

196284

10 FEB



PATENTE DE INTRODUCCION

I.C.I. Case P.5590.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de cloruro
"vinílico".

=====

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
domiciliados en Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

La presente invención se refiere a la polimeriza-
ción del cloruro vinílico y se relaciona más particularmente
con un procedimiento perfeccionado para efectuar la polimeri-
zación de cloruro vinílico para dar elevados polímeros
5. en el que la polimerización se ejecuta en un medio acuoso
y en el que el procedimiento consiste en proveer los
oportunos medios, mediante los cuales aumenta la velocidad
de polimerización.

Como queda expresado, la invención se refiere
10. a la polimerización de cloruro vinílico para formar

196284

10 FEB



- elevados polímeros, pero no se limita a la fabricación de elevados polímeros, de cloruro vinílico solo, sino que incluye tambien la fabricación de elevados polímeros, que son interpolímeros, es decir, polímeros elevados cuyas moléculas a modo de cadena se forman de elementos, no solamente de radicales divalentes $-CH^2-CHCl^1$, sino que algunos elementos pueden ser de los radicales divalentes correspondientes de otros compuestos de naturaleza olefínica polimerizable, sobrentendiéndose que cuando una mezcla de compuestos monómeros se trata según la invención, para dar un polímero elevado, el cloruro vinílico es en tal mezcla el ingrediente preponderante.
- 15.
- 20.

- Ejemplos de otros compuestos de naturaleza olefínica polimerizable son los ésteres, nitrilos y amidas de ácidos acrílico, metacrílico, fumárico y maléico, los ésteres y éteres vinílicos, el estireno y el dicloretileno asimétricos.
- 25.

- Según ya se sabe, el cloruro vinílico es un gas licuado a $-40^{\circ} C.$ a la presión atmosférica. En la memoria descriptiva de la patente inglesa nº 410.132 se ha propuesto polimerizar cloruro vinílico en emulsión acuosa, usando una presión que es del orden de su tensión de vapor y no más elevada de 30 atmósferas, y la temperatura de polimerización de tal procedimiento es convenientemente de $35^{\circ} C.$ a $80^{\circ} C.$ y preferentemente de $40^{\circ} C.$ a $55^{\circ} C.$ Tambien pueden emplearse diferentes aceleradores de polimerización, entre ellos el ácido persulfúrico. Además, se ha propuesto, cuando se trabaja en gran escala de fabricación, introducir el cloruro vinílico, mientras se está agitando, el líquido acuoso, en el recipiente de reacción en la proporción en que
- 30.
- 35.
- 40.

70 FEB



la polimerización tiene lugar. Para la emulgación se emplean agentes dispersadores y emulgadores conocidos. Como tiempo para la polimerización se citan de 16 a 48 horas.

45. Tambien se ha propuesto en la memoria descriptiva de la patente inglesa nº 467.167, interpolimerizar cloruro vinílico con proporciones específicas de un ácido o amida de las series acrílicas o alfa-beta-no saturadas, alfa-beta-dicarboxílica y con o sin una substancia más, acuosolubles polimerizables, en las mismas condiciones y se describe por ejemplo, para polimerizar juntos, empleando persulfato potásico, cloruro vinílico y ácido maleico, emulgados con sulfonato alfa-hidroxiocetadecano-sódico en 36 horas a 40º C.

50. Además, se ha propuesto producir productos de interpolimerización, polimerizando cloruro vinílico en emulsión acuosa, empleando como catalizador por ejemplo, persulfatos solubles, según la memoria descriptiva de la patente inglesa nº 466.898, con ésteres de ácido maléico y según la patente inglesa nº 476.727 con ésteres de ácido fumárico.

55. Tambien se polimerizan compuestos monoméricos gaseosos por ejemplo, cloruro vinílico, con, por ejemplo, persulfato potásico, según la patente inglesa nº 482.583, haciéndolo ascender en forma de finas burbujas a través de una columna de líquido, o, según la patente inglesa nº 482.647 agitando intensamente el gas en un medio líquido similar.

