



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. P.

16481/16688/16780

294181

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo".

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a la polimerización de cloruro de vinilo y, más especialmente, a su polimerización en presencia de catalizadores solubles en el monómero.

5.

Es sabido que eligiendo polímeros de -

294181



- cloruro de vinilo en forma de pequeñas partículas (esto es, alrededor de 0,1 - 2 micrones) pueden formarse dispersiones relativamente estables de los polímeros en plastificadores, gelificables por caldeo, para obtener capas protectoras o artículos auto-sustentadores. La estabilidad de estas dispersiones o pastas, como se denominan corrientemente, depende en alto grado del tamaño medio de las partículas de polímeros, y del grado del tamaño de las partículas; por ejemplo si el tamaño medio de las partículas del polímero es demasiado grande tenderá a presentarse la sedimentación cuando la pasta se deje en reposo. En igualdad de las demás variables, depende también de características de la viscosidad de las pastas tales como su viscosidad inicial después de la formación, y su grado de cambio de viscosidad, con el tiempo, en reposo. Por ejemplo, cuando la pasta contiene un gran número de partículas de tamaño inferior a 0,1 micrón, su viscosidad puede aumentar en grado indeseablemente rápido, en reposo.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Para obtener determinadas propiedades deseables en la pasta, tal como una baja viscosidad inicial y solamente un aumento lento de viscosidad por envejecimiento, es generalmente necesario utilizar una mezcla de, por lo menos, partículas de dos tamaños distintos que abarquen total o parcialmente, la gama comprendida entre 0,1 y 2 micrones. La fabricación de una mezcla de esta naturaleza puede ser difícil de conseguir, utilizan
- 25.
 - 30.



do técnicas convencionales de polimerización en emulsión, salvo el caso de prepararse dos o más latex separados de los tamaños precisos de partículas distintas, y de mezclarlos entre sí; el control cuidadoso de la polimerización y de la mezcla es absolutamente preciso para conseguir un producto consistente.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Se ha observado que homogeneizando un dispersión del monómero en agua, en presencia de un agente activo de superficie, y polimerizando luego la dispersión homogeneizada, el polímero resultante puede obtener en forma de partículas dentro de los límites de tamaño de 0,1 a 2 micrones. Este efecto puede reproducirse, y el proceso que es de fácil aplicación, puede utilizarse por tanto para obtener productos adecuados. La homogeneización de la dispersión de monómero puede realizarse por la aplicación de una fuerza cortante a la misma. Para este objeto pueden utilizarse un gran número de formas adecuadas de aparatos tales como por ejemplo molinos coloides, bombas de velocidad elevada, agitadores vibratorios, dispositivos ultrasónicos y agitadores de gran velocidad, que hacen que la dispersión choque sobre placas desviadoras, por la acción de fuerzas centrífugas. El control apropiado de la etapa de homogeneización, regulará el tamaño de las partículas del producto polímero.

Las pastas obtenidas de polímeros formados por la polimerización de dispersiones homogeneizadas de esta índole, tienen generalmente carac



294181
terísticas perfeccionadas de viscosidad, acusadas en abaja viscosidad inicial, menores proporciones de envejecimiento y mejor consistencia de la pasta.

5. El catalizador generalmente preferido para la polimerización de dispersiones homogeneizadas, es un peróxido de diacílico de cadena lineal, generalmente peróxido de lauroílo, pero con cantidades normales de este producto la polimerización tiende
10. a ser indeseablemente lenta a temperaturas en las que el polímero de las propiedades requeridas pueda conseguirse. Si se utiliza una mayor proporción de catalizador, en un esfuerzo para reducir el tiempo de reacción, el producto polímero se comprueba que
15. adolece de una baja estabilidad térmica. El empleo de peroxidicarbonato, que por esencia son catalizadores más activos, tiende a aumentar el número de partículas en el producto polímero de un tamaño inferior a 0,1 micrón, en grado indeseable, y produce
20. además una elevada acumulación de polímero no dispersado, denominado "recarga" en el recipiente de polimerización. La separación de la recarga, reduce la disponibilidad de recipientes de reacción para la, polimerización y, constituye un proceso com
25. toso.

