

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	12	FECHA DE PRESENTACION	
	13	466.452	
	14	23-1-78	

20 DIC 1978

PATENTE DE INVENCION

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

01 466.452 790116 C 08 F 22/056

50	51	52	53
PRIORIDADES:	NUMERO	FECHA	PAIS
	780.483	23-3-77	EE.UU.

54	55	56
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08 L	

57
TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COPOLIMERO".

58	(241629 UNIS 5946)
SOLICITANTE (S)	
PFISER INC.	

59
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
235 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de America.

60
INVENTOR (ES)
Stephen Robert Kurowsky

61
TITULAR (ES)

62	(P.- (S.051)
REPRESENTANTE	
DR. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

BAD ORIGINAL

5

10

15

20

25

La escasez aguda del agua potable en algunas regiones del mundo es un problema para el cual se considera el agua del mar como una solución. Sin embargo, su conversión en agua dulce por medio de varios procedimientos de desalinación se ve afectada por un problema tecnológico que deriva de la naturaleza de las sales inorgánicas contenidas en el agua de mar. Dichas sales son poco solubles en agua, y sus precipitados pueden entorpecer el mecanismo o la manera en que se lleve a cabo el procedimiento de salinación que se aplique en particular. Ejemplos de dichos efectos se observan en el bloqueo de las membranas semipermeables de un procedimiento osmótico, y en la reducción de la transferencia térmica de un procedimiento de destilación, lo cual hace que disminuya la eficiencia de la desalinación y, por último, ocasiona tal deterioro funcional que el procedimiento de desalinación tiene que suspenderse, y el aparato limpiarse o reponerse.

Dichos precipitados salinos se conocen común-

mente como costras, y la investigación para controlarlas se ha basado en el uso de agentes químicos, de polímeros por lo general, para controlar el depósito de costras, aunque algunos agentes han incluido agentes tensoactivos.

5 Un rasgo común de la mayoría de los agentes de control reside en que es muy pequeña la proporción, entre el agente y la sal inorgánica, necesaria para contener y retardar la precipitación. Así pues, se deduce que el efecto del control es producido porque en el sitio de
10 crecimiento del cristal se forma un complejo que rechaza a los núcleos entrantes, y no por la quelación de los cationes inorgánicos de la sal.

Los polímeros más comunes, seleccionados para usarse como agentes de control de la costra son el ácido
15 ácido polimetacrílico, el ácido poliacrílico y el ácido polimaleico, así como sus copolímeros con monómeros, como la acrilamida y el acetato de vinilo. Algunos de los polímeros controladores de la costra, que se han producido más recientemente, son los siguientes: Anhidrido Polimaleico Hidrolizado (patente estadounidense
20 3.810,832); Copolímero de Anhidrido Maleico y Acetato de Vinilo (patente estadounidense 3.715,307); Copolímero Hidrolizado de Anhidrido Maleico y Monómero Monoetilénicamente Insaturado, o sus Mezclas (patente británica
25 1.414,918); Copolímeros y Terpolímeros de Anhidrido

Maleico (solicitud de patente holandesa O.I.N. 7506874);
Polímeros de Acido Acrílico (patente estadounidense
3.514,376); Polímero de Acido Metacrílico (patente esta-
dunidense 3.444,054); Copolímeros de Acido Maleico (pa-
5 tente estadounidense 3.617,577); Copolímeros de Estireno
y Anhídrido Maleico (patente estadounidense 3.289,734) y
Acido Poliacrílico (patente estadounidense 3.293,152).

Una comparación entre la naturaleza del polí-
mero y la actividad controladora de la costra, como se
10 describe en la técnica anterior mencionada, sugiere que
el hecho de disminuir la proporción molar de la mitad
anhídrido maleico con respecto a otras mitades monomé-
ricas contenidas en los copolímeros o terpolímeros así com-
puestos, hace que se reduzcan tanto la densidad de la
15 carga como la actividad para controlar la costra. Por
ejemplo, los datos sobre el control de la costra, que se
registran en cuanto a los polímeros en la patente britá-
nica 1.414,918, revelan la acción contra la precipita-
ción del carbonato de calcio disminuye cuando se avanza
20 a través del conjunto de actividades que se asocian al
polímero de anhídrido homomaleico, pasando por el copo-
límico de anhídrido maleico y acrilamida, hasta llegar
al terpolímico de anhídrido maleico, acetato de vinilo y
acrilato de etilo. La misma tendencia se hace evidente
25 a partir de una correlación de las actividades controla-

doras de la costra que muestran los polímeros a que se refiere la solicitud holandesa 7506874. Cuando disminuye la proporción entre la porción de anhídrido maleico y otra porción monomérica del polímero experimental que se forma conforme a dicha solicitud, se reduce la acción contra la precipitación del carbonato de calcio. Por tanto, la bibliografía demuestra que el uso de monómeros de ácido no carboxílico, junto con un monómero de anhídrido maleico, para formar un polímero o una composición mixta, origina una reducción en la actividad de dicho polímero para controlar la costra, con respecto al anhídrido polimaleico hidrolizado.

Al igual que con la mayoría de los polímeros, el método que se emplea para preparar el polímero de control de la costra influye en su naturaleza y en su actividad, independientemente de las proporciones respectivas de los monómeros que se utilicen. En las patentes estadounidenses 3.755,264 y 3.359,246 se describen métodos generales para preparar polímeros para el control de la costra, además de los métodos que se contienen en las patentes que describen su uso, antes citadas. Si bien dicha técnica anterior proporciona abundantes informes sobre la manera de preparar los polímeros de anhídrido maleico y/o de ácido acrílico, en la práctica, estos métodos de preparación redundan, a menudo, en

5 velocidades de polimerización incontrolables, o sea, el efecto Tromsdorff, gelificando y espesando los polímeros durante la polimerización; en una incapacidad para controlar la magnitud y la escala del peso molecular del polímero; en tiempos de polimerización prolongados e irrazonables y en la naturaleza insegura de la reacción.