60. Además, se ha propuesto en la patente inglesa nº 494.772, polimerizar substancias monoméricas, incluyendo el cloruro vinílico, en presencia de agua sin añadir agentes emulgadores en presencia de perácidos o sales de los mismos para obtener productos emulgados. Por ejemplo, se indican

- 70.



para polimerizar juntos acetato vinílico y cloruro vinílico, en presencia de alguna cantidad de tolueno, dar una emulsión de agua en aceite, pasadas de 3 a 12 horas a 70° C.

75.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que cuando se añade un compuesto capaz de fijar oxígeno molecular a una mezcla acuosa que contenga cloruro vinílico, un persulfato acuoso soluble y si se desea otro compuesto de naturaleza olefínica polimerizable,

80.

entonces la proporción de polimerización aumenta, y efectivamente, aumenta más de cuanto podía esperarse, aun cuando si se tiene en cuenta la posibilidad de que dicha adición del citado compuesto con propiedades reducidas sirve,

85.

destruyéndole, para impedir que el oxígeno molecular, o sea atmosférico, intercepte la polimerización.

90.

Nuestra invención comprende un procedimiento en el que el cloruro vinílico por sí mismo o junto con uno o más de otros compuestos de naturaleza olefínica polimerizable, según se ha expresado anteriormente, y como queda indicado no en cantidad predominante, hace que se polimerice en medio acuoso y en presencia de un persulfato acuoso soluble y de un compuesto acuoso soluble capaz de fijar oxígeno molecular.

95.

El medio acuoso puede ser tal que el cloruro vinílico se disuelva, por ejemplo, puede ser una mezcla de agua con un alcohol, tal como etanol. Alternativamente, el medio acuoso puede ser tal que se forme una emulsión, por ejemplo, la misma agua.

100.

El medio acuoso puede ser débilmente ácido, o débilmente alcalino, pero se hace débilmente alcalino cuando



se emplea cloruro vínicico emulgado, con tales agentes emulgadores que sean afectados por el ácido y cuando se desée evitar que el polímero dispersado se coagule y resulten inconvenientes mecánicos.

105. Ejemplós de compuestos acuosolubles capaces de fijar oxígeno molecular que pueda ser añadido, son ácidos sulfurosos y sus sales acuosolubles, hidrosulfitos acuosolubles (o sea, disionitas, véase Journal of the Chemical Society 1940, página 1408), piro-sulfitos acuosolubles, por ejemplo, metabisulfito potásico, hidroxilamina e hidracina y sus sales acuosolubles, ácido tioglicólico y sus sales acuosolubles.

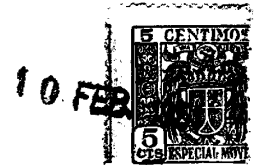
110. Los persulfatos acuosolubles pueden ser las sales de amonio, de sodio y de potasio, de lo que ahora se denomina ácido peroxidisulfúrico (véase Journal of the Chemical Society 1940, página 1408-9).

115. Cuando el medio acuoso es tal que el cloruro vínicico no está disuelto o completamente disuelto, sino dispersado en forma de burbújas, gotitas o pequeñas partículas, entonces puede contener un agente emulgador, o no. Agentes emulgadores apropiados son los jabones, las sales acuosolubles de grasas sulfonadas animales y vegetales y aceites, y las sales acuosolubles de los ésteres sulfúricos de los denominados alcoholes grasos, o sea, los alcoholes que corresponden con los ácidos grasos de grasas animales y vegetales y aceites.

120. La emulgación se efectúa mediante agitado o removido.

125. Como se comprenderá por los ejemplos que se dan a continuación, existe un aumento en la velocidad de la poli-

130.



merización que hace posible polimerizar a temperaturas más reducidas de las que hasta ahora han venido utilizándose, y hemos descubierto que de este modo obtenemos polímeros de una solubilidad tan baja en disolventes que, evidentemente, son de peso molecular más elevado.