- Un objeto de este invento consiste en proporcionar un proceso de catalización mediante peroxibicarbonato, en el que el cloruro de vinilo se polimeriza en forma de dispersión homogeneizada
30. en agua, y el polímero húmedo de recarga del reci-



294181

piente de reacción se reduce por debajo del corriente obtenido utilizando el peroxibicarbonato - como catalizador y, con preferencia, a una cantidad que es del orden de la normalmente encontrada en un proceso de homogeneización basado en el peróxido de lauroilo como catalizador.

- 5.

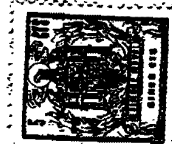
De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento que comprende el dispersar cloruro de vinilo y de 0 a 20% de su peso de, por lo menos, otro monómero copolimerizable, mono-etilénicamente insaturado, en agua, junto con un emulsionador o agente de dispersión y, como mínimo, 0,005% en peso del monómero polimerizable de un catalizador que contenga uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en el que los grupos orgánicos acoplados a cada grupo carbonato contienen cada uno de ellos, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar la dispersión homogeneizada a una elevada temperatura en presencia de una cantidad a continuación definida de material de cadena lineal, que comprenda como mínimo un compuesto elegido del grupo constituido por (a) peróxidos que tengan la estructura P.CO.OO.CO.P' son cada uno, radicales alkilo o alkilo sustituido que contengan como mínimo 7 átomos de carbono y pueden ser iguales o distintos; (b) compuestos que tengan la estructura ROR' en la que R es un radical hidrocarburo monovalentes que contenga una cadena alifática de, por lo menos, 8 átomos de carbono directamente enlazada al átomo de oxígeno, y R' es hidró

- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



294181

- geno o un radical hidrocarburado monovalente; (c) hidrocarburos e hidrocarburos halogenados que tengan un grupo alifático que contenga una cadena de 8 átomos de carbono como mínimo; (d) compuestos -
5. de carbonilo que tengan la estructura ZA.CO.BZ' en la que Z es hidrógeno, un grupo alkilo o un alkilo sustituido, Z' es un grupo alkilo o alkilo sustituido, A y B son cada uno enlaces directos o átomos de oxígeno y B es un átomo de oxígeno cuando A es un
10. átomo de oxígeno, y la suma de átomos de oxígeno y átomos de carbono alifáticos en una sola cadena del compuesto es de 12 como mínimo, y (e) compuestos que tengan la estructura M.O.CO.L.CO.O.N. en la que M y N son, cada uno radicales hidrocarbурados
15. monovalentes que pueden ser iguales o distintos y L es un enlace directo o un radical orgánico divalenté y en la que la suma de átomos en L es una cadena entre los grupos éster que enlazan, más la suma de átomos de carbono en M en la cadena lineal
20. más prolongada conectada con el átomo de oxígeno - carboxílico, más la suma de los átomos de carbono en N en la cadena lineal más prolongada, conectada al átomo de oxígeno carboxílico, es de 20 como mínimo.
25. En el caso de (a), la cantidad de compuesto o mezcla de compuesto que se utiliza, es de 50% a 1.500% en peso del peróxidicarbonato. En el caso de (b), (c), (d) y (e), la cantidad de compuesto o compuestos utilizados es como mínimo el 0,05% en
30. peso del material polimerizable.



294181

Se comprenderá que en el procedimiento a

que este invento se refiere no solamente pueden usarse mezclas de compuestos comprendidas en una de las clases especificadas, sino que pueden emplearse uno o más compuestos de una de las clases antes indicadas, en combinación con un elemento o elementos de una o más de las demás clases, si así se desea.

- 5.
- Los monómeros que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo incluyen, por ejemplo, alkenos (por ejemplo etileno, propileno, n-buteno o isobuteno), acetato de vinilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, ácidos acrílico y metacrílico y sus esteres y nitrilos, éteres de vinilo y ácidos maleico y fumárico, sus esteres y anhídrido.
- 10.
- 15.

