

376319

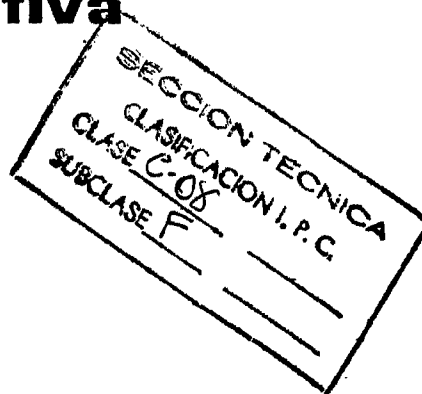


6 FEB 1969

MP/.

376319

memoria descriptiva



CLASE DE REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

Röhm & Haas GmbH.
(sociedad alemana)

RESIDENCIA Y DOMICILIO

6100 Darmstadt (Alemania)
Mainzer Strasse, 42

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DISPERSIONES ACUOSAS DE MATERIAS ARTIFICIALES RESISTENTES A LA CONGELACION Y A ELECTROLITO".

INVENTORES:

Peter Joseph Arndt, Herbert Fink, Hans Joachim Kurth y Peter Rossberg, todos de nacionalidad alemana.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente alemana P 19 10 532.9 del día 1 de Marzo de 1969.



376319

1 El invento se refiere a un procedimiento para la --
 preparación de dispersiones de materias artificiales resister
 tes a congelación y a electrolito. Ya se desarrollaron ante--
 riormente numerosas dispersiones, que se designan como resis-
 5 tentes a la congelación y a electrolito, sin que hasta ahora
 hubiera podido renunciarse a un ulterior mejoramiento respec-
 to a estas propiedades. En la medida, en que los elaboradores
 de dispersiones de materias artificiales elevan sus exigen--
 cias de calidad, también tuvieron que agudizarse las condicio
 10 nes de ensayo para estas dispersiones. Las condiciones de los
 tests de adecuación no corresponden exactamente a las exigen-
 cias impuestas a las dispersiones de materias artificiales, --
 sino que las condiciones de ensayo sustituyen las solicitacio
 nes, diferenciales de caso en caso, y complejas en la prácti-
 15 ca. Una dispersión de materia artificial se designa en este --
 sentido como resistente a la congelación, cuando por lo menos
 cinco veces, sin coagulación y sin variación de viscosidad, --
 puede congelarse a -15°C y de nuevo puede descongelarse a 20°
 C . La caracterización como "resistente a electrolito" presup
 20 ne que la dispersión pueda diluirse en cualquier proporción --
 con una solución al 20% de cloruro cálcico y después, en el
 plazo de una hora a 60°C , no forme ningún coagulado.

Ya es conocido el alcanzar una elevada resistencia
 a congelación y a electrolito, pero generalmente no suficien-
 25 te para las condiciones de ensayo arriba mencionadas, por adi-
 ción de determinados emulsionadores. En especial productos de
 oxetilización de alquifenoles o sus productos neutralizados
 de sulfirización han sido utilizados frecuentemente a este --



376319

1 objeto, agregándose, muchas veces durante o después de la polimerización, a la dispersión.

Ahora se ha hallado que las dispersiones acuosas - de materias artificiales en base de un polimerizado mixto de

- 5 a) 0 a 70 % de peso de monómeros insaturados formadores de homopolimerizados duros
- b) 30 a 99,9 % de peso de monómeros insaturados formadores de homopolimerizados blandos
- 10 c) 0,1 a 10 % de peso de un monoácido carboxílico o diácido carboxílico polimerizable α - β insaturado

cumplen las condiciones de ensayo agudizadas, impuestas sobre resistencia a congelación y a electrolito, según se describieron inicialmente, cuando contienen en la fase acuosa una mezcla

15 de emulsionadores de

- 1. un emulsionador aniónico,
- 2. un alquifenol o alcohol graso reaccionado con 7 a 12 moles de etilenóxido,
- 3. un alquifenol o alcohol graso, reaccionado por lo menos con 35 moles de etilenóxido.

