



326828

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS
COPOLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILIDENO", a favor de
la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en
BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

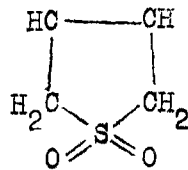
Se ha descubierto que se llega a nuevos y va-
liosos copolimerizados de cloruro de vinilideno si se poli-
merizan entre sí, en presencia de catalizadores, 80 a 99,7%
de cloruro de vinilideno, 0,1 a 3% de butadiensulfona,
5. 0,1 a 19,8% de un monómero formador de película insaturado
etilénicamente y 0,1 a 5% de un monómero hidrófilo insatu-
rado etilénicamente, en relación a la cantidad total de los
monómeros que se han de polimerizar.

La butadiensulfona (1,1-dióxido de 2,5-dihidro-
10. tiofeno) corresponde a la fórmula



17

= 2 = 326828



- Mención especial merecen aquí, en concepto de
5. monómeros hidrófilos insaturados etilénicamente, los ácidos polimerizables insaturados etilénicamente.

La mezcla monomérica de todos los cuatro componentes se compone ventajosamente de:

10. 80 a 92% de cloruro de vinilideno,
0,5 a 3% de butadiensulfona,
0,3 a 18% de un monómero formador de película insaturado etilénicamente, y
0,5 a 5% de un monómero hidrófilo insaturado etilénicamente.
15. En este caso resultan sumamente valiosos los copolimerizados de:
- 85 a 90% de cloruro de vinilideno,
1 a 2% de butadiensulfona,
5 a 10% de un éster alquílico de ácido acrílico
20. o metacrílico cuyo radical alquílico pre-



17

= 3 = 326828

senta 1 a 8 átomos de carbono, o acrilonitrilo, y

- 1 a 4% de un ácido carboxílico polimerizable, insaturado etilénicamente, de su éster hidroxialkílico con 1 a 3 átomos de carbono en el radical alkílico, o de N-vinilpirrolidona.
- 5.

- De los monómeros formadores de película que se han citado son particularmente el éster metílico de ácido acrílico, el éster n-butílico de ácido acrílico o el éster n-butílico de ácido metacrílico. Pero junto a los ésteres entran también en consideración el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo o el estireno. De los monómeros hidrófilos que se han citado es particularmente apto el ácido acrílico, pero también pueden utilizarse el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido crotonico, el ácido itacónico o sus ésteres hidroxialkílicos con 1 a 3 átomos de carbono en el radical alkílico.
- 10.
- 15.

- Las mezclas monoméricas de la composición que se ha indicado en lo que precede pueden polimerizarse por métodos usuales, ya de sí conocidos, por ejemplo en solución, pero preferentemente en emulsión acuosa. Se recomienda efectuar la polimerización en ausencia de oxígeno, por ejemplo bajo un gas inerte, como el nitrógeno. El concepto
- 20.

326828



= 4 =

- "en emulsión" debe entenderse aquí en el sentido de que existe una emulsión propiamente dicha, o sea un sistema de dos fases con fase externa líquida y fase interna líquida, por lo menos al principio de la polimerización, pero que puede originarse muy bien un polimerizado sólido, finamente distribuido, lo cual ocurre en la mayoría de los casos. El empleo de emulgentes puede ser conveniente. Entran en consideración particularmente los emulgentes anionactivos, por ejemplo los sulfatos de alquilo cuyos radicales alquílicos contienen de 12 a 18 átomos de carbono, o los productos de reacción de formaldehído y ácidos naftalinsulfónicos.
- 5.
- 10.

- Como catalizadores de la polimerización se emplean, por ejemplo, peróxidos formadores de radicales, como el superóxido de hidrógeno o el persulfato potásico, pero de preferencia sistemas Redox, como peróxido y ácido ascórbico. Se recomienda aquí la adición de activadores, por ejemplo iones de Fe^{II} .
- 15.

