

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	458376	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			2-5-77		

P.- 65.576

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	76/13315		3-5-76		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08F; C08J		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION EN SUSPENSION ACUOSA DEL CLORURO DE VINILO"

71	SOLICITANTE (S)
	SOLVAY & CIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

72	INVENTOR (ES)
	André PETIT

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

1 La presente invención se refiere a un pro-
cedimiento para la polimerización en suspensión acuosa,
de cloruro de vinilo, que conduce a polímeros no adheren-
tes, que convienen en particular para el calandrado rígi-
5 do a temperatura y cadencia elevadas. Se refiere, más en
particular, a un procedimiento perfeccionado en el que la
polimerización del cloruro de vinilo se efectúa en presen-
cia de una emulsión acuosa (látex) de un polímero acríli-
co.

10 Es sabido que el calandrado industrial de
poli(cloruros de vinilo) rígidos o semirrígidos, puede
conducir a problemas de pegado a los cilindros de las ca-
landras. Por esta razón, generalmente es preciso limitar-
se a temperaturas de calandrado del orden de 180°C, lo que
15 perjudica la productividad de las instalaciones de calan-
drado.

Se han propuesto ya diversos medios para
paliar este inconveniente. Un medio apropiado consiste en
utilizar para el calandrado rígido, polímeros modificados
20 de cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización de clo-
ruro de vinilo en presencia de diversos polímeros acríli-
cos.

La solicitud de patente alemana (DOS)
1.595.515, presentada el 30 de junio de 1966 a nombre de
25 Dynamit Nobel AG, describe un procedimiento para la fabri-
cación de polímeros de cloruro de vinilo, aptos para el
calandrado, según el cual se polimeriza el cloruro de vi-
nilo en suspensión acuosa, en presencia de 0,1 a 2% en pe-
so, expresado como materia seca, de una emulsión acuosa de
30 un homopolímero o de un copolímero de un acrilato de alco-

1 hilo. La polimerización se efectúa a temperatura constante en una primera etapa, después de lo cual se opera a una temperatura progresivamente creciente o decreciente, hasta la caída de presión. Un procedimiento como éste es
5 particularmente delicado de efectuar, y necesita la utilización de un aparato especial para la regulación térmica.

La patente belga 824 116, presentada el 6.1.1975, a nombre de Deutsche Solvay Werke GmbH divulga, por otra parte, la polimerización de cloruro de vinilo en
10 dispersión acuosa, en presencia de 0,5 a 1,5% en peso, expresado como materia seca, de una emulsión acuosa o de una solución de un copolímero de un acrilato de alcohol, que presenta una viscosidad relativa inferior a 1,1, y obtenida por polimerización en emulsión acuosa o en solución orgánica a una temperatura comprendida entre 80 y 140°C. Preferentemente, se utilizan copolímeros de un acrilato de alcohol y de nitrilo o de amida acrílicos. La toxicidad de
15 comonómeros tales como el nitrilo y la amida acrílicos, exige que se adopten precauciones particulares para manipularlos.

20 La solicitante ha encontrado ahora un procedimiento particularmente sencillo para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo no pegajosos, que no presenta los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior.

25 La presente invención concierne por lo tanto a un procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo en presencia de una emulsión acuosa de un polímero acrílico, caracterizado porque el polímero acrílico es un homopolímero de un acrilato de alcohol.

30

1 hilo, cuyo índice de viscosidad medido a 25°C en ciclohexanona, es como máximo igual a 60 litros/kg.

El índice de viscosidad ("viscosity number") se define como que es la relación entre la viscosidad específica y la concentración.

La solicitante ha descubierto, en efecto, que cuando se polimeriza cloruro de vinilo en suspensión acuosa, en presencia de un homopolímero de acrilato de alcohol, denominado en lo que sigue poli(acrilato de alcohol), que presenta un índice de viscosidad juiciosamente escogido, es posible obtener polímeros de cloruro de vinilo que pueden ser calandrados sin problemas, a una cadencia muy elevada y a temperaturas del orden de los 200°C.