20 Las dispersiones de material artificial, que contienen polimerizados mixtos de la composición caracterizada, son conocidas al técnico por la bibliografía y como productos comerciales. Contienen, como monómeros, que dan por resultado homopolimerizados duros, preferentemente los ésteres 25 del ácido metacrílico con 1 a 3 átomos de C en el resto de alcohol, ante todo metiléster de ácido metacrílico. Además son adecuados estírol, noniltoluol, α -metilestírol u otros

26 FEB



- 3 -

376319

1 homólogos del estireno, así como acrilnitrilo o metacrilnitrilo. Los polimerizados de emulsión, que sólo están constituidos de monómeros de esta clase, forman solamente a temperatura elevada, es decir a más de aproximadamente 50°C, películas coherentes y, por lo tanto, no son adecuados para la mayoría de los campos de aplicación de dispersiones de materias artificiales.

Los monómeros, que dan por resultado homopolimerizados blandos, forman una proporción de por lo menos 30% de peso, preferentemente la proporción predominante de los polimerizados de emulsión. Los polimerizados de emulsión pueden estar constituidos, al lado de una pequeña proporción de monómeros conteniendo grupos de carboxilo, como ácido acrílico o metacrílico, ácidos maléico, fumárico o itacónico o los semi-ésteres de estos ácidos dicarboxílicos, también solamente de monómeros formadores de homopolimerizados blandos. Como ejemplos para tales monómeros deben mencionarse en primera línea los ésteres del ácido acrílico, especialmente con 1 a 6 átomos de C en el resto de alcohol. Pertenecen además a este grupo los ésteres del ácido metacrílico con 4 o más átomos de C en el resto de alcohol, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos superiores y viniléter.

La composición del polimerizado mixto es de esencial importancia para las propiedades de técnica de aplicación de las películas preparadas a partir de las dispersiones. Sobre la resistencia a la congelación y al electrolito ejerce la composición de polimerizado sólo una influencia mediata y por ello no requiere explicaciones especiales en el marco del presente invento.

30



376319

- 4 -

1 En algunos casos, puede producirse, con una varia-
ción de la composición de polimerizado, simultáneamente una
reducción de la resistencia, pero tales efectos pueden compen-
sarse por pequeñas modificaciones de la composición del emul-
5 sionador.

Las dispersiones según el invento contienen por lo
menos tres diferentes emulsionadores, de los que uno de ellos
es aniónico y dos no iónicos. El emulsionador aniónico ejerce
su influencia principalmente durante la polimerización de --
10 emulsión. Su naturaleza, por lo tanto, es de muy pequeña in-
fluencia inmediata sobre la resistencia a congelación y elec-
trolito de la dispersión, de modo que todos los emulsionado-
res, conocidos para la polimerización de emulsión, pueden em-
plearse para ello. Se trata en ello predominantemente de sa-
15 les de álcali de ácidos sulfónicos orgánicos o semiésteres -
de ácido sulfúrico, como, por ejemplo, Na-C₁₅-parafinsulfona-
to, dodecilbenzolsulfonato de sodio, tetrasodio-N-(1,2-dicar-
boxietil)-N-octadecilbenzolsulfonato, laurilsulfato de sodio,
cetilsulfato de sodio u oleisulfato de sodio. Son especial--
20 mente adecuados los productos de adición sulfirizados y neu-
tralizados de óxido de etileno y alquifenoles, por ejemplo,
el producto de reacción de triisobutilfenol con 7 moles de -
etilenóxido, que ha sido sulfirizado y neutralizado.

Los emulsionadores aniónicos generalmente se emplean
25 en cantidades de 0,1 a 3% de peso, referido a la fase acuosa.
En los límites de este alcance en algunos casos debe contarse
con dificultades. En cantidades muy pequeñas del emulsionador
aniónico, la dispersión puede tender a la precipitación, puede

30

SECRET



376319

1 ser sensible a cizallamiento o puede dar por resultado pelí-
culas agrietadas o rugosas. Este peligro existe especialmen-
te cuando el emulsionador aniónico en la polimerización de -
emulsión se ha añadido paulatinamente o a porciones, y al co
5 mienzo de la polimerización solamente existía una concentra-
ción de emulsionador de 0,01 é 0,02 %. Cuando se utiliza más
de 1 % de peso del emulsionador aniónico, las dispersiones -
ocasionalmente espesamente fluidas hasta pastosas o después
de múltiples congelaciones y descongelaciones pasan a un es-
10 tado pastoso. Para la mayoría de los emulsionadores anióni-
cos el grado óptimo está situado entre 0,25 y 1,0%.