- Los peroxidicarbonatos especificados pueden representarse por la estructura X.O.CO.OO.CO.O Y en la que X e Y son mitades orgánicas cada una de las cuales contiene como mínimo 5 átomos de carbono;
- 20.
- Los peroxidicarbonatos comunes son aquellos en los que X e Y son grupos monovalentes hidrocarbурados o hidrocarbурados sustituidos, que pueden ser iguales o distintos. Los peroxidicarbonatos preferidos, son los derivados alquílicos (incluyendo cicloalkilo),
- 25.
- especialmente aquellos en los que X e Y contienen, cada uno, de 5 a 20 átomos de carbono y especialmente aquellos en los que X e Y son iguales. Se prefiere además utilizar los peroxidicarbonatos en los que X e Y son cada uno grupos alkilo que contengan
- 30.
- una cadena lineal de 4 átomos de carbono, como mí-

294181



- nimo, conectada al grupo carbonato. Como ejemplos pueden citarse los peroxicarbonatos de dinamilo, diisocamilo, dihexilo, dioctilo, di-2-etilhexilo, -dinonilo, di-laurilo y diestearilo. Los peroxidicarbonatos que tienen menos de 5 átomos de carbono en las mitades orgánicas, tienden a dar lugar a cantidades indeseables de "recarga", a pesar -
5. de la presencia del compuesto de carbonilo. Se - ha observado que los peroxidicarbonatos de dial-
10. kilo con 6 a 13, y con preferencia 8 a 10 átomos de carbono en cada grupo alkilo, son muy útiles - en el proceso a que este invento se refiere. El - procedimiento de este invento, si se desea, pueden usarse mezclas de dos o más peroxidicarbonatos, ta-
15. les como peroxidicarbonatos preparados partiendo - de mezclas de alcoholes que tengan de 7 a 9 átomos de carbono.

- La cantidad de peroxidicarbonato o mezcla de peroxidicarbonato que se usa, es generalmente -
20. del orden de 0,01 a 0,10% en peso de los monómeros polimerizables, aunque si se desea, pueden usarse proporciones tan pequeñas como 0,005% y cantidades de hasta 0,5% o superiores. Por debajo de 0,005%, la polimerización se hace muy lenta, mientras que
25. el empleo de cantidades superiores a 0,5% aproximadamente en peso, se evitan en general por razones económicas.

- De los peróxidos (a) de cadena lineal que pueden usarse en el procedimiento de este invento,
30. se prefieren aquellos en los que P y P' son grupos



20481

- alkílicos, por su fácil disponibilidad. Aquellos en los que los grupos P y P' son grupos alquilo iguales, se prefieren especialmente y constituyen ejemplos de los mismos los peróxidos de capriloilo, pelargonilo, caproilo (derivado del ácido cáprico), undeciloilo, lauloilo, trideciloilo, miristoilo, pentadeciloilo, palmitoilo, margarilo, estearoilo, araquidoilo, behenoilo, lignoceroilo, y cerotoilo. Se ha observado que, en general, a medida que desciende el número de átomos de carbono, en el grupo alquilo, el compuesto se hace menos efectivo para la reducción de la recarga, y el empleo de un compuesto con menos de 7 átomos de carbono en el grupo, no reduce la recarga a una proporción útil.
- Con el aumento en la longitud de la cadena, por otra parte, el peróxido aumenta generalmente de precio, y se prefiere utilizar los que tienen de 9 a 19 átomos de carbono en cada grupo alquilo. En general se utiliza el peróxido de lauroilo por su facilidad de obtención.
- En el procedimiento de este invento, estos peróxidos se utilizan en cantidades de 50% a 1.500% en peso del peróxidocarbonato. La presencia de menos del 5% del compuesto es generalmente insuficientemente eficaz para reducir la recarga, pero por otra parte, el empleo de cantidades superiores a 1.500% es antieconómico. Las cantidades de 200% a 800% son adecuadas en la mayoría de las condiciones y pueden obtenerse resultados favorables utili-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

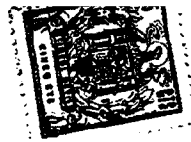
234481



zando alrededor de 300 a 500% en peso.

- Los compuestos de cadena lineal comprendidos en el grupo (b) que pueden usarse para reducir la recarga, son alcoholes de la estructura R o H, en la que R es un radical alifático o aralifático que contenga por lo menos 8 átomos de carbono en la cadena alifática, y éteres derivados de estos alcoholes sustituyendo el átomo de hidrógeno por un radical hidrocarburado monovalente. Pueden usarse solos o en combinación.
- 5.
- 10.