Generalmente, se prefiere utilizar un poli(acrilato de alcohol), cuyo índice de viscosidad medido a 25°C en ciclohexanona, es por lo menos igual a 20 litros/kg.

Los mejores resultados se obtienen cuando se polimeriza cloruro de vinilo en presencia de un poli(acrilato de alcohol), cuyo índice de viscosidad está comprendido entre 25 y 45 litros/kg y, más particularmente, entre 30 y 40 litros/kg.

En tanto se utilice un poli(acrilato de alcohol), cuya viscosidad responda a la condición arriba mencionada, la naturaleza de los radicales alcohol no es particularmente esencial. Generalmente, se utilizan poli(acrilatos de alcohol), cuyo radical alcohol, lineal o ramificado, comprende de 2 a 6 átomos de carbono. Según lo que ha comprobado la solicitante, el poli(acrilato de n-butilo) es muy particularmente apropiado para la fabricación

1 de polímeros de cloruro de vinilo, no pegajosos, según el procedimiento de la presente invención.

La cantidad de poli(acrilato de alcohol) que conviene utilizar, puede variar en una cierta medida. Sin embargo, no se sobrepasan, generalmente, contenidos de aproximadamente 3% en peso, expresados en materia seca con relación al cloruro de vinilo monómero empleado. La presencia de cantidades más importantes de poli(acrilato de alcohol), hace correr el riesgo, en efecto, de perjudicar la cinética de la polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo y la granulometría de los polímeros obtenidos, así como la transparencia de los productos acabados. La solicitante ha observado, por otra parte, que la utilización de cantidades inferiores a aproximadamente 15 1% en peso, no aporta una mejora significativa de la resistencia a la adherencia del poli(cloruro de vinilo) modificado. Generalmente, se utiliza, por lo tanto, de 1 a 2 % en peso de un poli(acrilato de alcohol), cuyo índice de viscosidad es, en general, inferior o igual a 60 litros/kg.

Según un modo de realización totalmente preferido en particular, se polimeriza el cloruro de vinilo en presencia de 1,3 a 1,8% en peso, expresado en materia seca de una emulsión acuosa, de poli(acrilato de n-butilo).

25 El poli(acrilato de alcohol) se fabrica por polimerización en emulsión acuosa, en presencia de los ingredientes usuales de este tipo de polimerización, a saber de generadores de radicales libres hidrosolubles, tales como, por ejemplo, persulfatos alcalinos y de amonio y agentes emulsionantes, tales como alcohol sulfonatos alcalinos.

30

1 Preferentemente, se utiliza persulfato de amonio como ini-
ciador sin ningún activador. La solicitante ha comprobado
que la utilización de persulfato de amonio en cantidades
muy pequeñas, que no sobrepasan generalmente las 0,01 par-
5 tes en peso por cada 1.000 partes de acrilato de alcoholo,
conduce, sin ningún activador, a la obtención de látex es-
tables, y ello en lapsos de tiempo relativamente cortos,
que no sobrepasan generalmente las 4 horas.

A fin de asegurar la obtención de políme-
10 ros que respondan a las exigencias de viscosidad, la poli-
merización se efectúa en presencia de uno o varios agentes
de transferencia de cadena, tales como los alcanotioles,
en cantidades juiciosamente escogidas. Habitualmente, se
utiliza una dosis de agente de transferencia de aproxima-
15 damente 0,5 % en peso, con relación al acrilato de alcoholo
empleado.

Según las comprobaciones de la solicitante,
la temperatura de polimerización en emulsión acuosa del
acrilato de alcoholo, influye poco sobre la viscosidad del
20 poli(acrilato de alcoholo). Generalmente, el acrilato de
alcoholo se polimeriza a una temperatura aproximadamente
constante, comprendida entre 50 y 90°C. En ciertos casos,
puede ser ventajoso efectuar la polimerización a una tem-
peratura aproximadamente constante, hasta la obtención de
25 un grado de conversión de aproximadamente el 85%, y efec-
tuar seguidamente una polimerización posterior, a fin de
impulsar el grado de conversión, preferentemente, hasta un
valor igual o superior al 95%. La utilización de látex ob-
tenidos por polimerización de acrilatos de alcoholo, con
30 un grado de conversión de por lo menos el 95%, garantiza