Es de importancia decisiva para la resistencia a -
congelación y electrolito de las dispersiones obtenidas se--
gún el invento, la presencia de dos diferentes emulsionado--
15 res no iónicos. Ambos son etilenóxido-aductos de compuestos
hidrófobos, conteniendo grupos de hidroxilo. Uno de estos --
emulsionadores es un producto de oxetilización de un alquil-
fenol o alcohol graso, reaccionado con 7 a 12 moles, prefe--
rentemente 7 a 9 moles de etilenóxido. Los productos de oxe-
20 tilización de esta clase existen en el mercado como mezclas
técnicas de porciones con diferente elevación de oxetiliza--
ción. Su eficacia como emulsionadores no es afectada por las
porciones, existentes por la fabricación, situadas fuera del
alcance indicado, de aductos más o menos elevadamente oxeti-
25 lizados. Por el contrario, si el grado medio de oxetiliza--
ción de un aducto está situado por debajo del mencionado lí-
mite y por adición de mezcla de una pequeña porción altamen-
te oxetilizada se eleva al alcance solicitado, entonces la -
eficacia ya no está garantizada en todos los casos.



#6F

376319

- 6 -

1 La base hidrófoba del aducto, preparado con 7 a 12
moléculas de óxido de etileno por cada molécula de emulsiona-
dor, es un alquilfenol con uno o varios restos de alquilo, -
preferentemente de cadena ramificada, por ejemplo, isononil-
5 fenol, diisononilfenol, isododecilfenol, diisobutilfenol o -
trisisobutilfenol o un alcohol graso con un grupo de alquilo
de cadena recta o ramificada con 8 a 22 átomos de C, por ---
ejemplo, decilalcohol, dodecilalcohol o i-tridecilalcohol. -
Los mismos alquilfenoles o alcoholes grasos forman la base -
10 hidrófoba del segundo emulsionador no iónico. Su grado medio
de oxetilización tiene que importar por lo menos 35 y está -
situado, preferentemente por encima de 50, por ejemplo a 70
ó 100.

15 La cantidad mínima requerida para ambos emulsiona-
dores depende algo de la composición de polimerizado de las
partículas de dispersión. En general importa la misma para -
el emulsionador bajamente oxetilizado, es decir con 7 a 12
moles de etilenóxido, aproximadamente 2%, y para el emulsi-
nador altamente oxetilizado, aproximadamente 0,5%, respecti-
20 vamente referido al peso de la fase acuosa. Sin embargo, no
es ventajoso emplear ambos emulsionadores en la cantidad mí-
nima, porque por ello no puede conseguirse una suficiente es-
tabilidad. Los emulsionadores bajamente y altamente oxetili-
zados, por lo tanto, se emplean preferentemente en la propor-
25 ción de peso de aproximadamente 70 : 30 y en una concentra-
ción total de aproximadamente 4 a 6% de peso.

30 Las dispersiones de materias artificiales son sis-
temas extraordinariamente complejos. La preparación de dis-

376319

6 FEB 1979



376319

- 7 -

1 -persiones de alta calidad según el presente invento presupo
ne la aplicación de la experiencia existente en el campo de -
la polimerización de emulsiones, también en tanto aquí no es-
té especialmente descrita. El descuido de las reglas conoci-
5 das al técnico en la polimerización de emulsiones, por lo --
tanto, no obstante a la aplicación de la combinación de emul-
sionador según el invento, puede producir dispersiones de in-
suficiente resistencia a congelación y a electrolito.

10 En la preparación de las dispersiones según el in-
vento deben cuidarse las siguientes reglas:

1. Si la dispersión, al estar en reposo, precipita
un poso en el fondo, entonces deberá elevarse algo la concen-
tración del emulsionador aniónico;

15 2.- Si la dispersión después de la congelación y -
descongelación es altamente viscosa o está coagulada, enton-
ces deberá disminuirse algo la concentración del emulsiona--
dor aniónico o aumentarse la concentración del emulsionador
bajamente oxetilizado;

20 3. En el caso de insuficiente resistencia a elec--
trolito, se aumentará la concentración o el grado de oxetili-
zación del emulsionador altamente oxetilizado.