135.

Asimismo, como consecuencia del aumento de velocidad de la polimerización, esta última puede efectuarse con más facilidad de un modo continuo y es una característica de la presente invención, ejecutar el procedimiento de polimerización de un modo continuo, si así se desea.

140.

Dicha polimerización continua puede efectuarse por ejemplo, haciendo pasar una emulsión de cloruro vinílico junto con, si así se desea, otros compuestos de naturaleza olefínica polimerizable en un medio acuoso que contiene un persulfato acuoso soluble y un compuesto acuoso soluble capaz de fijar oxígeno a través de un tubo que se calienta a una temperatura tal que la polimerización tiene lugar según vá pasando la emulsión a lo largo del tubo y sale por el otro extremo del mismo una dispersión de material polímero. El tubo,

145.

si se desea, puede ponerse en movimiento rotatorio o giratorio, o puede estar construido de tal modo que se produzca una turbulencia en la emulsión. Semejante agitación es con frecuencia ventajosa. Alternativamente se puede introducir cloruro vinílico en forma gaseosa, por la base de una torre

150.

que contiene el medio acuoso, que tiene en solución el persulfato acuoso soluble y el compuesto acuoso soluble capaz de fijar oxígeno. El cloruro vinílico gaseoso se eleva en una corriente de burbujas hacia la parte superior de la torre y al hacer esto produce la polimerización. Debido al

155.

aumento obtenido en la velocidad, trabajando de acuerdo con

160.



el procedimiento según la presente invención, la concentración de material polímero en la torre aumenta en una proporción tal que se puede cuando esta concentración se ha elevado en medida suficiente, retirar la dispersión que contiene material polímero desde la base de la torre, mientras que se suministra un nuevo medio acuoso en la parte superior de la torre a la misma velocidad. De este modo el procedimiento puede tener lugar de un modo continuo.

165. El producto obtenido por el procedimiento objeto de la presente invención, consiste en un material polímero en suspensión o dispersión en el medio acuoso. De esta mezcla se puede aislar material polímero, si se desea, por filtración en algunos casos, o en otros casos en que está en dispersión muy fina, en el medio acuoso, podrá coagularse primero mediante adición de acetato de plomo, o de cloruro sódico u otro electrolito apropiado, y después filtrarle. Alternativamente, como sucede con frecuencia, aquellas sustancias sólidas que están presentes en solución en el medio acuoso, no son perjudiciales si están presentes en el producto final, el material polímero se puede separar de las porciones volátiles del medio acuoso meramente por evaporación, ya sea a granel o sometiendo la dispersión en forma de un rociado fino a una corriente de aire caliente con lo cual el cloruro polivinílico sólido se obtiene en forma de un polvo muy fino.
- 170.
- 175.
- 180.
- 185.

La invención se ilustra, pero no se limita en modo alguno, en los ejemplos siguientes, en los que las partes están tomadas en peso. En dichos ejemplos en los que se da un valor K que es una medida del tamaño molecular del polímero y está calculado de la viscosidad a 20° C. de un 1%

190.

196284

- 8 -

10 FEB 1951



solución del polímero en dicloruro etilénico empleando la ecuación de Tikentscher (Cellulosechemie 1932 13.60).

EJEMPLO 1.

195. En un autoclave de acero inoxidable capaz de contener 3500 partes de agua, se echaron 1500 partes de agua, 11,25 partes de sal sódica de ácido oleico sulfonado, 11,25 partes de persulfato amónico, 5,6 partes de hidróxido sódico, 7,50 partes de hidrosulfito sódico y 533 partes de cloruro vinílico. El pH del líquido acuoso en esta fase es
200. de 8,5. Se cerró el autoclave y se hizo girar dando vueltas en un recipiente de agua a 35° C. Se vió descender la presión de 90 libras por pulgada cuadrada a cero en el indicador en 40 minutos. El autoclave se abrió entonces.