10 Al considerar los métodos de preparación y las sugerencias de actividad de la técnica anterior, sorprende descubrir que una acción recíproca entre la composición del monómero, la temperatura y el disolvente de la reacción, de acuerdo con el presente invento, permita preparar un novedoso terpolímero granular de anhídrido maleico, que tiene una escala controlada de peso molecular y de poco contenido en anhídrido maleico y que, no obstante, posee una actividad de control de la costra que se aproxima a la del anhídrido polimaleico hidrolizado. El novedoso procedimiento puede emplearse también para preparar útiles copolímeros de anhídrido maleico que son granulares y que se elaboran con facilidad.

20 Según el presente invento, se proporciona un terpolímero, su forma hidrolizada, y las sales alcalino-metálicas, de amina y de amonio de la forma hidrolizada, que contienen: a) de 30 a 55 por ciento de moles de anhídrido maleico; b) de 30 a 65 por ciento de moles de acrilamida o metacrilamida y c) de 5 a 15 por ciento

25

de moles de un tercer monómero seleccionado de entre estireno, alfa-metil estireno, acrilatos de alquilo y metacrilato de alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, y 1-alceno que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

Asimismo, de acuerdo con el invento, se suministra un copolímero que contiene: a) de 30 a 70 por ciento de moles de anhídrido maleico y b) de 30 a 70 por ciento de moles de acrilamida o metacrilamida. El terpolímero o copolímero se caracteriza por tener una viscosidad relativa que varía entre 1.02 y 1.10 en sulfoxido de dimetilo, a una concentración de 0.5 gramo por decilitro; por una solubilidad menor de 0.10 g. por g. de la solución (agua) a temperatura ambiente y, de preferencia, por estar esencialmente desprovisto de monómero sin reaccionar.

Los terpolímeros del presente invento tienen una solubilidad inferior a 0.06 g. por g. de la solución (agua).

Se prefiere una composición de terpolímero en la cual el tercer monómero sea el estireno, en virtud del equilibrio favorable entre la actividad de control de la costra y la hidrofobicidad de su forma hidrolizada. Una proporción monomérica preferida de este terpolímero es la de 30 a 50 por ciento de moles de anhídrido

maleico, de 40 a 55 por ciento de moles de acrilamida y de 5 a 15 por ciento de moles de estireno. En particular, se prefiere una proporción monomérica de 41 a 45 por ciento de moles de anhídrido maleico, de 45 a 49 por ciento de moles de acrilamida y de 9 a 13 por ciento de moles de estireno. Una composición copolimérica preferida consiste en un copolímero que contiene de 45 a 55 por ciento de moles de anhídrido maleico y de 45 a 55 por ciento de moles de acrilamida.

Además, el presente invento incluye un método para evitar la formación de costras, cuando el calentamiento o la desalinación de un agua que contiene costras forma impurezas, siendo dicha agua agua de mar, agua de caldera, agua con taciones de calcio y de magnesio y otras formas similarmente impuras de agua. El método consiste en mezclar con esa agua la forma hidrolizada de un terpolímero, o una sal alcalinometálica, de amina o de amonio de éste; conteniendo el terpolímero: a) de 30 a 55 por ciento de moles de anhídrido maleico; b) de 30 a 65 por ciento de moles de acrilamida o metacrilamida y c) de 5 a 15 por ciento de moles de un tercer monómero como los que se describen con anterioridad, para producir una concentración mínima de 2 partes por millón de la forma hidrolizada o salina del terpolímero en agua, caracterizándose el terpolímero por lo que se indica

previamente. Un método preferido de tratamiento emplea un terpolímero cuyo tercer monómero es el estireno. Un método más preferible de tratamiento emplea un terpolímero que contiene, esencialmente, de 41 a 46 por ciento de moles de anhídrido maleico, de 45 a 49 por ciento de moles de acrilamida y de 9 a 13 por ciento de moles de estireno.

Otra característica del presente invento estriba en el procedimiento que se usa para preparar los terpolímeros y copolímeros antes descritos. Dicho procedimiento permite aislar el polímero como un precipitado granular en lugar de una goma, una resina o un aceite, y hace que el polímero resultante sea insoluble en agua a la temperatura ambiente. Se cree que esta insolubilidad resulta de un reacomodo de la estructura química del polímero; pero, sin rebatir ese punto de vista, la insolubilidad se relaciona definitivamente con la acción recíproca que se establece entre el calor y el disolvente en el proceso de la reacción. Muy probablemente, el proceso funciona de manera de formar un número considerable de mitades imida a lo largo de la estructura fundamental del polímero, al recombinar la mitad anhídrido de los fragmentos de anhídrido maleico con la mitad amida de los fragmentos de acrilamida. A su vez, las mitades imida teóricas ocasionan la insolubilidad que

se ha observado. La insolubilidad adicional en la serie de terpolímeros es producida por la hidrofobicidad del terder monómero.

5 Para obtener la insolubilidad conveniente en agua, a temperatura ambiente, así como la formación del precipitado granular, es necesario aplicar temperaturas de reacción mínimas de 120°C. y un disolvente de transferencia de la cadena, o una mezcla de disolventes, que muestre una propensión hacia la separación del radical libre, que tenga una polaridad superior a la del tolueno, que participe de la reacción de polimerización en cadena, y que no permita la dilatación o aglomeración del polímero que se forme en partículas.

10

15 La insolubilidad del polímero en agua puede aprovecharse en la purificación. La operación de mezclar el polímero crudo de la reacción en agua fría hace que se disuelvan los monómeros solubles en agua, dejando al polímero materialmente exento de monómero sin reaccionar. De esta manera se evita la contaminación potencial del procedimiento de desalinación por el monómero residual.

20

25 Los compuestos del presente invento poseen características inesperadas que, según se considera, derivan de la presencia de un número considerable de mitades imida a lo largo de la estructura fundamental

del polímero, y del efecto hidrofóbico de la mitad consistente en el tercer monómero. Esencialmente, la suposición reside en que los grupos amida, que se encuentran a lo largo de la cadena del polímero como anillos de cinco y seis miembros, y a través de las cadenas del polímero como puentes, se originan, mediante el procedimiento del presente invento, por una recombinación de las mitades anhídrido y amida del polímero, durante la formación de éste.