Las dispersiones presentan propiedades especialmen-
te buenas en la técnica de la aplicación, cuando forman en -
el ensayo de sedimentación, descrito a continuación, un poso
25 de fondo de 10 a 80, preferentemente de 20 a 60% de peso, re-
ferido a la proporción de materia artificial. El ensayo de -
sedimentación se ejecuta de tal modo que la dispersión ajus-
tada a 10% de peso de contenido de materia artificial a 20°C

30

6 FEB 1951



376319

- 8 -

1 y con 10.000 veces la aceleración de la tierra, se centrifuga durante 15 minutos, en lo que el camino libre máximo de sedimentación importa 43 mm. (Medido con la centrifugadora de laboratorio de alto rendimiento Phywe "Pirouette" Tipo 5 45 200/1 con rotor 45 201 y vaso de inserción 45 208, con carga de 50 ml.). Después de ello se determina la cantidad del poso de fondo.

La cantidad del poso de fondo, que forma una dispersión en las condiciones de este ensayo, se determina esencialmente por la concentración del emulsionador en el instante del comienzo de la polimerización. Los límites, arriba mencionados, de la formación de sedimento, se alcanzan cuando la concentración de emulsionador al comienzo de la polimerización se encuentra cerca de la concentración crítica de formación de micélulas (CMK). Cuanto más alta esté situada la concentración de emulsionador, tanto más baja será la formación de sedimento.

Para alcanzar una alta resistencia a congelación y a electrolito tiene que elegirse la concentración de emulsionadores no iónicos tanto más alta, cuanto más baja sea la formación de sedimento de la dispersión. La observancia de los límites arriba mencionados de sedimentación es especialmente importante cuando deban producirse dispersiones altamente concentradas, por ejemplo, aquéllas con más de 55% de contenido seco.

El invento no está limitado a dispersiones que estén preparadas según un determinado procedimiento. Sin embargo, es especialmente ventajoso hacer uso del procedimiento

376319

376319



1 de penetración de emulsión. En este procedimiento, una parte
de la fase acuosa se antepone en el recipiente de reacción,
y de acuerdo con lo arriba expuesto, se mezcla con una parte
del emulsionador aniónico y un iniciador de polimerización -
5 soluble en agua, formador de radical, por ejemplo, disulfato
de peróxido de amonio. El monómero se emulsiona en la parte
restante de la fase acuosa con la parte restante del emulsi-
onador y en el transcurso de varias horas, eventualmente con
una parte del iniciador, a temperatura de polimerización, se
10 introduce en el recipiente de reacción.

Los emulsionadores no iónicos adecuadamente sólo -
después de terminada la polimerización se agregan en calor.
Después de enfriar se establece débilmente alcalino.

En el así llamado procedimiento de introducción de
15 monómero, que también puede aplicarse, se antepone toda la -
fase acuosa en el recipiente de reacción y se dejan penetrar
paulatinamente los monómeros. Finalmente también es posible
emulsionar el monómero o una parte de ello en el recipiente
de reacción en la fase acuosa eventualmente conteniendo ini-
20 ciador y comenzar la polimerización por calentamiento o por
adición de un iniciador a temperatura de polimerización. Tam-
bién en este procedimiento se prefiere añadir los emulsiona-
dores no iónicos sólo después de amplia o total reacción de
los monómeros.

25 En los siguientes ejemplos se describirá la prepa-
ración de dispersiones resistentes a congelación y a electro-
lito según el invento. En todos los ejemplos se sigue el mé-
todo de trabajo subsiguiente.

376319



- 10 -

1 Método general de trabajo.

En una caldera de agitación usual para polimerización de emulsión, con camisa de calefacción, respectivamente de refrigeración, con mecanismo agitador y recipientes de su ministro de aportación, para la preparación de 100 partes de una dispersión de materia artificial al 50% se anteponen 20 partes de una solución acuosa al 0,05% de persulfato de amonio y un emulsionador aniónico y se calienta a 80°C. En el plazo de 4 horas se deja penetrar en flujo una emulsión de 50 partes de una mezcla de monómero en 30 partes de una solución acuosa del mismo emulsionador aniónico, que contiene 0,09 partes de persulfato de amonio, dentro del recipiente de reacción y se mantiene la temperatura, con constante agitación hasta 2 horas después de la terminación de la entrada de emulsión de monómero, a 80°C. Entonces se agrega una mezcla de un emulsionador no iónico, bajamente oxetilizado y de uno altamente oxetilizado en forma de una solución acuosa al 50%. Después de enfriamiento a 25°C se ajusta con amoniac - acuoso a pH 9,5 - 10,0.