- En la polimerización en emulsión la proporción entre la fase acuosa y la fase orgánica puede variar en amplios límites, por ejemplo entre 20:1 y 1:2. La cantidad de emulgentes eventuales, respecto a la cantidad de los monómeros, se halla de conveniencia entre 0,5 y 4%, y los catalizadores pueden emplearse igualmente en las cantidades usuales, por ejemplo de 0,1 a 3%. La temperatura de la
- 20.

326828



= 5 =

polimerización puede ser, por ejemplo, de 0 a 80°C; se actúa con ventaja a temperatura de 0°C por lo menos y 60°C a lo sumo.

- Las emulsiones o dispersiones de copolimerización así obtenibles pueden emplearse directamente para el revestimiento de las más diversas estructuras superficiales. Sirven sobre todo para hacer impermeables al agua, al gas, al vapor y a la grasa el papel, el cartón y las hojas de celulosa regenerada o de plástico (por ejemplo, poliéster) en la industria del embalaje. Por lo general, estas capas, después del secado (por ejemplo, a la temperatura ambiente o, en particular, a temperaturas elevadas de 70 a 140°C), se adhieren sin más muy bien al soporte, de modo que no se necesita ninguna capa adhesiva especial. Las capas pueden sin más sellarse en caliente. Por lo general son extraordinariamente resistentes a toda clase de requerimientos mecánicos; en particular, no pierden su eficacia aun cuando se doble el material revestido. Las emulsiones de polimerizados resultan asimismo ventajosas porque permiten un trabajo libre en gran medida de perturbaciones, tanto por lo que atañe al material que se reviste como por lo que atañe a las instalaciones para el revestimiento.
5.
10.
15.
20.

- Los copolimerizados obtenibles según el procedimiento aquí expuesto pueden también, si se quiere, ponerse en forma de polvos. Así, por ejemplo, de los sistemas
- 25.

326828



= 6 =

bifásicos obtenidos por polimerización en emulsión de la manera que se ha explicado antes puede precipitarse el copolimerizado, eliminarse el agua y (si es preciso con empleo de un disolvente orgánico) ponerse el copolimerizado en estado sólido seco.

5.

Los nuevos copolimerizados son también aptos para el revestimiento de otros substratos que los que se han mencionado antes; por ejemplo, para el revestimiento de metal, madera, cuero o géneros textiles. Se los puede emplear también (sobre todo cuando se utilizan para géneros textiles) en combinación con otros agentes; por ejemplo, incombustibilizantes, pigmentos, resinas de melamina o urea, agentes antiactínicos o antioxidantes.

10.

Quando no se indique otra cosa, en los ejemplos que siguen las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

15.

326828



= 7 =

EJEMPLO 1.

En un matraz de 500 volúmenes de capacidad, provisto de refrigerador de reflujo, termómetro y conexión para la introducción de nitrógeno,

5. 2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica) y
1,25 partes de sulfato sódico de laurilo
se disuelven a la temperatura ambiente en
215 partes de agua desionizada. A esta solución se
añaden, en orden de sucesión,
10. 2,6 partes de pirofosfato sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),
5,0 partes de butadiensulfona,
2,5 partes de ácido acrílico,
20 partes de éster metílico de ácido acrílico,
15. 3,0 partes de solución de peróxido de hidrógeno, y
222,5 partes de cloruro de vinilideno
y se calienta a 30°C de temperatura interna
bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añade una
solución de
0,6 partes de ácido ascórbico en

326828



= 8 =

23,0 partes de agua desionizada, así como
2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de

5. $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (= sal de Mohr). A poco de esta adición la temperatura interna empieza a subir lentamente y al cabo de 50 a 60 minutos llega a 45-47°C. Transcurrido este tiempo remite el reflujo del cloruro de vinilideno, que al principio era intenso, y se da fin a la polimerización agitando todavía unas 2 horas a 50°C de temperatura interna. Se obtienen 498 partes de una emulsión pura, que presenta un contenido de resina del 50,1%. El pH es de 4,0
10. y el rendimiento de polímero asciende al 97,6% del teórico.