La opalescencia insolubilidad en agua, a temperatura ambiente, que muestran los terpolímeros del presente invento, puede producirse en los copolímeros de anhídrido maleico y acrilamida del presente invento, así como empleando el procedimiento de éste. La observación de dicho efecto en los copolímeros apoya la idea de que la insolubilidad en cualquier tipo de polímero del presente invento es ocasionada, principalmente, por la presencia de la mitad amida, y que el evidente efecto hidrofóbico del tercer monómero del terpolímero es suplementario.

Los parámetros de la reacción, necesarios para obtener la transformación conveniente durante la polimerización, especialmente en cantidades molares grandes y semejantes de los monómeros anhídrido y acrilamida, la temperatura, el disolvente y, en cuanto al terpolímero, la manera de preparar el tercer monómero. Estos pará-

métros son decisivos para lograr un resultado satisfactorio, y deparan las condiciones necesarias para obtener la novedosa insolubilidad.

5 La temperatura que se requiere para el procedimiento de la reacción es de 120°C , cuando menos, y puede alcanzarse aplicando presión si se emplean disolventes que hiervan a menores temperaturas a presión atmosférica. El límite superior de la escala depende del grado en que se controle la velocidad de la reacción, y de la temperatura de reflujo del disolvente, o de la mezcla de disolventes, siempre que el disolvente que se emplee, o su mezcla, hierva a una temperatura mayor de 120°C . La temperatura preferida es la del disolvente que refluye y, por lo general, está comprendida entre 125° y 150°C .

10 El parámetro tiempo de la reacción varía de acuerdo con los materiales de partida que se utilicen en particular. El curso usual de la polimerización puede seguirse observando la precipitación del polímero en forma de gránulos desmenuzados en partículas finas, y la polimerización se consuma materialmente al cesar la precipitación. Por lo general, el período de tiempo total oscila entre 1 y 10 horas, y el lapso más frecuente que se ha observado es de alrededor de 2 horas.

15 Los disolventes de la reacción que se usan en el procedimiento del presente invento son reactivos; en

5 otros términos, participan de las etapas de la polimerización que consisten en la propagación y la terminación de la cadena. Incluyen bencenos substituidos con alquilo, v.gr . tolueno, xileno, mesitileno, etil benceno y propil benceno, y cetonas alifáticas y cetonas de cicloalquilo, por ejemplo: metil etil cetona, acetona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, dibutilcetona, dipropilcetona y otros disolventes semejantes orgánicos, líquidos, aromáticos y cetónicos. El procedimiento emplea una mezcla del disolvente aromático con el disolvente basado en cetona, en proporciones de 15 a 85 por ciento por peso del disolvente de cetona por 15 a 85 por ciento por peso del disolvente aromático. Las proporciones respectivas que se seleccionen en un caso determinado dependen de la naturaleza del polímero que se forme en particular; aunque, en general, estas proporciones aseguran que el polímero no se aglomera ni se dilata durante su formación.

20 Una mezcla disolvente preferida para la transferencia de la cadena es una mezcla que contiene cantidades materialmente iguales de xileno y de metil isobutil cetona.

25 Cualquier iniciador de radical libre capaz de la iniciación de un radical libre puede usarse en el procedimiento. Los iniciadores característicos incluyen:

peróxido de di-butilo terciario, peróxido de azobis-
isobutironitrilo, peróxido de dicumilo y peróxido de
dilauroflo. Aunque la proporción en peso entre el ini-
ciador y el monómero varía según los monómeros que se
5 utilicen en particular, la escala común es la de a 20
por ciento por peso, basada en los monómeros totales.

Conforme a estos parámetros de la reacción,
un terpolímero del presente invento se forma poniendo
primero en contacto de 30 a 55 por ciento de moles de
10 anhídrido maleico con una proporción de 30 a 65 por
ciento de moles de acrilamida o metacrilamida, en el
disolvente apropiado de la reacción. La mezcla se ca-
lienta a la temperatura adecuada, y tanto el iniciador
del radical libre, como una cantidad que varía de 5 a
15 15 por ciento de moles del tercer monómero, antes des-
crito, se disuelven en el disolvente de la reacción y
luego se incorporan a la mezcla de reacción, de prefe-
rencia a una velocidad suficiente para consumir la incor-
poración en un período de tiempo comprendido entre 15 y
20 180 minutos. El período de tiempo usual para la incorpo-
ración es de 30 a 60 minutos.

Para formar un copolímero del presente invento,
de 30 a 70 por ciento de moles de anhídrido maleico se
pone en contacto con 30 a 70 por ciento de moles de
25 acrilamida o de metacrilamida, de la misma manera que se

describe en cuanto a los terpolímero, excepto que se omite el tercer monómero.

De preferencia, la reacción se desarrolla en una atmósfera inerte, nitrógeno, por ejemplo.

5 La agitación de la mezcla de reacción se mantiene en todo el curso de ésta, agitando o rociando.

El aislamiento del polímero puede lograrse por cualquiera de las técnicas normales disponibles y conocidas en el ramo. El método usual consiste en concentrar el medio de reacción por evaporación, filtración
10 y por la mezcla subsecuente de los sólidos filtrados con agua fría, para disolver el monómero que no ha reaccionado, lo cual produce un polímero materialmente desprovisto de monómero sin reaccionar. Otros métodos incluyen el lavado del material de reacción filtrado con disolventes orgánicos, v.gr.: éter, tetrahidrofurano, cloroformo, tetracloruro de carbono y con disolventes orgánicos semejantes, no hidroxílicos y no polares.

15 En seguida, el polímero se prepara para controlar costras mediante una hidrólisis en agua de reflujo. El procedimiento para convertir el polímero insoluble en un polímero hidrolizado soluble requiere, por lo general, de seis a diez horas. Alternativamente, el polímero puede hidrolizarse agitándolo con hidróxido de sodio acuoso 0.1 a 4 molar, a temperaturas comprendidas
20
25

entre 25 y 100°C.