20 Ejemplos 1 y 2

- Mezclas de monómeros de
- 45 % de peso de etilacrilato,
- 54 % de peso de estírol,
- 1 % de peso de ácido metacrílico

25 se polimerizan, como se ha descrito según el procedimiento de entrada de flujo de emulsión. Como emulsionador sirve un producto preparado a partir de 1 mol de tri-isobutilfenol y

30



6 FEB 1970

376319

- 11 -

1 7 moles de etilenóxido, seguidamente sulfirizado y neutralizado, que se introduce en dos partes (A_1 y A_2) en las siguientes cantidades, en cada caso referidas al peso de toda la fase acuosa:

5 Ejemplo 1 : $A_1 = 0,01 \%$; $A_2 = 0,24 \%$

Ejemplo 2 : $A_1 = 0,025\%$; $A_2 = 0,225\%$

El polimerizado de emulsión se estabiliza posteriormente con 4,75 %, referido al peso de la fase acuosa, de una mezcla de emulsionador de

10 70 % de i-nonilfenol - 8,5 a 9 moles de aducto de etilenóxido

30 % de i-nonilfenol - 100 moles de aducto de etilenóxido.

15 Las dispersiones obtenidas se diferencian en el valor de sedimentación. Ejemplo 1 - 63 %; Ejemplo 2 - 19 %.

Ejemplo 3

Una mezcla de monómero de
54 % de peso de etilacrilato,
45 % de peso de estírol,
20 1 % de peso de ácido metacrílico
se polimeriza en presencia del mismo emulsionador aniónico - que en los ejemplos 1 y 2, pero que se añade en porciones de 0,05 (A_1) y 0,2 % de peso (A_2), referido a la fase acuosa.
25 La dispersión se estabiliza posteriormente como en el ejemplo 1. El valor de sedimentación importa 10%.

30



376319

1 Ejemplo 4

Se repite el Ejemplo 1 con la diferencia de que se emplea una mezcla de monómero de

54 % de peso de N-butilacrilato

5 45 % de peso de estírol,

1 % de peso de ácido metacrílico. La dispersión estabilizada posteriormente tiene un valor de sedimentación de 33%.

10 Ejemplos 5 a 8

Mezclas de monómero de

(Ejemplo 5) 54 % de peso de metilacrilato,
45 % de peso de metilmetacrilato,
1 % de peso de ácido metacrílico;

15 (Ejemplo 6) 45 % de peso de etilacrilato,
54 % de peso de metilmetacrilato,
1 % de ácido metacrílico;

(Ejemplo 7) 10 % de peso de n-butilacrilato,
89 % de peso de n-butylmetacrilato,
1 % de peso de ácido metacrílico;

20 (Ejemplo 8) 45 % de peso de metilmetacrilato,
54,5% de peso de n-butilacrilato,
0,5% de peso de ácido itacónico

se polimerizan y estabilizan posteriormente con iguales clases y cantidades de emulsionadores que en el ejemplo 3. Los valores de sedimentación importan 18 %, 14 %, 7 % respectivamente 19 %.

6 FEB 19 1961

376319

1 Ejemplos 9 a 13

Mezclas de monómero de

45 % de peso de metilmetacrilato,

54 % de peso de butilacrilato,

1 % de peso de ácido metacrílico

5 se polimerizan en presencia del emulsionador aniónico utilizado en los ejemplos 1 y 2 y seguidamente se estabilizan posteriormente como en los anteriores ejemplos.

Ejemplo emulsionador aniónico valor de sedimentación

10	primera porción (en la iniciación) % referido a la fase acuosa	segunda porción (en la emulsión de monómeros) % referido a la fase acuosa	
15			
9	0,010	0,04	48 %
10	0,025	0,10	26 %
11	0,035	0,14	23 %
12	0,050	0,20	23 %
20	13	0,45	17 %

Ejemplos 14 - 17

25 Mezclas de monómeros de la composición descrita en los ejemplos 9 - 13 se polimerizan con los emulsionadores aniónicos mencionados en la Tabla, y las dispersiones se estabilizan posteriormente como en los ejemplos precedentes.

