incor-
pora como compuesto tóxico activo en una formulación de
revestimiento contra el ensuciamiento, ya que el barco u
otra estructura requerirá que se vuelva a pintar con menos
frecuencia.

10 Es bien sabido que la diferencia de propiedades
físicas y de reactividad química presentada por los polí-
meros de igual composición en monómeros son indicativas
de diferencias estructurales, particularmente el orden en
que las unidades que se repiten están dispuestas a lo
15 largo de la molécula de polímero. Los polímeros preparados
usando hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos líquidos
que contienen de 5 a aproximadamente 16 átomos de carbono
se prefieren particularmente, ya que se cree que los polí-
meros preparados de esta manera presentan una distribución
20 alternante de la unidad repetida. Esto se puede explicar
por la formación de un complejo entre el compuesto de
triorganoestaño y los otros comonómeros. La presencia de
disolventes aromáticos tales como xileno inhibe la for-
mación de complejo entre los comonómeros, dando como resul-
tado una distribución más al azar de las unidades que se
25 repiten. El grado de alternancia también depende, desde
luego, de las concentraciones relativas de los diversos
monómeros difuncionales, y será más evidente cuando estos
monómeros estén presentes en cantidades iguales. Se cree
que la combinación de la reticulación y de una estructura
30 alternante es responsable de la lenta velocidad de despren-

1 - dimiento de la especie de triorganoestaño, lo que podría
explicar la actividad biológica a largo plazo de los presen-
tes polímeros. Por tanto, se entenderá que usualmente se
5) prefieren concentraciones iguales del compuesto de triorga-
noestaño y otros comonomeros difuncionales, aunque las mez-
clas de monómero que contienen de 30 a 70% en moles del
compuesto de triorganoestaño también producen productos útiles.

Los presentes polímeros reticulados biológica-
mente activos se pueden aplicar a una variedad de mate-
10 riales y otros sustratos, incluyendo tales, metal y plan-
tas, particularmente cosechas alimenticias, en forma de
composiciones que contienen un diluyente inerte. El dilu-
yente inerte puede ser un hidrocarburo líquido, tal como
benceno, tolueno, nafta, espíritus minerales, o ligroina.
15 Alternativamente, el diluyente inerte puede ser también
un dispersante líquido que no sea disolvente del polímero,
p.ej. agua. Entre otros diluyentes inertes adecuados se
incluyen diluyentes y soportes sólidos tales como talco,
caliza o tierra de diatomeas. Entre otros diluyentes iner-
20 tes preferidos se incluyen los componentes no formadores
de película de pinturas a base de aceite y a base de agua.
Si se desea, el polímero biológicamente activo puede reem-
plazar a parte o todo del polímero formador de película,
en pinturas.

25 Cuando el polímero biológicamente activo se
emplea en una composición que contiene un diluyente inerte,
el polímero biológicamente activo constituye típicamente
de 0,01% a 80% en peso de la composición total. Preferible-
mente, constituye de 0,2% a aproximadamente 60% de la com-
30 posición.

1 La composición concreta empleada, y la cantidad
de polímero biológicamente activo contenido en ella, se
eligen según el material a tratar y el organismo contra
5 el que se desea la protección. Según ciertas realizaciones
preferidas de la invención, los polímeros biológicamente
activos se emplean como ingrediente activo de composicio-
nes de revestimiento contra el ensuciamiento, incluyendo
10 pinturas. Típicamente, las pinturas contra el ensuciamiento
contienen una base polímera o de resina, incluyendo bases
de resina vinílicas, acrílicas, alquídicas, epoxídicas,
de caucho clorado, de uretano y de poliéster. También
15 pueden contener pigmentos, tales como óxido cuproso, óxido
de hierro y dióxido de titanio; espesantes, tal como ben-
tonita; cargas, tales como talco, silicato de aluminio y
silicato cálcico; y cargas, tales como naftenato de cobalto
y naftenato de manganeso. Estas composiciones también
contienen usualmente disolventes o diluyentes, tipifica-
dos por espíritus minerales, nafta, benceno, tolueno y
metiletilcetona. Cuando los polímeros biológicamente ac-
20 tivos de la presente invención se emplean en composiciones
de revestimiento marino contra el ensuciamiento, reempla-
zan a parte o todo del polímero formador de película, y
se emplean típicamente en cantidad de aproximadamente
1-50%, basada en el peso de la composición total.