1 una realización facilitada de la polimerización ulterior
del cloruro de vinilo en suspensión acuosa, así como la
obtención de polímeros que presentan una granulometría óp-
tima y que pueden ser transformados en productos acabados
5 transparentes. La polimerización posterior se efectúa, ge-
neralmente, por inyección de una dosis suplementaria y
apropiada de catalizador, llegado el caso, combinada con
una elevación de la temperatura de polimerización. Mientras
que al principio de la polimerización, la utilización de
10 dosis elevadas de catalizador tiene un efecto desfavorable
sobre el índice de viscosidad del poli(acrilato de alcohilo),
no es este el caso cuando se inyectan cantidades su-
plementarias y relativamente elevadas de catalizador, des-
pués de que el grado de conversión haya alcanzado por lo
15 menos el 80%. En esta etapa, se inyectan, llegado el caso,
de 0,01 a 0,2% en peso de iniciador.

La polimerización en suspensión acuosa del
cloruro de vinilo en presencia de una emulsión acuosa de
un poli(acrilato de alcohol), cuyo índice de viscosidad
20 es como máximo igual a 60 litros/kg, no plantea ningún pro-
blema particular. Esta se efectúa de manera conocida en
sí, en presencia de agentes dispersantes usuales y de gene-
radores de radicales libres solubles en el cloruro de vini-
lo e igualmente usuales. La solicitante ha comprobado, sin
25 embargo, que el empleo de parejas definidas de agentes dis-
persantes y de iniciadores, garantiza una cinética de poli-
merización rápida y una reducción de las incrustaciones de
las autoclaves.

Según un primer modo de realización prefe-
30 rido, se polimeriza, por lo tanto, el cloruro de vinilo en

1 suspensión acuosa, en presencia de un azo-bis-nitrilo, tal como el azo-bis-valeronitrilo como iniciador y de un derivado celulósico hidrosoluble, tal como la metilhidroxipropilcelulosa, como agente dispersante.

5 Según un segundo modo de realización preferido, el cloruro de vinilo se polimeriza en presencia de una pareja catalítica que comprende un peroxidicarbonato de dialcoholo de cadenas de alcoholo cortas, y un peróxido de alcanóilo de cadena de alcanóilo larga, tales como
10 el peroxidicarbonato de dietilo y el peróxido de lauroílo, y de un poli(alcohol vinílico) obtenido por hidrólisis parcial de un poli(acetato de vinilo) como agente dispersante.

15 Las cantidades de iniciador (s) y de agente dispersante son las utilizadas generalmente para la polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo. Las cantidades óptimas pueden ser determinadas por vía experimental en cada caso particular.

20 La temperatura de polimerización del cloruro de vinilo no es crítica. Generalmente es aproximadamente constante y está comprendida entre 40 y 80°C.

25 La polimerización del cloruro de vinilo según el procedimiento de la invención, conduce a polímeros de cloruro de vinilo que presentan propiedades interesantes para su empleo en calandrado a cadencia y temperatura elevadas, sin que sea necesario recurrir a copolímeros acrílicos difíciles de obtener, o a una técnica de polimerización particularmente complicada. Las películas y las
30 hojas obtenidas por calandrado de los polímeros fabricados según el procedimiento de la invención, son transparentes

1 y convienen muy particularmente para el embalaje. La uti-
lización de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos
según el procedimiento de la invención, para la fabrica-
ción por calandrado de películas y de hojas destinadas
5 principalmente al embalaje, entra, por lo tanto, igualmen-
te en el marco de la presente invención.

Los ejemplos que siguen ilustran la presen-
te invención, pero sin limitarla.

10 El efecto antipegajosidad de los polímeros
de cloruro de vinilo, se valora por amasado de hojas lami-
nadas, a 200°C, en una amasadora de cilindros.