15. La emulsión es todavía estable al cabo de 24 horas por lo menos de almacenamiento a 60°C. La viscosidad a 25°C es de 8,85 centipoises, o respectivamente 11 segundos en el vaso Ford (tobera de 4 mm).

Una película de 0,2 a 0,3 mm de espesor, secada a la temperatura ambiente sobre la placa de vidrio, presenta transparencia de cristal y muy buena flexibilidad.

20. Una muestra de la emulsión se precipita en solución de sulfato de aluminio al 10%, se separa por succión y selava con agua hasta que la investigación de los iones de sulfato resulta negativa. Se suspende la resina

326828



= 9 =

- pulverulenta en isopropanol, a unos 50°C, se la separa por succión, se la lava dos veces con isopropanol y se la seca, primeramente en vacío, a 40°C, y luego sobre pentóxido fosfórico, a 0,5 mm de Hg, durante 24 horas. El análisis da un
5. valor medio de 66,6% de cloro (lo que corresponde al 91,0% de cloruro de polivinilideno), así como de 0,3% de azufre (lo que corresponde al 1,1% de butadiensulfona).

EJEMPLO 2.

- Se procede exactamente igual que en el ejemplo
10. 1, salvo que se emplean 220 partes de cloruro de vinilideno y 5 partes de ácido acrílico en lugar de 222,5 y 2,5 partes, respectivamente.

- Se obtienen 498 partes de una emulsión pura, la cual presenta un contenido de resina de 50,8%. El rendimiento de polímero es prácticamente cuantitativo.
- 15.

- Con una rasqueta de metal, se aplica la dispersión, por un solo lado, sobre papel de pergamino que no ha sido tratado con un agente que imparta capacidad adhesiva. y luego se seca durante 2 minutos a 140°C. Cantidad aplicada: 25 g/m². La solidez de adhesión en húmedo es de 60 g.
- 20.

La solidez de adhesión en húmedo se determina de la manera siguiente: Una tura de 15 mm de anchura del substrato revestido se mantiene verticalmente durante 2 ho-

326828



= 10 =

- ras en un recipiente lleno de agua destilada, por medio de una perforación hecha en ambos extremos. Después de la separación mecánica de la capa, que en el caso de la adhesión óptima ya no es posible, se sujeta la tira, por medio de una grapa especial al platillo de una balanza con exactitud de 1 g, de tal modo que pueda leerse el esfuerzo de tracción que se origina con el desprendimiento vertical de la tira. Se toma el valor medio de tres comprobaciones.

EJEMPLO 3.

10. En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente:
- 2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído (sal sódica) y
 - 1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en
 - 216,6 partes de agua (desionizada).
15. A esta solución se añaden, por orden de sucesión,
- 5,0 partes de butadiensulfona,
 - 7,5 partes de N-vinilpirrolidona,
 - 20 partes de éster metílico de ácido acrílico
 - 3,0 partes de solución al 30% de peróxido de hidrógeno, y
- 20.

326328

= 11 =



217,5 partes de cloruro de vinilideno

Y se ajusta la temperatura interna, bajo atmósfera de nitrógeno, a 25°C. A continuación se agrega una solución de

5. 0,6 partes de ácido ascórbico en
- 23,0 partes de agua desionizada, así como
- 2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de "sal de Mohr".

10. La temperatura asciende inmediatamente y se la mantiene a 35°C, por medio de refrigeración, hasta que remite el reflujo. Luego se calienta a 50-55°C de temperatura interna y se polimeriza 1 hora todavía a esta temperatura. A continuación se enfría hasta la temperatura ambiente.

15. Se obtienen 499 g de una emulsión fluida, que presenta un contenido de resina de 49,6%. El rendimiento de polímero es casi cuantitativo.

La dispersión se aplica sobre papel de pergamino de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2. La solidez de adhesión en húmedo es de 25 g.