6 FEB 1951



376319

- 14 -

Ejemplo	Clase	Emulsionador		valor de sedimentación
		Cantidad (% referido a fase acuosa) (Iniciación)	(Aportación)	
14	Laurilsulfato sódico	0,02	0,08	67 %
15	"	0,05	0,20	34 %
16	Tetrasodio-N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecil-sulfosuccinato	0,017	0,07	17 %
17	C ₁₅ -parafin-sulfonato, Sal-Na	0,1	0,4	13 %

Ejemplo 18

Una mezcla de monómeros de

45 % de peso de metiletacrilato,
54 % de peso de butilacrilato,
1 % de peso de ácido metacrílico

se polimeriza en presencia de 0,25 %, referido a la totalidad de la fase de agua, de un tri-isobutilfenol reaccionado con 7 moles de etilenóxido, después sulfirizado y neutralizado, anteponiéndose 0,05 % y 0,20 % se aportan fluyendo con la emulsión de monómero. Para la estabilización posterior se utiliza una mezcla de

3,32 % de producto de reacción de 1 mol de diisobutilfenol con 8 a 10 moles de etilenóxido,



6 FEB 1970

376319

- 15 -

1 1,43 % de producto de reacción de 1 mol de isononilfenol con 100 moles de etilenóxido, referido respectivamente al peso de la fase de agua.

Ejemplo 19

5 Un polimerizado de emulsión, preparado como en el Ejemplo 18, se estabiliza posteriormente con una mezcla de 5,0 % de producto de reacción de 1 mol de isododecilfenol con 9 moles de etilenóxido,

10 1,43 % de producto de reacción de 1 mol de isononilfenol con 100 moles de etilenóxido.

Ejemplos 20 a 31

15 Para la estabilización posterior de polimerizados de emulsión, que han sido preparados como en el Ejemplo 18, se emplean los emulsionadores mencionados en la Tabla.

Ejemplo	Emulsionador bajamente oxetilizado			Emulsionador altamente oxetilizado			Valor de sedimentación
	Cantidad +)	Base hidrófoba	Mol KO	Cantidad +)	Base hidrófoba	Mol KO	
20	3,32 2,0	i-nonilfenol	8,5 6	1,43	i-nonilfenol	100	20
21	3,32	"	8,5	1,43 2,0	"	100 40	19
22	4,5	"	7,5	0,5	"	100	-
23	3,5 1,0	"	6 20	0,5	"	100	17
25	4,5	"	10,5	0,5	"	100	-
25	3,32	"	8,5	1,43	tributilfenol	50	19

./.

+) en % de peso referido a la fase de agua.

30

=6 FEB 19



376319

- 16 -

1	26	3,32	i-nonil fenol	8,5	1,43	C ₁₆ -C ₁₈ alcohol graso	80	20
	27	3,32	"	8,5	1,43	diisono- nilfenol	100	18
5	28	3,32	"	8,5	1,43	i-nonil- fenol	40	21
	29	3,32	"	8,5	1,43	"	50	20
	30	3,32	"	8,5	1,43	"	70	17
	31	2,5	i-tride cilalco hol	8	1,43	"	100	19

10

N O T A

15

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

20

1.- Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de materias artificiales resistentes a la congelación y a electrolito por polimerización de una mezcla de

25

- a) 0 a 70 % de peso de monómeros insaturados formadores de homopolimerizados duros
- b) 30 a 99,9 % de peso de monómeros insaturados formadores de homopolimerizados blandos
- c) 0,1 a 10 % de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico α - β -insaturado polimerizable en emulsión acuosa en presencia de iniciadores solubles en agua y emulsionantes aniónicos, caracterizado porque durante o después de la polimerización se agrega una mezcla de

30

376319

6 FEB 1970



376319

- 17 -

1 un alquilfenol o alcohol graso reaccionado con 7 a
12 moles de
óxido de etileno y de
un alquilfenol o alcohol graso reaccionado por lo
5 menos con 35 moles de
óxido de etileno
como emulsionadores adicionales.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se deja fluir la mezcla de monómeros pau-
10 latinamente en condiciones de polimerización en el recipiente
de polimerización.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque se deja fluir la mezcla de monómeros
en forma de una emulsión acuosa paulatinamente en condicio-
15 nes de polimerización en el recipiente de polimerización.

4.- Procedimiento para la preparación de dispersio-
nes acuosas de materias artificiales resistentes a la conge-
lación y a electrolito.

20 Según se describe y reivindica en la presente me-
moria, la cual consta de diecisiete hojas foliadas.

Madrid, a 6 Febrero 1970.

CARLOS ROEB
P.B.

25

30