Las hojas laminadas se preparan por amasa-
do de una mezcla previa, cuya composición ponderal es la
siguiente:

15	- polímero de cloruro de vinilo	100
	- lubricante	1,5
	- agente de estabilización a base de estaño	1,8

20 Después de haber amasado la mezcla previa
durante 60 segundos a 200°C, (preparación de la hoja lami-
nada), se vuelve a poner el cronómetro a cero (tiempo t_0).

25 Cada 60 segundos se corta la hoja laminada
a lo largo de toda su longitud, se la retira de la amasado-
ra y, después de haberla doblado rápidamente en dos, se la
vuelve a introducir inmediatamente en los cilindros. Se va-
lora el poder antipegajosidad de las hojas laminadas, ano-
tando para cada ensayo el tiempo en minutos (contado a par-
tir de t_0) que transcurre hasta que la hoja laminada des-
prendida y vuelta a introducir en los cilindros, se adhiero
30 re a ellos por sí misma.

1 La duración máxima de los ensayos es de
20 minutos. Cuando no se observa ningún efecto de adhe-
rencia al cabo de los 20 minutos, se considera que no
5 existe pegado. Por otra parte, se ha comprobado que los
polímeros que no se adhieren en el presente ensayo más
que al cabo de 6 a 7 minutos a los cilindros calentados
a 200°C, convienen perfectamente para el calandrado indus-
trial a temperaturas y cadencia elevadas.

10 Los ejemplos 1, 2, 3 y R4 muestran la inci-
dencia del índice de viscosidad del poli(acrilato de n-bu-
tilo), sobre el comportamiento al calandrado del polímero
de cloruro de vinilo modificado.

Ejemplo 1.

15 a) Fabricación de un látex de poli(acrila-
to de n-butilo).

En un autoclave de 3,5 litros, provisto de
una doble pared y de un agitador, se introducen sucesiva-
mente, agitando (200 revoluciones/minuto) 2.000 g de agua
20 desmineralizada, 1.000 g de acrilato de n-butilo, 5 g de
dodecanotiol y 10 g de alcohol sulfonato sódico. Se cierra
el autoclave y se elimina el oxígeno haciendo el vacío y
barriendo con nitrógeno alternativamente. Se calienta el
medio a 60°C. Una vez que se ha alcanzado esta temperatura
25 (tiempo t_0), se introducen 0,005 g de persulfato amónico,
y se mantiene la temperatura a 70°C.

A $t_0 + 7$ horas, se desgasifica la emulsión
acuosa y se vacía el autoclave para recoger la emulsión
acuosa. Su contenido de materia seca se eleva a 29,2%. El
30 índice de viscosidad del poli(acrilato de n-butilo), medi-

1 do a 25°C en ciclohexanona, se eleva a 38 litros/kg.

b) Polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo.

5 En un autoclave de 4,5 litros provisto de una doble pared, se introducen sucesivamente, agitando (200 revoluciones por minuto), 1.425 g de agua desmineralizada, 2,75 g de poli(alcohol vinílico), 0,3 g de alcohol graso superior, 0,4 g de peróxido de lauroilo, 61,6 g de la emulsión acuosa obtenida en a) [es decir 18 g de
10 poli(acrilato de n-butilo)] y 0,25 g de peroxidicarbonato de dietilo. Se cierra el autoclave y se mantiene la agitación (500 revoluciones por minuto) durante una decena de minutos. Se hace un vacío parcial en el autoclave (100 mm Hg absolutos), después se le somete a un barrido con
15 nitrógeno (600 mm Hg absolutos) antes de volver a hacer en él el mismo vacío parcial. Se introducen en él entonces, rápidamente, 1.000 g de cloruro de vinilo. Se vuelve a iniciar la agitación (500 revoluciones por minuto) y se calienta el medio a 66°C. Este momento en el que se inicia
20 la polimerización, se considera como el principio del ciclo de polimerización. Al cabo de 8 horas, se desgasifica la suspensión acuosa (rebajando la presión a 500 mm Hg absolutos), se filtra con succión el polímero, y se seca en las condiciones usuales (65°C durante 2 horas). Los resulta
25 dos del ensayo de adherencia se recogen en la Tabla 1 del anexo.