326828



= 12 =

Ensayo de comparación con el ejemplo 3, sin butadiensulfona

En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente

5. 2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalín-sulfónico y formaldehído (sal sódica) y
1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en
216,6 partes de agua (desionizada).
10. A esta solución se agregan, por orden de sucesión:
0,8 partes de pirofosfato sódico, anhidro,
7,5 partes de N-vinilpirrolidona,
15. 22,5 partes de éster metílico de ácido acrílico,
3,0 partes de solución al 30% de peróxido de hidrógeno, y
220,0 partes de cloruro de vinilideno,
20. y se calienta bajo atmósfera de nitrógeno a 30°C de temperatura interna. A continuación se añade una solución de:
0,6 partes de ácido ascórbico en
23,0 partes de agua desionizada, así como
2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de sal de Mohr.
- 25.

326828



= 13 =

17

Se efectúa la polimerización de manera análoga a la del ejemplo 3, con butadiensulfona, y se obtienen 500 g de una emulsión flúida, que presenta un contenido de resina de 51,2%. El rendimiento de polímero es cuantitativo.

5. Se aplica la dispersión a papel de pergamino de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2. Se obtiene un revestimiento quebradizo, prácticamente inflexible, que no forma ninguna película continua.

EJEMPLO 4.

10. En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente

2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica) y

1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en

15. 215,8 partes de agua (desionizada).

A esta solución se agregan, por orden de sucesión:

0,8 partes de pirofosfato sódico, anhidro,

5,0 partes de butadiensulfona,

20. 5,0 partes de ácido metacrílico,

326828



= 14 =

20,0 partes de éster metílico de ácido acrílico,
3,0 partes de solución al 30% de peróxido de hidrógeno, y

220,0 partes de cloruro de vinilideno

5. y se ajusta la temperatura interna, bajo atmósfera de nitrógeno, a 25°C. A continuación se añade una solución de

0,6 partes de ácido ascórbico en

23,0 partes de agua (desionizada), así como

2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de

10. "sal de Mohr".

Se procede a la polimerización de manera análoga a la del ejemplo 3 y se obtienen 502 g de una emulsión fluida, que presenta un contenido de resina de 50,7%. El rendimiento de polímero es prácticamente cuantitativo.

15. Aplicando la dispersión a papel de pergamino, de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2, se comprueba una solidez de adhesión en húmedo de 15 g.

EJEMPLO 5.

20. En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente

326828



= 15 =

- 2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica) y
- 1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en
- 215,8 partes de agua (desionizada).
5. A esta solución se añaden, por orden de sucesión,
- 0,8 partes de pirofosfato sódico, anhidro,
- 5,0 partes de butadiensulfona,
10. 7,5 partes de monoacrilato de propilenglicol (éster gamma-hidroxipropílico de ácido acrílico),
- 20,0 partes de éster metílico de ácido acrílico,
15. 3,0 partes de solución de peróxido de hidrógeno al 30% y
- 217,5 partes de cloruro de vinilideno
- y se calienta a 30°C de temperatura interna bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se agrega una solución de
20. 0,6 partes de ácido ascórbico en
- 23,0 partes de agua (desionizada), así como
- 2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de
25. "sal de mohr".

326828



= 16 =

Se procede a la polimerización de manera análoga a la del ejemplo 3 y se obtienen 499 g de una emulsión fluida, que presenta un contenido de resina de 51,2%. El rendimiento de polímero es cuantitativo.

5. Se aplica la dispersión a papel de pergamino de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2, y se comprueba que la solidez de la adhesión en húmedo es de 45 g.

EJEMPLO 6.

10. En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1, se disuelven a la temperatura ambiente

2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica) y

1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en

216,6 partes de agua (desionizada).