- En general, el aumento en la longitud de la cadena de carbono alifático, en estos compuestos, aumenta su efectividad para reducir la recarga, y al contrario. El empleo de un compuesto en el que R tenga una cadena alifática de menos de 8 átomos de carbono, no reduce en general la recarga, a un grado útil. Por otra parte, con el aumento en la longitud de la cadena, el compuesto se hace por regla general crecientemente difícil de dispersar de modo eficaz en el medio de polimerización. Por regla general, los elementos inferiores de esta clase y de las clases (c), (d) y (e), son líquidos fácilmente miscibles con cloruro de vinilo, mientras que los elementos superiores son sólidos que pueden disolverse en el cloruro de vinilo o dispersarse con facilidad en el medio de polimerización. Con un aumento ulterior en el peso molecular, se obtienen compuestos sólidos, por ejemplo ceras microcristalinas en el caso de la clase (c), que ni son solubles en ninguna proporción significativa en el cloruro de vi
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



294181

nilo, ni se dispersan fácilmente en el medio de polimerización.

5. Se prefiere utilizar los compuestos de esta y de las clases (c), (d) y (e) que constituyen líquidos miscibles con cloruro de vinilo, o sólidos solubles en cloruro de vinilo o fácilmente dispersables en el medio de polimerización.

10. Se prefiere que los compuestos de las clases (a), (b), (c), (d) y (e), tengan poca o ninguna ramificación en la cadena, ya que los compuestos de cadena ramificada son generalmente menos eficaces para la reducción de la recarga. Se prefiere además que los compuestos estén prácticamente exentos de insaturación, ya que la presencia de grupos insaturados en los compuestos puede fomentar su copolimerización con los monómeros y retardar la polimerización, y puede afectar adversamente las propiedades físicas del producto polímero.

20. Los ejemplos de compuestos de la clase (b) susceptibles de emplearse, son los alcoholes, n-octílico, nonílico, decílico, undecílico, laurílico, tridecílico, miristílico, cetílico y estearílico; los derivados aril-sustituídos (por ejemplo -fenil sustituídos) de estos alcoholes y los éteres
25. derivados de dichos alcoholes o sus derivados aril-sustituídos, por la sustitución del átomo de hidrógeno en el grupo hidroxilo, por un radical hidrocarburado monovalente.

30. Se prefiere emplear alcoholes de la estructura ROH, en la que R es un radical hidrocarburado

294181



- alifático no-sustituído, por su facilidad de obtención y su coste razonable. De estos se prefiere emplear los que tienen de 12 a 18 átomos de carbono, por combinarse en ellos la efectividad para -
5. la reducción de la recarga, con la fácil miscibilidad con el cloruro de vinilo o la solubilidad en el mismo. Los compuestos preferidos son los alcoholes laurílico, miristílico, cetílico y estearílico, o mezclas de los mismos.
10. Estos compuestos se utilizan en proporciones de 0,05% como mínimo, en peso, del monómero polimerizable. Menos de esta cantidad tiene en general un efecto insuficiente para la disminución -
15. de la recarga. Se prefiere utilizar proporciones de 0,2 a 4% en peso. El aumento de la cantidad por encima del 4%, dá generalmente por resultado un aumento pequeño o nulo ulterior en el efecto sobre la recarga, y puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas del polímero.
20. Los hidrocarburos e hidrocarburos clorados (e) susceptibles de utilizarse en el procedimiento de este invento, para reducir la recarga, son hidrocarburos alifáticos dotados de una cadena de 8 átomos de carbono como mínimo, los derivados
25. arílicos sustituidos de estos hidrocarburos y los productos de halogenación de los hidrocarburos o sus derivados aril-sustituidos. Pueden utilizarse solos o en combinación.
30. En general, el aumento del contenido de carbón alifático de estos compuestos, aumenta su -

294181



efectividad en la reducción de la recarga, y al contrario. El empleo de un compuesto que tenga una cadena de menos de 8 átomos de carbono alifático, generalmente no reduce la recarga a un grado útil.

5. Por otra parte, con el aumento en la longitud de las cadenas, el compuesto corrientemente, se hace más difícil de dispersar en el medio de polimerización.

- Constituyen ejemplos de los compuestos preferidos de la clase (c): nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, hexadecano, octadecano, eicosano, heneicosano, docosano, tricontano, nonil benceno, decil benceno, dodecil benceno y sus derivados halogenados. De estos últimos se prefieren los compuestos clorados por su facilidad de fabricación y capacidad de obtención.
- 10.
- 15.