Ejemplo 2.

a) Se fabrica un látex de poli(acrilato de
30 n-butilo), en condiciones de todo punto conformes a las del

1 Ejemplo 1 a), excepto que se utilizan 4 g de 1-dodecanotiol. Se obtiene una emulsión acuosa que contiene 30,3%
de materia seca. El índice de viscosidad del poli(acrilato
to de n-butilo), medido a 25°C en ciclohexanona, se eleva
5 a 43 litros/kg.

b) Se polimeriza el cloruro de vinilo en
suspensión acuosa, en presencia de 1,8% en peso, expresa-
do en materia seca, de poli(acrilato de n-butilo) obteni-
do en a). El modo de operación está conforme en todo pun-
10 to con el descrito en el Ejemplo 1 b).

Los resultados del ensayo de adherencia se
recogen en la Tabla 1 del anexo.

Ejemplo 3.

15 a) Se fabrica un látex de poli(acrilato de
n-butilo) en condiciones de todo punto conformes con las
del Ejemplo 1a) a excepción de que se utilizan 13 g de
1-dodecanotiol. Se obtiene una emulsión acuosa que contie-
ne 25,7 % de materia seca. El índice de viscosidad del
20 poli(acrilato de n-butilo) se eleva a 54 litros/kg (25°C,
ciclohexanona).

b) Se polimeriza el cloruro de vinilo en sus-
pensión acuosa, en presencia de 1,8% en peso, expresado co-
mo materia seca, de poli(acrilato de n-butilo) obtenido en
25 a). El modo de operación está conforme de todo punto con
el descrito en el Ejemplo 1b).

Los resultados del ensayo de pegajosidad se
recogen en la Tabla I del anexo.

Ejemplo R4

30

1 a) Se fabrica un látex de poli(acrilato de
n-butilo) en condiciones de todo punto conformes con las
del Ejemplo 1a, a excepción de que se utilizan 2 g de
1-dodecanotiol. Se obtiene una emulsión acuosa que contie
5 ne 16,9% de materia seca. El índice de viscosidad del
poli(acrilato de n-butilo) se eleva a 71 litros/kg (25°C,
ciclohexanona).

b) Se polimeriza el cloruro de vinilo en
suspensión acuosa, en presencia de 1,8% en peso, expresado
10 como materia seca, de poli(acrilato de n-butilo) obtenido
en a). El modo de operación está conforme de todo punto
con el descrito en el Ejemplo 1 b).

Los resultados del ensayo de pegajosidad
se recogen en la Tabla 1 del anexo.

15 Los ejemplos 5, 6, 7, 8 y 9 muestran la in
cidencia del contenido de poli(acrilato de alcoholilo), so
bre la pegajosidad.

En todos estos ejemplos se ha utilizado la
emulsión acuosa de poli(acrilato de n-butilo) obtenida en
20 el Ejemplo 1 a)

Los ejemplos 5, 6 y 7 conciernen a la poli
merización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo, con
forme al modo de operación del Ejemplo 1a), a excepción de
que se ha hecho variar la cantidad de poli(acrilato de n-bu
25 tilo) (cfr. Tabla II).

Los ejemplos 8 y 9 conciernen a la polimeri
zación en suspensión acuosa del cloruro de vinilo, en pre
sencia de azo-bis-valero-nitrilo como iniciador (0,5 o/oo
en peso) y de una metil hidroxipropilcelulosa como agente
30 dispersante. (1,75 o/oo en peso, con relación al cloruro de

1 vinilo monómero). Las demás condiciones de operación es-
tán conformes con las descritas en el Ejemplo 1 b).

Los resultados de los ensayos 5, 6, 7, 8 y
5 9, se consignan en la Tabla II del anexo

TABLA I

Influencia de la viscosidad reducida del poli(acrilato
de alcohol)

10

Nº del ejemplo	1	2	3	R4
Indice de viscosidad, l/g	38	43	54	71
Pegajosidad, minutos	nula	11	8	4

15

TABLA II

Influencia de la cantidad de poli(acrilato de alcohol)

20

Nº del ejemplo	5	6	7	8	9
Poli(acrilato de n-butilo), % en peso	1,5	1,3	1,0	1,8	1,3
Pegajosidad, minutos	nula	nula	8	nula	nula

25

REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1A.- Procedimiento para la polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo, en presencia de una emulsión acuosa de un polímero acrílico, caracterizado porque el polímero acrílico es un homopolímero de un acrilato de alcohol, cuyo índice de viscosidad medido a 25°C en ciclohexanona, es como máximo igual a 60 litros/
15 kg.