15. A esta solución se agregan, por orden de sucesión.

0,8 partes de pirofosfato sódico, anhidro,

5,0 partes de butadiensulfona,

5,0 partes de ácido itacónico,

20. 20,0 partes de éster metílico de ácido acrílico,

326828

17 MAR



= 17 =

- 3,0 partes de peróxido de hidrógeno al 30% y
220 partes de cloruro de vinilideno
- y se ajusta la temperatura interna, bajo atmósfera de nitrógeno, a 25°C. Luego se añade una solución de
5. 0,6 partes de ácido ascórbico en
23,0 partes de agua (desionizada), así como
2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de
"sal de Mohr".
10. Se procede a la polimerización de manera análoga a la descrita en el ejemplo 3 y se obtienen 494 g de una emulsión fluida, que presenta un contenido de resina de 48,4%. El rendimiento de polímero es del 94% del teórico.
15. Aplicando la dispersión a papel de pergamino de la manera que se ha descrito en el ejemplo 2, se comprueba una solidez de la adhesión en húmedo de 35 g.
- EJEMPLO 7.
20. En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente
- 2,5 partes de producto de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica), y
25. 1,25 partes de sulfato sódico de laurilo en



17 M

326828

= 18 =

216,6 partes de agua (desionizada).

A esta solución se añaden, por orden de sucesión:

- 5,0 partes de butadiensulfona,
 5. 7,5 partes de N-vinilpirrolidona,
 - 10,0 partes de éster n-butílico de ácido acrílico,
 - 3,0 partes de solución de peróxido de hidrógeno al 30% y
 10. 227,5 partes de cloruro de vinilideno
- y se ajusta la temperatura interna a 25°C, bajo atmósfera de nitrógeno. Se agrega entonces una solución de
15. 0,6 partes de ácido ascórbico en
 - 23,0 partes de agua (desionizada), así como
 - 2,0 partes de una solución acuosa al 0,1% de "sal de Mohr".
20. Se procede a la polimerización de manera análoga a la del ejemplo 3 y se obtienen 495 g de una emulsión flúida, que presenta un contenido de resina de 49,8%. El rendimiento de polímero es el 96,6% del teórico.



326828

EJEMPLO 8.

En la instalación que se ha descrito en el ejemplo 1 se disuelven a la temperatura ambiente

5. 2,0 partes de productos de reacción de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (sal sódica) y
2,0 partes de sulfato sódico de laurilo en
281,5 partes de agua (desionizada).
10. A esta solución se añaden, por orden de sucesión,
15. 2,0 partes de butadiensulfona,
4,0 partes de ácido metacrílico,
34,0 partes de éster n-butílico de ácido metacrílico,
3,0 partes de solución al 30% de peróxido de hidrógeno y
160,0 partes de cloruro de vinilideno
- y se ajusta la temperatura interna a 25°C, bajo atmósfera de nitrógeno. Se agrega entonces una solución de
20. 0,5 partes de ácido ascórbico en
10,0 partes de agua (desionizada,) así como
1,5 partes de una solución acuosa al 0,1% de "sal de Mohr".



326828

Se procede a la polimerización de manera análoga a la del ejemplo 3 y se obtienen 498 g de una emulsión flúida, que presenta un contenido de resina de 39,1%. El rendimiento de polímero es el 95,6% del teórico.

5.

EJEMPLO 9.

Por medio de un cepillo de aire se reviste dos veces con la emulsión que se ha descrito en el ejemplo 1 un cartón para vasos (calidad: 210 g / m²), intercambiando un secado. El comportamiento de la dispersión durante la aplicación es perfecto. El depósito de capa es de 18,0 g/m². El revestimiento está completamente exento de poros en la superficie y en la doblez interna, y aún en el plegamiento hacia fuera no se pueden reconocer con la prueba de la rodamina, a pesar de considerable esfuerzo de alargamiento de la película, más que muy pocas penetraciones. El cartón revestido de esta manera tiene excelente impermeabilidad para el vapor de agua, la grasa y los gases, así como buena capacidad de sellado en caliente y comportamiento satisfactorio frente al bloqueo.

EJEMPLO 10.