25 Una pintura típica contra el ensuciamiento,
preparada según la presente invención, tiene la siguiente
composición, donde todas las partes son partes en peso:

Dióxido de titanio	19,4
Silicato de aluminio	5,8
Talco fibroso	3,4

30

25117

1	Nafta de alto punto de inflamación	54,2
	Tolueno	18,2
5	Copolímero de metacrilato de tri-n-butilestano y metacrilato de metilo, reticulado	15,3

Según algunas otras realizaciones preferidas, los polímeros biológicamente activos de la presente invención se pueden usar como ingredientes activos de composiciones para tratamiento agrícola, que se emplean en el tratamiento de plantas, semillas, tubérculos y similares. Son particularmente útiles a este respecto, debido a su marcada e inesperadamente reducida fitotoxidad. Los polímeros de compuestos de trifenilestano (es decir, aquellos en los que R¹ es fenilo) poseen una fitotoxidad particularmente baja. Las composiciones para tratamiento agrícola se pueden preparar en forma de polvos para espolvorear o polvos humedecibles. Contienen típicamente coadyuvantes o soportes tales como arcilla, tierra de diatomeas, caliza y talco. Los polvos para espolvorear se aplican usualmente como tales, mientras que los polvos humedecibles se dispersan en un diluyente líquido, preferiblemente agua, antes de la aplicación. Según la presente invención, el polímero biológicamente activo constituye típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 60% en peso de la composición para tratamiento agrícola. Cuando la composición es un polvo humedecible, el polímero biológicamente activo está típicamente presente en cantidad de 10-60%, y preferiblemente 15-40% en peso, de la

1 -composición. Los polvos humedecibles se pueden aplicar
 a plantas dispersando de 0,3 a aproximadamente 6 kg de
 polvo humedecible por m³ de agua. Tales dispersiones con-
 5 tienen el polímero biológicamente activo en concentración
 de 0,005-0,25%, preferiblemente 0,01-0,05% en peso. Las
 plantas se tratan con la dispersión pulverizando en cantidad
 de 935-1403 litros de dispersión por hectárea.

10 Un polvo humedecible típico, formulado según la
 presente invención, tiene la composición siguiente, donde
 todas las partes son partes en peso:

Copolímero de metacrilato de tri- fenilestaño reticulado	20,0
Arcilla attapulgita ¹	76,0
Agente humectante ²	4,0

15 ¹Silicato de magnesio y aluminio hidratado

²Contiene 2,0 partes de sulfonato de lignina y 2,0 partes
 de aducto de óxido de etileno-nonilfenol (9 moles de óxido
 de etileno por mol de fenol).

20 Este polvo humedecible se puede dispersar en
 agua en proporción de 1,1 kg de polvo por 935 litros de
 agua, y la dispersión resultante se pulveriza sobre 1 hec-
 tárea de plantas.

25 Las pinturas resistentes al mildiú y a bacterias,
 que contienen los polímeros biológicamente activos, se
 pueden emplear en cualquier lugar en el que sea indeseable
 el crecimiento de organismos. Por ejemplo, se pueden usar
 en hospitales, centrales lecheras, fábricas de cerveza y
 similares, para controlar el crecimiento de organismos in-
 fecciosos, o sobre superficies exteriores de madera, para
 30 evitar la putrefacción seca o el crecimiento de mildiú.

1 Las pinturas resistentes a mildiú y bacterias son pinturas
a base de agua (incluyendo aquellas que contienen polímeros
de butadieno-estireno, polímeros de butadieno-acrilonitrilo
5 y polímeros de acetato de vinilo), o pinturas a base de
aceite (incluyendo aquellas que contienen polímeros alquí-
dicos, barnices naturales y polímeros de fenol-formaldehi-
do). Tales pinturas también contienen típicamente pigmentos,
espesantes, cargas, secantes, disolventes y espesantes.
Las pinturas resistentes a mildiú y bacterias, formuladas
10 según la presente invención, contienen típicamente aproxi-
madamente 0,05-30% de polímero biológicamente activo, ba-
sado en el peso de la pintura total. Las pinturas preferi-
das resistentes a mildiú y bacterias contienen aproximada-
mente 0,1-1,0% de polímero biológicamente activo.