20 2A.- Procedimiento según la reivindicación 1A, caracterizado porque el polímero acrílico es un homopolímero de un acrilato de alcohol, cuyo índice de viscosidad medido a 25°C en ciclohexanona, es por lo menos igual a 20 litros/kg.

3A.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1A y 2A, caracterizado porque el índice de viscosidad del homopolímero de acrilato de alcohol está comprendido entre 25 y 45 litros/kg.

25 4A.- Procedimiento según la reivindicación 3A, caracterizado porque el índice de viscosidad del homopolímero de acrilato de alcohol, está comprendido entre 30 y 40 litros/kg.

30 5A.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1A a 4A, caracterizado porque el homopolímero de acrilato de alcohol, está comprendido entre 25 y 45 litros/kg.

1 polímero de acrilato de alcohol presenta un radical al-
coholo, lineal o ramificado, que comprende de 2 a 6 áto-
mos de carbono.

5 6a.- Procedimiento según la reivindicación
5a, caracterizado porque el homopolímero de acrilato de
alcoholo es el poli(acrilato de n-butilo).

10 7a.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado porque la po-
limerización del cloruro de vinilo se efectúa en presen-
cia de 3% como máximo de una emulsión acuosa de un homo-
polímero de acrilato de alcoholo, expresándose la concen-
tración en peso de materia seca con relación al peso de
cloruro de vinilo empleado.

15 8a.- Procedimiento según la reivindicación
7a, caracterizado porque la polimerización del cloruro de
vinilo se efectúa en presencia de por lo menos un 1% de
una emulsión acuosa de un homopolímero de acrilato de al-
coholo.

20 9a.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 7a y 8a, caracterizado porque la po-
limerización del cloruro de vinilo se efectúa en presencia
de 1,3 a 1,8% de un homopolímero de acrilato de alcoholo.

25 10a.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1a a 9a, caracterizado porque la emul-
sión acuosa del homopolímero de acrilato de alcoholo pro-
viene de la polimerización en emulsión acuosa de un acríla-
to de alcoholo, iniciada por un persulfato escogido entre
los persulfatos alcalinos y de amonio.

30 11a.- Procedimiento según la reivindicación
10a, caracterizado porque el persulfato es el persulfato

1 de amonio.

12a.- Procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1a a 11a, caracterizado porque
la emulsión acuosa del homopolímero de acrilato de alco-
5 hilo proviene de la polimerización en emulsión acuosa de
un acrilato de alcohol en presencia de un agente de trans-
ferencia de cadena.

13a.- Procedimiento según la reivindica-
ción 12a, caracterizado porque el agente de transferencia
10 de cadena es un alcanotiol.

14a.- Procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1a a 13a, caracterizado porque la
emulsión acuosa del homopolímero de acrilato de alcohol
proviene de la polimerización en emulsión acuosa de un
15 acrilato de alcohol, con un grado de conversión del 85%
como mínimo.

15a.- Procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1a a 14a, caracterizado porque
ésto se aplica a la polimerización en suspensión acuosa
20 del cloruro de vinilo, en presencia de un azo-bis-nitrilo
como iniciador, y de un derivado celulósico hidrosoluble
como agente dispersante.

16a.- Procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 1a a 14a, caracterizado porque se
25 aplica a la polimerización en suspensión acuosa del cloru-
ro de vinilo, en presencia de un peroxidicarbonato de di-
alcohol, y de un peróxido de alcanóilo, como iniciadores,
y de un poli(alcohol vinílico), como agente dispersante.

17a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION
30 EN SUSPENSION ACUOSA DEL CLORURO DE VINILO".

1

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

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

5

Madrid,

02.10.1977

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

10

15

20

25

30
JMM/.