Las sales alcalinometálicas y de amonio del terpolímero hidrolizado pueden formarse si la base alcalinometálica, el amoniaco o la amina orgánica se incorpora a la solución acuosa del terpolímero hidrolizado, o si se emplea la base directamente para hidrolizar al terpolímero no hidrolizado. La evaporación subsecuente del agua facilita el aislamiento de la sal conveniente del terpolímero, o puede usarse directamente en una solución acuosa, sin aislamiento. Las bases alcalinometálicas comunes incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. Las bases de amonio y las aminas comunes incluyen hidróxido de amonio, amoniaco, aminas de mono-, di- y trialquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, piridina, morfolina y lutidina.

Los terpolímeros hidrolizados del invento, y las sales correspondientes, pueden usarse para prevenir la formación de costras al calentar o desalinar un agua que contenga impurezas formadoras de costras, como las que se encuentran en el agua de mar, en el agua de caldera, en el agua que tiene iones de calcio y de magnesio y en otras formas similarmente impuras de agua. El terpolímero sólido hidrolizado, o sus sales, puede introducirse directamente en el agua que contiene impurezas

formadoras de costras, de manera de producir una concentración mínima de 2 partes por millón en el agua. Alternativamente, el terpolímero hidrolizado, o sus sales, puede introducirse en el agua que contiene impurezas formadoras de costras mediante el uso de una solución acuosa concentrada, para formar una concentración mínima de 2 partes por millón en el agua. Como lo comprenderán los familiarizados con la técnica, este tratamiento puede llevarse a cabo de cualquier manera compatible con los procedimientos que se empleen para tratar el agua. Por tanto, si se efectúa una operación de desalinación por tandas, el agente para controlar la costra se introduce por tandas. En cambio, si se lleva a cabo una operación de desalinación continua, el agente controlador de costras puede incorporarse continuamente a la tubería del agua de recirculación que contiene impurezas formadoras de costras, o puede incorporarse a la fuente que sirve como tanque de retención para la desalinación continua. De igual manera se logra el control de las costras en aplicaciones de calderas. Como resultará evidente para los expertos en la técnica, la operación impone parar de vez en cuando para remover las impurezas concentradas y que se encuentran suspendidas en la olla o caldera por la acción del agente. Sin embargo, la operación de limpieza consiste, por lo general, en una sencilla evacuación

5

10

15

20

25

o lavado de la olla o caldera, más que en la difícil
limpieza necesaria para eliminar el depósito de costras.

La insolubilidad característica en agua, a
temperatura ambiente, de los terpolímeros y copolímeros
del presente invento, se muestra en la Tabla I. Se de-
terminó agitando una mezcla del 25 por ciento por peso
del polímero en agua destilada, a temperatura ambiente y
durante 3 horas, a lo cual siguió la remoción de la fase
líquida. En seguida, el polímero disuelto se recuperó de
la fase líquida secando por congelación la solución, y
tanto este material como el polímero insoluble se seca-
ron en un horno a 25°, en pentóxido de fósforo, a un va-
cío de 0.1 mm, durante dos días aproximadamente. Los pe-
sos de los polímeros, disuelto e insoluble, se compara-
ron en cuanto al equilibrio con contrapeso, y se registra-
ron como comportamiento de solubilidad en gramos de polí-
mero disuelto por gramo de solución, para dicha composi-
ción particular. El polímero del método A, seleccionado
para la comparación, se preparó de acuerdo con el método
general aportado por la patente británica 1.414,918.

Para demostrar que la insolubilidad no guarda
relación con el tiempo, el terpolímero listado en la
Tabla I se agitó dos días de la manera y en las proporcio-
nes antes descritas. Después de dos días de agitar a la
temperatura ambiente, el polímero se aisló del modo que

que se indica previamente, y mostró una solubilidad de 0.0408 g. por g. de la solución.

Una comparación (Tabla I) del comportamiento de solubilidad de los polímeros del presente invento con el del polímero del Método A muestra las características de solubilidad, espectacularmente diferentes, de los polímeros del presente invento. La explicación en cuanto a la falta de insolubilidad en agua del polímero del Método A es evidente al establecer una comparación entre el procedimiento para elaborar dicho polímero y el procedimiento del presente invento (compárese el Método A con el Ejemplo 8). La temperatura de la polimerización es más alta en el método de este invento (cuando es de 120°C, en comparación con la escala de 70° a 90° del Método A), y se emplea una mezcla de disolventes aromáticos y cetónicos. El resultado estriba en que el procedimiento del presente invento depara las condiciones necesarias para producir la novedosa insolubilidad en agua a temperatura ambiente, la cual, según se sabe, se asocia a la producción de mitades imida en los polímeros y en los terpolímeros.

TABLA I

Insolubilidad del Polímero

Composición del Polímero (porcentaje molar basado en el análisis)	Ejemplo No.	Comportamiento de Solubilidad (g. del polímero disueltos por g. de la solu- ción).
5 49 anhídrido maleico	8	0.058
51 acrilamida		
29 anhídrido maleico	10	0.080
71 acrilamida		
10 46 anhídrido maleico	9	0.073
54 metacrilamida		
43 anhídrido maleico		
46 acrilamida	1	0.050
11 estireno		
15 58.4 anhídrido maleico	método A	polímero completa-
41.7 acrilamida		mente disuelto

(Las solubilidades de los polímeros de los Ejemplos 2 a 7 fueron inferiores a 0.050 g. por g. de la solución).

20 La actividad inhibidora de costras de los ter-
polímeros hidrolizados del presente invento se determinó
midiendo la cantidad del precipitado que se formó al
calentar, a presión, una solución normal de agua de mar
25 sintética que contenía el terpolímero incorporado inhi-
bidor de las costras. El procedimiento y los resultados

se presentan en el Ejemplo 11, y se comparan con dos tipos de controles, uno de los cuales no utilizó ningún agente, y el otro empleó ácido polimaleico (que se formó de acuerdo con los métodos que se describen en la patente británica 1.414,918). Estos resultados demuestran que aunque la densidad de la carga de los presentes terpolímeros hidrolizados se ha reducido con respecto a la del ácido polimaleico, y que su hidrofobicidad ha aumentado, los terpolímeros hidrolizados del presente invento muestran una considerable actividad inhibidora de las costras, que es aproximadamente igual a la del ácido polimaleico. Se pretende que los terpolímeros hidrolizados del presente invento operan a través de un mecanismo de umbral de control de las costras, por el cual, la unión del terpolímero hidrolizado al sitio de crecimiento de los núcleos de los cristales inhibe un crecimiento cristallino ulterior en dicho sitio, y que la hidrofobicidad del tercer monómero contenido en el terpolímero unido rechaza a la cámara de agua polar entrante que contiene a los iones inorgánicos solubilizados.