205. De este modo se obtuvo una dispersión acuosa de cloruro polivinílico la cual se coagula mediante adición de 500 partes de solución 25% de cloruro sódico acuoso. El producto así obtenido se lava con agua hasta que queda libre de la sal y se seca. El rendimiento es 484 partes; valor K: 66.

210.

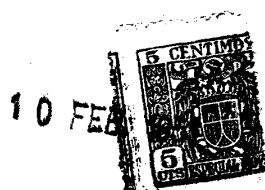
EJEMPLO 2.

Este ejemplo es similar al ejemplo 1, excepto que se emplean 480 partes de cloruro vinílico y el recipiente se mantiene a 21° C. La indicación de presión descendió a cero en 90 minutos.

215.

Rendimiento 444 partes Valor K: 77.

220. Cuando se repite la operación anterior, sin que haya presente hidrosulfito sódico, pero con una suficiente cantidad de hidróxido sódico para dar al líquido acuoso un valor pH de 8,5, entonces no existe polimerización aun en un periodo de 19 horas a 22° C.

EJEMPLO 3.

Este ejemplo es similar al ejemplo 1, con la excepción de que se emplean 510 partes de cloruro vinílico y el recipiente se mantiene a 42 C. Durante las primeras 6
225. horas de rotación, la presión dentro del autoclave es de unas 18 libras por pulgada cuadrada, pero después de 22 horas descendió a cero. De este modo se obtiene una dispersión de una consistencia cremosa de la que se separa el cloruro vinílico como en el Ejemplo 1. El rendimiento es de
230. de 396 partes.

Este polímero tiende sencillamente a hincharse cuando se calienta a 100° en disolventes, por ejemplo, bicloruro etilénico, tetracloreto, que se emplean usualmente para disolver el cloruro polivinílico. De conformidad su valor
235. K no puede determinarse por el método usado en los productos de los Ejemplos 1-4 y todo cuanto puede decirse es que su peso molecular debe ser más alto del que hasta ahora se ha registrado para cloruro vinílico polimerizado.

EJEMPLO 4.

240. En un autoclave adaptado para que tenga lugar la agitación y removido o rotación, capaz de contener 300 partes de agua, se echaron 100 partes de agua fría, 0,75 partes de persulfato amónico, 0,75 partes de sal sódica de ácido oléico sulfonado, 0,31 partes de hidróxido sódico
245. y 0.40 partes de hidrosulfito sódico (ditionita sódica). Después se hicieron pasar 20 partes de cloruro pvinílico bajo presión. En esta fase el líquido acuoso tenía un pH de 8.5. El recipiente se hizo girar dando vueltas en un baño de agua a 45° C. durante 45 minutos, es decir, hasta
250. que la presión interior deje de descender según se compruebe

10 FEB



por la lectura del indicador. De este modo se obtiene una dispersión de cloruro polivinílico de la cual se separa el polímero añadiendo 50 partes de solución de cloruro acuoso (25%). El coágulo así obtenido se lava con agua hasta
255. que queda libre de sal y luego se seca.

El rendimiento es 19.5 partes Valor K: 43.

EJEMPLO 5.

En un autoclave de acero inoxidable capaz de contener 1700 partes de agua se echaron 600 partes de agua
260. fría, 6.0 partes de persulfato de amonio, 3.0 partes de hidrosulfito sódico y 200 partes de cloruro vinílico. El autoclave se cerró después y se hizo girar dando vueltas durante 90 minutos en un baño de agua a 25° C.

De este modo se obtiene una dispersión que difiere
265. de las obtenidas en los ejemplos 1-4 en que las partículas de cloruro vinílico son lo suficientemente grandes para que el polímero se separe del líquido acuoso por simple filtración. El polímero se filtra, se lava con agua y se seca.

Rendimiento: 168 partes. Valor K: 80.