- Se prefiere utilizar alcanos o alquil-bencenos que tengan como mínimo 12 átomos de carbono en la cadena alifática, ya que estos son especialmente eficaces para reducir la recarga, y se prefiere además utilizar alcanos que contengan de 15 a 22 átomos de carbono o mezclas de los mismos, por ser eficaces en la reducción de la recarga, por su facilidad de manejo y por poder actuar como lubricantes para el polímero resultante.
- 20.
- 25.

- Los hidrocarburos clorados, pueden prepararse fácilmente conteniendo hasta el 70% en peso de cloro, y estos compuestos son además adecuados para usarse en las composiciones a que este invento se refiere.
- 30.

294181



- Los hidrocarburos especificados, o los hidrocarburos halogenados, se utilizan en cantidades, de como mínimo, 0,5% en peso de monómero polimerizable; una proporción inferior a ésta, en general, tiene un efecto insuficiente para la disminución de la recarga. Se prefiere utilizar proporciones de 0,1% a 4% en peso. El aumento de la proporción por encima del 4% solo produce un aumento muy pequeño o nulo en el efecto sobre la recarga, y puede tener un efecto perjudicial en las propiedades físicas del polímero.
- 5.
- 10.

- Los compuestos de carbonilo del grupo (d) susceptibles de usarse en este invento, son aldehídos y ketonas de la estructura $Z\text{CO}\cdot Z'$, ésteres de la estructura $Z\text{CO}\cdot\text{O}\cdot Z'$ y carbonatos de la estructura $Z\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot Z'$. En todos estos grupos, los compuestos han de contener una cadena de, como mínimo, 12 átomos de carbono alifático (u oxígeno y carbono alifático). Pueden usarse solos o en combinación.
- 15.
- 20.

- En general, el aumento en la longitud de las cadenas de estos compuestos aumenta su efectividad en la reducción de la recarga y al contrario, El empleo de un compuesto con una cadena de menos de 12 átomos, generalmente no reduce la recarga a un grado útil. Por otra parte, los mismo que con los compuestos de los grupos (b) y (c), con el aumento en la longitud de la cadena, el compuesto se transforma normalmente en más difícil para dispersar en el medio de polimerización.
- 25.
- 30.



294181

- Son ejemplos de compuestos utilizables -
de la clase (d), la metil decil ketona, la metil -
heptadecilketona, los esteres de ácido fórmico de
alcoholes normales que contengan por lo menos 10 -
5. átomos de carbono, esteres de ácido acético de al-
coholes normales que contengan por lo menos 9 áto-
mos de carbono, esteres de ácido propanólico de al-
coholes normales que contengan, por lo menos 8 áto-
mos de carbono, esteres de ácido butírico de alco-
10. holes normales que contengan por lo menos 7 átomos
de carbono, y así sucesivamente, y dihidrocarnil-
carbonatos de alcoholes de cadena lineal que con-
tengan como mínimo 5 átomos de carbono. Se prefie-
ren los esteres alquílicos de ácidos carboxílicos,
15. a causa de su buena disponibilidad.

- Los compuestos preferidos, contienen -
una cadena de 16 átomos de carbono por lo menos -
(o átomos de carbono y oxígeno) y con preferencia
de 16 a 24 átomos de esta naturaleza. Son sus ejem-
20. plos: palmitato de metilo, palmitato de etilo y -
palmitados de peso molecular superior, laurato de
n-propilo, laurato de butilo, laurato de amilo, -
laurato de 2-etilhexilo, laurato de undecilo, for-
miato de cetilo, formiato de estearilo, carbonato
25. de di-n-heptilo y metil heptadecil ketona.