15 Una típica pintura resistente a mildiú y bacte-
rias, formulada según la presente invención, tiene la
composición siguiente, en la que todas las partes son par-
tes en peso:

	Dióxido de titanio	26,2
20	Silicato cálcico	4,4
	Carbonato cálcico	19,5
	Silicato de magnesio	8,2
	Resina alquídica de ácido isoftá- lico-aceite de menhadén	11,6
25	Aceite de menhadén soplado	3,9
	Secante de naftenato de cobalto	1,1
	Secante de naftenato de manganeso	0,4
	Copolímero de metacrilato de tri-n-butilestaño reticulado	0,1
30	Espíritus minerales	24,7

1 enfriado por agua, termómetro, y agitador accionado mecá-
nicamente, se cargaron 158 g de metacrilato de tributiles-
taño, 49 g de metacrilato de metilo, 1,0 g de dimetacri-
5 lato de 1,3-butanodiol, 0,2 litros de heptano y 0,9 g de
peróxido de benzofilo (equivalente a 0,4%, basado en el
peso total de los monómeros). El contenido del reactor se
calentó a 80°C durante 18 horas, para obtener una conver-
sión del 95% a polímero.

10 Para fines de comparación, se preparó un segundo
polímero usando el método anterior, con 158 g de metacri-
lato de tri-n-butilestano, 49 g de metacrilato de metilo y
0,9 g de peróxido de benzofilo. No se empleó agente de reti-
culación. Las películas preparadas usando este polímero
15 eran relativamente blandas, y fácilmente rayables. Las
películas preparadas usando el polímero reticulado eran
considerablemente más duras, y resistentes al rayado.

La actividad biológica de los polímeros que
contienen triorganoestano es resultado de la hidrólisis
de los restos de triorganoestano al óxido o hidróxido
20 correspondiente, que se cree que es la especie activa. La
velocidad a que tiene lugar esta hidrólisis determinará,
por tanto, la concentración de especie activa en cualquier
momento dado, así como la duración de la actividad bioló-
gica, dado que una vez formada la especie activa puede ser
25 eliminada fácilmente del sustrato. Esto es particularmente
cierto cuando el sustrato está sumergido en un medio acuoso,
lo que sucede si los polímeros están incorporados en reve-
stimientos contra el ensuciamiento. Por tanto, sería desea-
ble poder controlar la velocidad de hidrólisis controlando
30 la estructura del polímero. Los presentes polímeros consi-

1 guen esta meta por selección juiciosa de la concentración de agente de reticulación y del medio líquido de polimerización apropiado.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra el uso de un polímero biológicamente activo preferido como agente contra el ensuciamiento. Unos discos de fibra de vidrio con radio de 64 mm fueron revestidos con películas preparadas usando una solución al 40% en peso, en heptano, de los polímeros reticulados y no reticulados descritos en el Ejemplo 1. Los dos
10 discos de ensayo, junto con un cierto número de discos sin tratar, se sumergieron por debajo del nivel de marea en el océano, en Key Biscayne, Florida. Los discos se sumergieron de manera que se ensayase tanto la resistencia
15 al ensuciamiento por plantas como por animales. Tras cuatro semanas de inmersión, los discos sin tratar estaban completamente ensuciados. Ambos discos tratados estaban libres de organismos de ensuciamiento. El disco revestido de polímero no reticulado estaba libre de ensuciamiento en una distancia de 2,5 cm más allá de la circunferencia del área de ensayo. El disco revestido de polímero reticulado solo estaba libre de ensuciamiento dentro del área de ensayo. Estos resultados muestran que el polímero reticulado se hinchó menos que el polímero no reticulado, teniendo como
20 resultado una velocidad menor de desprendimiento por hidrólisis de la especie de organoestaño activa.

Ejemplo 3

30 Este ejemplo compara la actividad biológica de polímeros reticulados y no reticulados contra bacterias y hongos. En estos ensayos, un medio de agar nutritivo fué

1 fundido e inoculado con el organismo deseado. El agar
sembrado se puso luego en una placa petri, y se cortó un
5 pozo de 6 mm del centro del agar. El material a ensayar
se puso en el pozo. Las placas se refrigeraron luego a 5°C
durante 24 horas, tras lo cual se incubaron a 37°C durante
24 horas, para ensayos contra bacterias, o a 30°C durante
5 días para ensayos contra hongos.

Después del periodo de incubación, las placas
se examinaron y las clasificaciones de la actividad de
10 los materiales de ensayo se determinaron midiendo, desde
el borde del pozo, la distancia que permanece libre de
crecimiento del organismo de ensayo. La distancia, en
milímetros, de la zona de inhibición completa es una indi-
cación de la actividad del material de ensayo.