Los siguientes ejemplos 1 a 11 son meramente ilustrativos del invento y de manera alguna deben interpretarse como limitativos del alcance de las cláusulas. (El Ejemplo A es un ejemplo comparativo).

Todas las temperaturas se expresan en grados

centígrados, y si no se especifican se refieren a la temperatura ambiente.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro de rejilla Perkin-Elmer IR-21, y se listan en micras.

Las medidas de la viscosidad, que se emplearon para calcular el peso molecular de los polímeros, se efectuaron de la manera normal con un Viscómetro Ubbelohde, utilizando una solución de 0.5 gramo del polímero en 100 mililitros de sulfóxido de dimetilo, a $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$. La viscosidad medida fue la viscosidad relativa (ν) que se define como $\nu = t/t_0$, en donde t es igual al tiempo de circulación, en segundos, de la solución polimérica, y t_0 es igual al tiempo de circulación, en segundos, del disolvente.

METODO A

Copolímero (A) de Anhídrido Maleico y Acrilamida, elaborado de acuerdo con el método de la patente británica No. 1,914,918.

Una solución de 46.5 g (0.474 moles, 71.4% de moles) de anhídrido maleico, 13.5 g (0.190 moles, 28.6% de moles) de acrilamida y 143.0 g de tolueno, se agitó y calentó en una atmósfera de nitrógeno, hasta que se alcanzó una temperatura de 70° . A la solución se le incorporó luego una solución de 12.0 g (20% por peso) de

peróxido de benzofilo en 70.0 g de tolueno, en un lapso de cinco minutos. En seguida, la solución refluyó a una temperatura de 110°C. a 113° durante 6 horas. Después de enfriar, la solución de tolueno se decantó del material resinoso, el cual se purificó triturándolo con benceno. Se obtuvo un rendimiento del 63% del copolímero A, que tenía una viscosidad relativa de 1.04.

La composición del copolímero A se determinó mediante un análisis con CHN:

58.4% de moles de anhídrido maleico

41.7% de moles de acrilamida.

EJEMPLO 1

Terpolímero (1) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y Estireno

En un matraz de fondo redondo, de cuatro cuellos y 2000 ml de capacidad, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico, se introdujeron 150.0 gm (1.53 moles, 45% de moles) de anhídrido maleico, 108.8 gm (1.53 moles, 45% de moles) de acrilamida, 235.0 gm de metil isobutil cetona y 235.0 gm de xileno. El sistema seació con nitrógeno y, en seguida, el matraz bajó a un baño de aceite que se mantuvo a 150°C y, a medida que se calentaba la mezcla de reacción, se formó una solución. Al llegar a un reflujo moderado, a una

temperatura de la mezcla de reacción de 126° a 130°, la solución del iniciador de radical libre, que contiene 14.71 gm de peróxido de di-butilo terciario, 16.0 gm de metil isobutil cetona y 16.0 gm de xileno, se incorporó en forma continua a una velocidad suficiente para consumir la incorporación en 30 minutos. Simultáneamente, una solución del tercer monómero, que contenía 35.4 gm (0.340 moles, 10% de moles) de estireno, 29.0 gm de metil isobutil cetona y 29.0 gm de xileno, se incorporó continuamente a una velocidad suficiente para completar la incorporación en 60 minutos. Durante y después de la incorporación del tercer monómero, el polímero precipitó como una mezcla de reacción flúida. Después de que se consumió materialmente la polimerización, o sea en 2 horas, la mezcla de polimerización se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y el precipitado se lavó con éter dietílico y se secó en un horno al vacío, a 80°C. durante 17 horas. Alternativamente, el precipitado puede lavarse con agua y secarse en un horno al vacío. El terpolímero pulverulento, flúido, de color castaño 1 que resultó se obtuvo con un rendimiento del 87.6%, y mostró una viscosidad relativa de 1.04.

La composición del terpolímero 1 se determinó mediante un análisis con CHN:

43% molar de anhídrido maleico

46% molar de acrilamida

11% molar de estireno.

RI (en KBr): 2.94, 3.02, 5.42, 5.64, 5.80,
5.86, 6.05, 6.22 y 8.40.

Los otros terpolímeros del presente invento pueden prepararse conforme al procedimiento del Ejemplo 1, empleando los monómeros apropiados, en la proporción adecuada, en substitución de los que se mencionan en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 2

Terpolímero (2) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y Estireno

El terpolímero 2 se preparó según el procedimiento del Ejemplo 1, empleando las mismas proporciones de porcentajes molares de los monómeros, pero empleando la proporción de disolventes que consistió en 75% por peso de metil isobutil cetona y 25% por peso de xileno en lugar de la proporción que se cita en el Ejemplo 1. Se obtuvo un rendimiento del 87.5% del terpolímero pulverulento flúido 2, que tenía una viscosidad relativa de 1.04.

La composición del terpolímero 2 se determinó por medio de un análisis con CHN:

43% molar de anhídrido maleico

47% molar de acrilamida

10% molar de estireno

El espectro IR (en KBr) fue idéntico al del
terpolímero 1.

EJEMPLO 3

Terpolímero (3) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y Estireno

El terpolímero 3 se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando las proporciones monoméricas de 55% molar de anhídrido maleico, 35% molar de acrilamida y 10 por ciento molar de estireno, en sustitución de las proporciones que se mencionan en el Ejemplo 1. Se obtuvo un rendimiento del 88.1% del terpolímero granular fúido 3, que mostró una viscosidad relativa de 1.04.