Por medio de un cepillo de aire, se reviste



326828

- por dos veces con la emulsión que se ha descrito en el ejemplo 1 papel de pergamino (calidad: 50 g/m²), intercalando un secado. El depósito de capa es de 18,5 g/m². El comportamiento de la dispersión durante la aplicación resulta satisfactorio. El revestimiento, sin tratamiento previo del substrato por medio de un agente que imparta adhesión, tiene buena adherencia y está completamente exento de perforaciones en la superficie y en la doblez interna, aún con plegamiento agudo, gracias a la buena flexibilidad.
5. La impermeabilidad al vapor de agua, a las grasas y a los gases es muy buena.
10. La impermeabilidad al vapor de agua, a las grasas y a los gases es muy buena.

EJEMPLO 11.

- Por medio de un cepillo de aire se reviste una vez con la emulsión que se ha descrito en el ejemplo 1 una hoja de poliéster que se halla en el comercio con la denominación "Hostaphan R 12". El depósito de capa es de 3,7 g/m². El comportamiento de la dispersión durante la aplicación es satisfactorio. Se obtiene una película limpia y transparente, de muy buena adhesión, a pesar de no haberse efectuado ningún tratamiento previo de la hoja de Hostaphan con un agente para impartir adherencia. La impermeabilidad para el vapor de agua, las grasas y los gases es muy buena.
15. y transparente, de muy buena adhesión, a pesar de no haberse efectuado ningún tratamiento previo de la hoja de Hostaphan con un agente para impartir adherencia. La impermeabilidad para el vapor de agua, las grasas y los gases es muy buena.
- 20.



326828

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 6897/65 del 18 de mayo de 1965 y Nº del 6 de abril de 1966, existiendo en 5. ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos copolimerizados de cloruro de vinilideno, caracterizado por polimerizarse conjuntamente, en presencia de catalizadores:

10. 80 a 99,7% de cloruro de vinilideno,
0,1 a 3 % de butadiensulfona,
0,1 a 19,8% de un monómero formador de película insaturado etilénicamente y
15. 0,1 a 5% de un monómero hidrófilo insaturado etilénicamente,

en relación a la cantidad total de los monómeros que se polimerizan.

2. Procedimiento según la reivindicación 1; caracterizado por emplearse, en concepto de monómero hidró-



326828

filo insaturado etilénicamente, un ácido polimerizable insaturado etilénicamente.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la mezcla monomérica que se polimeriza se compone de:

- 80 a 92% de cloruro de vinilideno
- 0,5 a 3% de butadiensulfona
- 3 a 18% de un monómero formador de película insaturado etilénicamente y
- 10. 0,5 a 5% de un monómero hidrófilo insaturado etilénicamente.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado en que la mezcla monomérica que se polimeriza se compone de

- 15. 85 a 90 % de cloruro de vinilideno
- 1 a 2 % de butadiensulfona,
- 5 a 10 % de un éster alquílico de ácido acrílico, metacrílico o itacónico cuyo radical alquílico presenta 1 a 3 átomos de carbono, o acrilonitrilo, y
- 20. 1 a 4% de un ácido carboxílico polimerizable, insaturado etilénicamente, o de su éster hidroxialquílico cuyo radical alquílico presenta 1 a 3 átomos de carbono, o de
- 25. N-vinilpirrolidona



326828

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse, en concepto de monómero formador de película, éster metílico de ácido acrílico, éster n-butílico de ácido acrílico o éster n-butílico de ácido metacrílico; y en concepto de monomero hidrófilo insaturado etilénicamente, ácido acrílico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por polimerizarse en emulsión acuosa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por polimerizarse a temperaturas entre 0 y 80°C y de preferencia entre 0 y 60°C .
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado por polimerizarse en presencia de un emulgente anionactivo.
15. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por polimerizarse en presencia de un peróxido formador de radicales.
20. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por polimerizarse con ayuda de un sistema redox y, de preferencia, en presencia de un activador.



326828

11. Procedimiento para la preparación de nuevos copolimerizados de cloruro de vinilideno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 17 de Mayo de 1966

p.a **JAIMÉ ISERN**

R. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, enclosed within a rectangular box. The signature is highly cursive and difficult to decipher.

Firmado: LUIS REY PADILLA