270. En la tabla siguiente se dan otros Ejemplos.

Dichos Ejemplos son similares al Ejemplo 4, con la excepción de las variaciones indicadas en la tabla y con la excepción también de que en el Ejemplo 6 la sal sódica del éster de ácido sulfúrico de alcoholes espermacéticos aparecen como un agente emulgador. Los rendimientos son en partes
275. a partir de 20 partes de cloruro vinílico.

196284



10 FEB. 1965

- 11 -

Nº.	Compuesto con propiedades reducidas.	pH.	Temperatura	Tiempo en minutos	Rendimiento	K.
6	hidrosulfito sódico	por debajo	35º C.	80	19	66
7	bisulfito sódico	3 9,5	31º C.	130	16½	77
8	clorhidrato de hidroxilamina	9	30º C.	120	17½	61
9	sulfato de hidracina	8,5	35º C.	60	19½	—
10	pirosulfito potásico	8,5	35º C.	60	19½	—
11	sulfoxilato formaldehído sódico	8,5	35º C.	60	19½	—
12	ácido tioglicólico	8,5	35º C.	60	12	—

290. En cada uno de los ejemplos 7 - 12, el valor pH de la solución acuosa se ajusta al valor dado en la tabla mediante la adición de una cantidad apropiada de sosa cáustica antes de introducir el cloruro vinílico.

EJEMPLO 13.

295. Se carga un autoclave con 100 partes de agua, 2 partes de sal sódica del éster de ácido sulfúrico de alcoholes de aceite espermacéticos, 0,7 partes de bicarbonato sódico, 0,5 partes de persulfato amónico, 0,5 partes de bisulfato sódico, 12,5 partes de acetato vinílico y 37,5 partes de cloruro vinílico. Se hizo girar el autoclave dando vueltas durante 15 horas a 25º C. De este modo se obtuvo una dispersión blanca movediza que contenía 48 partes de interpolímero. El contenido en cloro de este interpolímero es 43,6% que indica que contiene 77% de cloruro vinílico polimerizado.

305.

EJEMPLO 14.

Se carga un autoclave con 750 partes de agua, 2 partes de sal sódica de éster de ácido sulfúrico de alcoholes

196284

10 FEB.



- 12 -

310. de aceite espermacéticos , 5.6 partes de persulfato amónico, 2 partes de hidróxido sódico, 3,75 partes de hidrosulfito sódico ,150 partes de dicloretileno asimétrico y 20⁰ partes de cloruro vinílico. Se hizo girar el autoclave dando vueltas durante 21 horas mientras se refrigeraba a 0° C. De este modo se obtuvo una dispersión viscosa de polímero. A este se añadieron 300 partes de una solución acuosa caliente al 25% de cloruro sódico, Se formó un precipitado y éste se filtro ,lavó y se secó. De este modo se aislaron 240 partes de interpolímero.

EJEMPLO 15.

320. El procedimiento del ejemplo 14 se repitió con la excepción de que se emplearon 50 partes de maleato dimetilico en lugar de 150 partes de dicloretileno asimétrico. Se obtuvieron 200 partes de interpolímero que contenía 47% de cloro. Esto indica que contiene 83% de cloruro vinílico polimerizado.

325.

EJEMPLO 16.

330. Un autoclave de acero inoxidable forrado y provisto de un agitador se vacía y después se carga con 1200 partes de una solución fresca obtenida en agua de 3 partes de persulfato amónico, 12 partes de sal sódica de ácido oléico sulfonado, 0,8 parte de hidróxido sódico y 1.5 partes de bisulfito sódico. Después se añaden 370 partes de cloruro vinílico líquido. El autoclave se cierra, se agita y se calienta , de tal modo que la temperatura en el interior del mismo llega a elevarse a 40° C. en 5 minutos. Después tiene lugar una reacción exotérmica y la temperatura del forro se hace descender lo suficiente para impedir que la temperatura en el interior del autoclave