La composición del terpolímero 3 se determinó mediante un análisis con CHN:

50.98% molar de anhídrido maleico

35.5 % molar de acrilamida

13.4% molar de estireno.

El espectro de RI (en KBr) resultó idéntico al del terpolímero 1.

EJEMPLO 4

Terpolímero (4) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y Estireno

5 El terpolímero 4 se preparó conforme al procedimiento del Ejemplo 1, empleando la misma proporción de los monómeros, pero empleando el peróxido de dicumilo en substitución del peróxido de di-butilo terciario, en una base equimolar. Se obtuvo un rendimiento del 88.2% del
10 terpolímero granular 4, que tenía una viscosidad relativa de 1.03 g.

La composición del terpolímero 4 se determinó por un análisis con CHN:

44.5% molar de anhídrido maleico

15 44.6% molar de acrilamida

10.9% molar de estireno.

El espectro de RI (en KBr) resultó idéntico al del terpolímero 1.

EJEMPLO 5

Terpolímero (5) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y 1-Octeno

20 En un matraz se introdujeron 183.4 gm (1.871 moles, 55% molar) de anhídrido maleico, 72.5 gm (1.021 moles, 30% molar) de acrilamida, 215.0 gm de metil iso-
25 butil cetona y 215.0 gm de xileno. El sistema se roció

5 con nitrógeno durante 1.5 horas y, en seguida, bajó a un baño de aceite que se mantuvo a 150°C. Al llegar a un reflujo moderado, a una temperatura de mezcla de reacción de 126° a 130°, una solución consistente en 31.3 gm de peróxido de dicumilo, 36.0 gm de metil isobutil cetona y 36.0 gm de xileno, se incorporó a gotas en un lapso de 1 hora. Simultáneamente, una solución que contenía 57.3 gm (0.510 mol, 15% molar) 1-octeno, 47.0 gm de metil isobutil cetona y 47.0 gm de xileno, se agregó a gotas en un período de 0.5 hora. Después de consumarse materialmente la polimerización, o sea, después de 4.0 horas, la reacción se enfrió. El terpolímero desmenuzado en partículas se filtró, se lavó con un exceso de éter dietílico y se secó en un horno al vacío a 90°C., aproximadamente. Se obtuvo un rendimiento del 56% del terpolímero pulverizado, flúido y de color castaño 5, que mostró una viscosidad relativa de 1.04₀.

10
15
20 La composición del terpolímero 5 se determinó por un análisis con CHN:

50.9% molar de anhídrido maleico

41.2% molar de acrilamida

7.85% molar de 1-octeno

25 El espectro de RI (en KBr) fue semejante al del terpolímero 1.

EJEMPLO 6

Terpolímero (6) de Anhídrido Maleico, Metacrilamida y Estireno

5 El terpolímero 6 se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, empleando metacrilamida en substitución de la acrilamida, a la misma proporción de porcentaje molar. Se obtuvo un rendimiento del 95% del terpolímero granular 6, que tenía una viscosidad relativa de 1.05₃.

10 La composición del terpolímero se determinó mediante un análisis con CHN:

42.8% molar de anhídrido maleico

46.7% molar de metacrilamida

10.3% molar de estireno.

15 EJEMPLO 7

Terpolímero (7) de Anhídrido Maleico, Acrilamida y Alfa-Metil Estireno

20 El terpolímero 7 se preparó conforme al procedimiento del Ejemplo, empleando alfa metil estireno en substitución del estireno, a la misma proporción de porcentaje molar. Se obtuvo un rendimiento del 89.4% del terpolímero granular 7, que mostró una viscosidad relativa de 1.04₆.

25 La composición del terpolímero 7 se determinó por medio de un análisis con CHN:

44.5% molar de anhídrido maleico
44.9% molar de acrilamida
10.9% molar de alfa metil estireno.

EJEMPLO 8

Copolímero (8) de Anhídrido Maleico y Acrilamida

En un matraz de fondo redondo, de cuatro cuellos y 2000 ml de capacidad, equipado con un agitador mecánico, una entrada para el N₂, un condensador para el agua fría y un termómetro, se introdujeron 150.0 gm (1.53 moles, 50% molar) de anhídrido maleico, 108.7 gm (1.53 moles, 50% molar) de acrilamida, 224.0 gm de 4-metil-2-pentanona y 224.0 gm de xileno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se roció con nitrógeno durante 15 minutos. En seguida, el sistema bajó a un baño de aceite que se mantuvo a 130°, y a 60°C. se disolvieron los materiales sólidos de partida. Cuando la solución refluyó moderadamente, a una temperatura de 126° a 130°, una solución de 12.98 gm (10% por peso) de peróxido de di-butilo terciario, 16.0 gm de metil isobutil cetona y 16 gm de xileno, se incorporó a gotas en un período de 30 minutos. Después de agregar el iniciador, ocurrió la precipitación del polímero. Una hora después, una solución que contenía 12.98 gm de peróxido de dibutilo terciario y 112.5 gm de xileno, se agregó a gotas al medio polimerizante, en un lapso de 2 horas. Se dejó que

la polimerización continuara por una hora más, después de lo cual la mezcla con aspecto de dispersión se enfrió a la temperatura ambiente, el precipitado se filtró, se lavó con éter dietílico y se secó en un horno al vacío a 90°C. Alternativamente, el precipitado puede lavarse con agua y secarse en un horno al vacío. Se obtuvo un rendimiento del 89.6% del copolímero pulverulento flúido 8, que tenía una viscosidad relativa de 1.05.

La composición del copolímero se determinó por medio de un análisis con CHN:

49% molar de anhídrido maleico

51% molar de acrilamida.

El espectro de RI (en KBr) fue de 2.94, 3.02, 5.43, 5.65, 5.86, 6.02, 6.20 y 8.45.

Los otros copolímeros del presente invento pueden sintetizarse de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8, empleando los números apropiados, en la proporción adecuada, en substitución de los que se mencionan en el Ejemplo 8.