15 La Tabla 1 resume los materiales de ensayo, or-
ganismos de ensayo, y actividad, de los polímeros reticu-
lados y no reticulados.

Tabla 1

Material de ensayo	Bacterias		Hongos	
	<u>Staphyloco- ccus aureus</u>	<u>Pseudomonas aeruginosa</u>	<u>Aspergi- llus niger</u>	<u>Penicillium funiculosum</u>
Polímero no reticulado (control)	10	4	7	7
25 Polímero reticulado	6	3	5	5

Los datos demuestran que los polímeros biológica-
mente activos son fungicidas y bactericidas satisfactorios.
30 La película más resistente formada por el polímero reticu-

1

lado tenía una zona de inhibición menor que el polímero no reticulado, lo que es indicación de una velocidad de hidrólisis más lenta para el resto de triorganoestaño.

5

10

15

20

25

30



1

REIVINDICACIONES

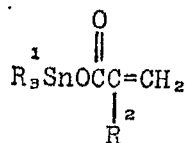
5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

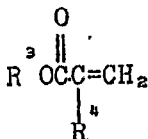
1ª.- Un procedimiento para preparar un copolímero biológicamente activo, caracterizado por hacer reaccionar en presencia de un iniciador de polimerización al menos un compuesto de triorganoestaño solubilizado, de fórmula general:

15



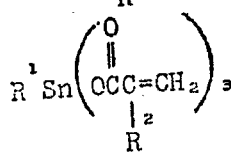
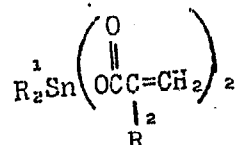
con al menos un monómero copolimerizable solubilizado, de fórmula general:

20



y de 0,01 a 10%, basado en el peso total de monómero, de un agente de reticulación elegido del grupo que consta de divinilbenceno, compuestos de fórmulas:

25



30
040778

1 ésteres de ácido acrílico o metacrílico con alcoholes y
fenoles polivalentes, donde dichos ésteres contienen de
2 a 4 restos de dicho ácido, y donde cada R^1 se elige in-
dividualmente del grupo que consta de radicales alcoholo
5 que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, radicales ci-
cloalcoholo y arilo, R^2 y R^4 se eligen individualmente de
hidrógeno y radicales metilo, y R^3 representa un radical
alcoholo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono, un ra-
dical ciclohexilo o fenilo.

10 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el disolvente de los monómeros consiste
esencialmente en al menos un hidrocarburo alifático o ci-
cloalifático líquido que contiene de 5 a 16 átomos de car-
bono.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª,
caracterizado porque dicho disolvente consiste esencialmen-
te en al menos un hidrocarburo alifático que contiene de 7
a 14 átomos de carbono.

20 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
caracterizado porque dicho disolvente contiene de 50 a 100%
en volumen de dicho hidrocarburo alifático, siendo cualquier
porción restante de dicho disolvente un hidrocarburo aromá-
tico líquido.

25 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,
caracterizado porque dicho hidrocarburo alifático es hep-
tano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos que contienen
heptano como constituyente principal, y dicho hidrocarburo
aromático líquido es xileno.

30 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque dicho compuesto de triorganoestaño cons

1 tituye de 10 a 90% en moles de los monómeros totales.

7^a.- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque dicho compuesto de triorganoestaño constituye de 30 a 70% en moles de los monómeros totales.

5 8^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la concentración de monómeros es de 1,5 a 5 moles por litro de mezcla de reacción.

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque dicha concentración es mayor que 2
10 moles por litro.

10^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 70 a 85°C.

11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la concentración de iniciador de polimerización es de 0,001 a 0,01% en moles, basado en los monómeros totales.

12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque dicho agente de reticulación es un éster de ácido acrílico o metacrílico y un alcohol difuncio-
20 nal.

13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 12^a, caracterizado porque dicho alcohol difuncional es 1,3-butanodiol.

25 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la concentración de dicho agente de reticulación es de 0,1 a 5%, basado en el peso total de monómero.

30 15^a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO BIOLÓGICAMENTE ACTIVO".

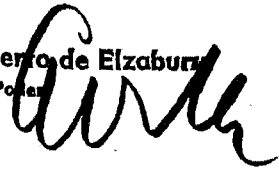
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 07. JUL. 1978

P.A.

Alberto de Elzabun
Por Poder



5

10

15

20

25

30

040778

VAL