10 FEB. 1962



340. se eleve por encima de 43° C. La temperatura en el interior del autoclave se mantiene a unos 40° C. durante 21 minutos a partir de lo cual la temperatura en el interior del referido autoclave comienza a descender. Después se interrumpe la agitación y se descarga del autoclave una dispersión movediza opaca blanca de cloruro polivinílico. Esta dispersión se diluye con un volumen igual de agua, coagulada,
345. por la adición de 75 partes de una solución acuosa de cloruro sódico al 25%, se filtra, se lava con agua y se seca a 35-40° C. Se obtuvieron 307 partes de un polvo blanco, el cual corresponde a la polimerización del 83% del cloruro vinílico cargado en el autoclave.
350. EJEMPLO 17.
- Una solución recientemente obtenida de 10 gramos de persulfato amónico, 20 gramos de sal sódica de ácido oléico sulfonado, 4 gramos de hidróxido sódico y 4 gramos de hidrosulfito sódico en un litro de agua se obligaron
355. a pasar bajo presión a una velocidad de 6.6 ccs. por minuto en una bomba centrífuga, refrigerada por medio de agua fría que contenía 40 ccs. ,espacio libre, y funcionando a una velocidad de 1425 revoluciones por minuto. Simultáneamente se hizo pasar cloruro vinílico líquido a la bomba
360. a una velocidad de 0,9 ccs. por minuto. La emulsión acuosa de cloruro vinílico que sale de la bomba se la deja fluir a través de un tubo de cristal inclinado de 2,2 metros de largo que tiene un volumen interno de 0,15 litros. La temperatura del tubo se mantiene a 20° C. por medio de
365. un forro refrigerado. En el tubo tiene lugar una polimerización de cloruro vinílico y dá lugar a la formación de una dispersión blanca opaca que se descarga por el extremo superior del tubo a través de una válvula tal que la



370. presión en el tubo se mantiene automáticamente de 53 a 55 libras por pulgada cuadrada. A esta dispersión se añaden 500 ccs. de una solución acuosa de cloruro sódico al 25%. El sólido precipitado se filtra, se lava y se seca. Con ello se obtiene cloruro polivinílico en un rendimiento que corresponde a la polimerización del 60% del cloruro vinílico presente en la emulsión.
- 375.

EJEMPLO 18.

- 15 gramos de persulfato amónico , 5 gramos de hidróxido sódico y 6 gramos de hidrosulfito sódico se disuelven en agua y la solución se ajusta a 1.5 litros.
380. Esta solución se carga inmediatamente en un recipiente cilíndrico hecho de vidrio de paredes reforzadas, de un volumen de 2,8 litros y de 1,8 metros de altura sostenido en posición vertical y rodeado por un forro a través del cual circula agua fría, manteniéndose con ello la temperatura de la solución a 10° C. A través de una capa de tejido de lana finísimo se introduce en la parte inferior del tubo cloruro vinílico gaseoso, a una velocidad de 224 gramos por hora. Con ello se hace que una corriente de pequeñas burbujas de gas asciendan a través de la solución.
385. Después que dicho procedimiento ha tenido lugar durante unos 10 minutos, la solución hasta ahora clara , se hace lechosa y por último se forma una dispersión opaca de cloruro polivinílico. Parte del cloruro polivinílico gaseoso no se polimeriza y se descarga por la parte superior del recipiente a través de una válvula que se regula de tal modo que mantenga una presión en el interior del tubo de 18 lbs. por pulgada cuadrada.
- 390.
- 395.

Después de tres horas el contenido del tubo se descarga desde el fondo del recipiente, se añaden 100 ccs. de



400. una solución acuosa que contiene 25 gramos de cloruro sódico y con ello se precipita cloruro polivinílico, Se filtra, se lava con agua y se seca a 35-40° C. De este modo se obtiene cloruro polivinílico. Es un polvo blanco que pesa 230 gramos y tiene un valor K de 60.

405.

EJEMPLO 19.