EJEMPLO 9

Copolímero (9) de Anhídrido Maleico y Metacrilamida

El copolímero 9 se preparó según el procedimiento del Ejemplo 6, omitiendo el monómero estireno. Se obtuvo un rendimiento del 85% del copolímero pulverulento

fluido 9, que mostró una viscosidad relativa de 1.05.

La composición del copolímero se determinó por un análisis con CHN:

46% molar de anhídrido maleico

54% molar de metacrilamida

El espectro IR se marcó en 2.96, 3.03, 5.45, 5.65, 5.80, 5.86, 6.02, 6.25 y 8.23.

EJEMPLO 10

Copolímero (10) de Anhídrido Maleico y Acrilamida

El copolímero 10 se preparó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 8, empleando 25% molar de anhídrido maleico y 75% molar de acrilamida, en substitución de las proporciones de los monómeros que se describen en el Ejemplo 8. Se obtuvo un rendimiento del 96.7% del copolímero pulverulento fluido 10, que mostró una viscosidad relativa de 1.10.

La composición del copolímero mediante un análisis con CHN fue la siguiente:

71.8% molar de acrilamida

28.2% molar de anhídrido maleico.

EJEMPLO 11

Actividad Inhibidora de Costras de los Polímeros

Hidrolizados que se describen en los Ejemplos 1 a 10

Se elaboró un agua de jar sintética disolviendo

los siguientes pesos de sales inorgánicas en un litro de agua destilada: NaCl, 26.5 gm; MgCl₂, 2.4 gm; MgSO₄, 3.3 gm; CaCl₂, 1.1 gm; KCl, 0.72 gm; NaHCO₃, 0.245 gm y NaBr, 0.08 gm.

5 Para llevar a cabo la prueba 1 parte alícuota de 1.0 ml de una solución acuosa al 0.1% del polímero hidrolizado se introdujo en un vaso de boca ancha que contenía 166 ml de agua de mar sintética y 6.4516 cm² de laminilla de metal monel. El vaso de boca ancha, de la prueba, y un vaso de boca ancha de control positivo, que contenía 166 ml de agua de mar, 1.0 ml de una solución acuosa al 0.1% de ácido polimaleico (que se preparó conforme al método de la patente británica 1.414,918) y 6.4516 cm² de laminilla de metal monel, se colocaron en un autoclave (olla express) que contenía una solución agitable de cloruro de litio, acuosa y al 10%. La válvula de seguridad del autoclave se instaló a 0.7 atmósferas, de modo que el punto de ebullición de la muestra de agua de mar se elevara a 115°C., y el autoclave se cerró y se calentó hasta que empezó a escapar vapor a través de la válvula de seguridad (de 20 a 30 minutos). El calentamiento continuó durante 45 minutos, después de lo cual se dejó enfriar el autoclave. Cuando la presión interna del autoclave disminuyó a la presión atmosférica, se retiraron los vasos de control y de muestra y

10

15

20

25

se enfriaron en un baño de agua a 25°C. Cada vaso se analizó por separado, como sigue: la laminilla de metal monel se separó y se enjuagó con 50 ml de HCl 6N para eliminar la costra formada. El volumen final del agua de mar se midió y se calculó la cantidad evaporada. El agua de mar se filtró a través de un filtro de membrana celulósica de 0.2 de micra para coleccionar el precipitado que se formó, y el ácido que se utilizó para lavar la laminilla de metal monel pasó lentamente a través del filtro para disolver el precipitado. En seguida se midió el volumen de la solución ácida, y los compuestos de calcio y/o de magnesio que precipitaron se midió mediante la titulación con EDTA de una parte alícuota del lavado con ácido. Se manejó un total de cuatro muestras de prueba y cuatro muestras de control positivo, y se computaron los promedios y las desviaciones normales. También se promedió la cantidad de agua perdida y se encontró la desviación normal. Se calculó como porcentaje de la cantidad total y se expresó como porcentaje de la evaporación. Los promedios de control positivo y el porcentaje de sus evaporaciones se compararon con una tabla de depósitos de costras versus el porcentaje de evaporaciones correspondiente al ácido polimaleico, el cual fue del mismo tipo y fuente que los que figuran en la Tabla III que se incluye en la presente. La comparación se empleó para

5

10

15

20

25

cerciorarse de que nada anormal había ocurrido durante la prueba.

Los resultados promedio de la prueba de control de costras, utilizando cada uno de los polímeros del presente invento que se describen en los diversos Ejemplos, se registran en la Tabla II como miliequivalentes de un complejo de calcio/magnesio con EDTA, junto con los resultados de una prueba efectuada en un control cero (prueba que no utiliza polímero controlador de la costra). El porcentaje de la evaporación se registró en la Tabla II, junto con el resultado promedio de costras.

Para comparar la actividad de los polímeros experimentales en cuanto al control de costras con la del control positivo, o sea el ácido polimaleico, fue necesario determinar primero el efecto de la cantidad de la evaporación sobre el depósito de costras. Suponiendo que la norma positiva para establecer la comparación fuera el ácido polimaleico, y que el porcentaje de la evaporación representara principalmente una función del aparato, y de las condiciones de la prueba, y no de la identidad del agente controlador de costras, dicha determinación se hizo experimentando repetidamente el ácido polimaleico como un agente controlador de costras, en las condiciones experimentales antes descritas. Las cantidades del depósito de costras, resultantes de cada prueba,

que se incluyeron dentro de cada incremento de 0.6 por ciento de evaporación, partiendo de una evaporación del 12%, se promediaron, y se calculó la desviación media de cada promedio. Estos promedios y sus escalas respectivas de evaporación se presentan en la Tabla III.