En el recipiente de reacción descrito en el Ejemplo 18 se cargan 1.5 litros de una nueva solución obtenida en agua de 15 gramos de persulfato amónico, 15 gramos de sal sódica de ácido oléico sulfonado, 6.4
410. gramos de hidróxido sódico y 6 gramos de hidrosulfito sódico. La temperatura se mantiene a 10° C. y se admite cloruro vinílico a una velocidad de 157 gramos por hora durante 3 horas. Cuando ha transcurrido dicho periodo, la concentración de cloruro polivinílico en el tubo ha
415. alcanzado 105 gramos por litro. Entonces continúa la circulación de gas a la misma velocidad y una solución acuosa idéntica en composición a la que se echó primitivamente en el recipiente de reacción, se deja circular continuamente dentro de la parte superior del recipiente y simultánea-
420. mente la dispersión se vá retirando continuamente desde la parte inferior del recipiente a través de un orificio que está regulado de tal modo/que el volumen de dispersión dentro del recipiente se mantiene constantemente a 1.5
425. litros. La velocidad de entrada de la nueva solución y con ello la proporción en que tiene lugar la retirada de la dispersión polímera, está regulada de tal modo que la concentración de cloruro polivinílico en la dispersión permanece por todo él aproximadamente a 105 gramos por litro. La dispersión se recoge a una velocidad de unos 550 ccs.
430. por hora y a cada 500 ccs, de dispersión se añaden 100 ccs.



de una solución acuosa que contiene 50 grs, de cloruro sódico. El precipitado así obtenido se filtra, se lava con agua y se seca a 35-40º C.

EJEMPLO 20.

435. En el recipiente descrito en el Ejemplo 18 se echan 1.5 litros de una nueva solución acuosa que contiene 450 ccs. de alcohol etílico, 15 grs. de persulfato amónico, 4.4 gramos de hidróxido sódico y 6 gramos de hidrosulfito sódico. Se admite cloruro vinílico gaseoso a una velocidad de 112 gramos por hora y el recipiente se refrigera a 10º C. Después de 45 minutos la solución que hasta dicho momento era clara, empieza a ponerse lechosa. El procedimiento se prolonga entonces durante 3 horas. Después se descarga el contenido del recipiente. Dicho contenido consiste en una suspensión de un precipitado blanco granular en el medio líquido y este último se filtra. El residuo se lava con agua y se seca a 35-40º C. Consiste en 94 gramos de cloruro polivinílico de valor K 64.

EJEMPLO 21.

450. En un recipiente a presión se mezclan y encierran 20 partes de agua, 1 parte de persulfato amónico, 0,13 partes de dióxido sulfurico, 64 partes de alcohol etílico y 20 partes de cloruro vinílico. La temperatura de la mezcla se mantiene a 18º durante 46 horas. Se forma una pasta blanca de cloruro polivinílico y se filtra, se lava y se seca a 35-40º C. Se obtienen 10.3 partes de cloruro polivinílico como un polvo blanco.

N O T A

460. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

10 FEB



hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alterem su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años, en España:

465. "PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE CLORURO VINILICO"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.= Procedimiento para la polimerización de cloruro vinílico, caracterizado porque se hace polimerizar al cloruro polivinílico por sí mismo, o junto con uno o más de otros compuestos de naturaleza olefínica polimerizable que no está o están presentes en cantidad preponderante en un medio acuoso y en presencia de un persulfato acuoso soluble y de un compuesto acuoso soluble capaz de fijar oxígeno molecular.

470. 2ª.= Procedimiento para la polimerización del cloruro vinílico, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se efectúa de un modo continuo.

475. 3ª.= Procedimiento según cualquiera de las

480. reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque el compuesto acuoso soluble capaz de fijar oxígeno molecular es hidrosulfito sódico.

485. 4ª.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque el compuesto acuoso soluble capaz de fijar el oxígeno molecular es bisulfito sódico.

490. 5ª.= "Procedimiento para la polimerización de cloruro vinílico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 25 de enero de 1951.
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.