Utilizando los datos de la Tabla III, el funcionamiento de los polímeros del Ejemplo como agentes de control de costras puede compararse con el funcionamiento del ácido polimaleico. Después de seleccionar el incremento de la escala en cuanto al porcentaje de evaporación que se asienta en la Tabla III, en el cual se incluiría el porcentaje de evaporación correspondiente al polímero del Ejemplo en cuestión, el promedio de costras relativo al incremento de la escala que aparece en la Tabla III se compara con el promedio de costras de la Muestra que corresponde al polímero del Ejemplo en cuestión, que aparece en la Tabla II. Si el valor del "Promedio de Costras de la Muestra" del polímero del Ejemplo es menor que el valor Promedio de Costras correspondiente al ácido polimaleico, se deduce que el polímero del Ejemplo es un agente de control de costras más activo que el ácido polimaleico. Al considerar esta comparación, debe tenerse en cuenta la extensión tanto de los valores promedio de costras de la Muestra como de los valores de costras del ácido polimaleico, con el fin de juzgar los

méritos de los polímeros del Ejemplo como agentes de control de costras, con respecto a los méritos del ácido polimaleico positivo normal.

TABLA II

ACTIVIDAD DE LOS POLÍMEROS HIDROLIZADOS DEL EJEMPLO
PARA CONTROLAR COSTRAS

Polímero del Ejemplo No. (polímero hi drolizado)	Muestra Promedio de Costras (meq)	Desviación Normal	Prom. de Evaporación (%)	Desviación Normal
1	0.102	0.028	15.1	1.5
2*	0.158	0.039	13.6	1.8
3	0.080	0.008	13.0	0.6
4	0.079	0.028	13.6	0.6
5*	0.143	0.023	15.4	1.4
6	0.149	0.046	14.9	1.6
7	0.073	0.026	12.3	0.7
8*	0.149	0.015	15.3	1.2
9	0.110	0.060	15.9	1.2
10	0.115	0.032	15.5	2.4
Control Cero	0.200	0.005	15.0	2.4

* Tanto la cantidad de costras de la muestra como la cantidad de costras del control positivo (ácido polimaleico) depositadas durante las pruebas, con relación a estos Ejemplos, fueron anormalmente altas, v.gr.: para

el polímero 2, el promedio de costras depositadas, correspondiente al ácido polimaleico durante dicha prueba en particular, fue de 0.127; para el polímero 5, fue de 0.148 y para el polímero 8 fue de 0.15.

TABLA III

DEPOSITO DE COSTRAS COMO FUNCION DEL PORCENTAJE DE LA EVAPORACION, UTILIZANDO ACIDO POLIMALEICO COMO AGENTE DE CONTROL DE COSTRAS

10	Escala de Porcentajes de Evaporación	Promedio de Costras encontrado (meq.)	Desviación Media
	12.0-12.6	0.065	± 0.013
	12.6-13.2	0.075	± 0.003
	13.2-13.8	0.081	± 0.007
	13.8-14.4	0.106	± 0.010
15	14.4-15.0	0.117	± 0.009
	15.0-15.7	0.119	± 0.004

20

25

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
5 Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un procedimiento para preparar un copolímero que consta de 30 a 70 por ciento molar de anhídrido maleico, y de 30 a 70 por ciento molar de acrilamida o metacrilamida;
10 el copolímero se caracteriza por tener una viscosidad relativa de 1.02 a 1.10 en sulfóxido de dimetilo, a una concentración de 0.5 g. por decilitro, y una solubilidad inferior a 0.10 g. por g. de la solución (agua), a temperatura ambiente; dicho procedimiento consiste en: calentar una mezcla de
15 anhídrido maleico y acrilamida o metacrilamida en una mezcla disolvente de transferencia de cadena, a 120°C., cuando menos; introducir de 2 a 20 por ciento de un iniciador de radical libre, y seguir manteniendo la mezcla a una temperatura mínima de 120°C., hasta consumir esencialmente la polimerización; la mezcla disolvente de transferencia de cadena
20 está compuesta por el 15 al 85 por ciento por peso de un disolvente aromático que se selecciona del grupo que consta de benceno sustituido con un monoalquilo y con un dialquilo, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada
25



grupo alquilo, y de benceno substituido con trialquilo, que tiene de 1 a 2 átomos de carbono en cada grupo alquilo; y por el 15 al 85 por ciento por peso de un disolvente basado en cetona, que se selecciona del grupo que consta de dialquil-cetona que tiene de 1 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, y de cicloalquil-cetona que tiene de 5 a 8 átomos de carbono en el grupo cicloalquilo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, el cual incluye las etapas que consisten en aislar el copolímero después de la polimerización, y tratar el copolímero con agua, a una temperatura menor de aproximadamente 30°C., para remover el monómero que no ha reaccionado.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, según el cual, el copolímero contiene de 45 a 55 por ciento molar de anhídrido maleico y de 45 a 55 por ciento molar de acrilamida...

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque una parte del anhídrido maleico y una parte de la acrilamida o metacrilamida, se reemplaza por un monómero seleccionado de estireno, alfa-metilestireno, acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el grupo alquilo o un 1-alqueno que tiene 4 a 10 átomos de

carbono, teniendo el polímero obtenido las mismas propiedades físicas que el copolímero de la reivindicación 1ª, y efectuándose el procedimiento del mismo modo que en la reivindicación 1ª.

5

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el tercer monómero es estireno.

10

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el terpolímero consiste en 35 a 50% en moles de anhídrido maleico, 40 a 55% en moles de acrilamida y 5 a 15% en moles de estireno.

15

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en donde el terpolímero consiste en 41 a 45% en moles de anhídrido maleico, 45 a 49% en moles de acrilamida y 9 a 13% en moles de estireno.

20

8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, que comprende además hidrolizar el terpolímero con agua o una base acuosa.

9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, que comprende además formar una sal de metal alcalino de amina o de amonio de la forma hidrolizada del terpolímero.

25

10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, que incluye las operaciones de aislar el terpolímero después de la polimerización y tratar el terpolímero con agua a una temperatura inferior

109

a aproximadamente 30°C para eliminar el monómero que no ha reaccionado.

5 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, en el que la mezcla disolvente de transferencia de cadena está constituida sustancialmente por cantidades iguales de xileno, y metil-isobutil-cetona.

10 12ª.- Un procedimiento para preparar un copolímero.

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

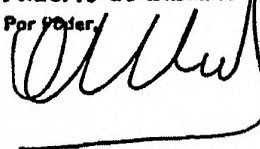
Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 02. NOV 1978

P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder



15

20

25

VGD.