- Los compuestos de carbonilo especifica-
dos se utilizan en cantidades de, como mínimo, -
0,05% en peso del monómero polimerizable ya que -
menos de esta cantidad, generalmente tiene un -
30. efecto insuficiente para disminuir la recarga, se
prefiere utilizar proporciones de 0,1 a 4% en pe-

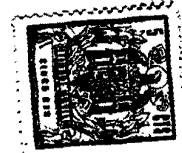


294181

- so. Aumentando la proporción por encima del 4%, generalmente dá por resultado un aumento muy pequeño o nulo en el efecto sobre la recarga, y puede incluso tener un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas del polímero.
- 5.
- Los compuestos de la clase (e) susceptibles de emplearse comprenden esteres, especialmente esteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos, tales como ácido maleico, fumárico, oxalico, malónico, glutárico, adípico, pimelico, suberico, azelaico, sebáico y ftálico. Constituyen ejemplos específicos los maleatos dialquílicos y los ftalatos dialquílicos, cada uno derivado de alcoholes que contengan por lo menos 7 átomos de carbono en una cadena conectada al grupo hidroxilo, por ejemplo -
10. maleato di-n-octílico, ftalato di-n-octílico, ftalato di-isodecílico y ftalato octil-decílico. Estos compuestos se utilizan en cantidades, como mínimo, 0,05% en peso de monómero polimerizable, ya
15. que en proporción inferior a esta, tienen en general un efecto insuficiente para la disminución de la recarga. Se prefiere utilizar cantidades de 0,1 a 4% en peso. El aumento de la proporción por encima del 4%, dá generalmente por resultado un aumento
20. pequeño o nulo en el efecto sobre la recarga, y puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades físicas del polímero.
- 25.

- Los compuestos especificados de cadena lineal, pueden añadirse al medio de polimerización,
30. después de la homogeneización, si se desea. Sin em

294181



- bargo, la eficiencia de los compuestos para la reducción de la recarga, depende en cierto grado de la perfección de su dispersión a través del medio y, por tanto, si la adición se hace después de la homogenización, los compuestos han de dispersarse lo más uniformemente posible. Generalmente, se prefiere añadir los compuestos antes de la homogeneización, ya que de este modo, en muchos casos se consigue la dispersión eficaz. En algunos casos, por ejemplo en el caso en que el compuesto de cadena lineal sea un sólido difícilmente soluble en el cloruro de vinilo a la temperatura de homogeneización, puede resultar útil el dispersarlo previamente en un líquido adecuado, antes de homogeneizarlo en mezcla con los demás ingredientes para la polimerización. Los compuestos indicados de cadena lineal, pueden añadirse solos, en solución o en forma de dispersión en un medio adecuado.

- En el procedimiento a que este invento se refiere, puede emplearse cualquier agente emulsificador o de dispersión. Los agentes emulsionadores, pueden ser aniónicos, catiónicos o no-iónicos. Son ejemplos de agentes aniónicos las sales de sodio de hidrocarburos sulfatados y sulfonados y de ácidos grasos tales como sulfosuccinato dioctil-sódico, aceite diesel sulfonado y sulfato de sodio-laurilo. Constituyen ejemplos de agentes catiónicos, los compuestos cuaternarios de amonio, tales como el nitrato de estearamidopropil dimetil- β -hidroxietil amonio, el cloruro de cetil-piridina y el bromuro de -

294181



cetil-trimetil-amonio. Como ejemplos de agentes -
no-iónicos pueden citarse los copolímeros "bloque"
de óxido de propileno y óxido de etileno.

5. Se prefiere emplear agentes emulsionado-
res aniónicos, por ser más eficientes en la estabi-
lización del latex de polímero resultante. De estos,
se comprobará que algunos son más útiles que los -
demás, según las condiciones del proceso, y los más
adecuados pueden averiguarse por sencillos experi-
mentos.

10. Los agentes de dispersión son, general-
mente, coloides protectores tales como gelatina, me-
til-celulosa, óxido de polietileno de peso molecu-
lar elevado, goma tragacanto y acetato de polivini-
lo completa o parcialmente hidrolizados.

15. Cuando se alige un agente emulsionador,
son generalmente adecuadas proporciones de 0,3 a -
2% sobre la base del peso de monómeros polimeriza-
bles, aunque pueden usarse proporciones superiores
o inferiores, en algunas circunstancias, ya que -
las eficiencias de los agentes individuales son va-
riables.

20. Para los agentes de dispersión, contra-
riamente a la experiencia en los procedimientos de
polimerización granular, convencionales, pueden -
precisarse para los mejores resultados, proporcio-
nes de hasta 4%, o incluso 5% en peso de los monó-
meros.

25. Aunque la proporción de agente de disper-
sión utilizado dependerá en cierto grado de la -
30.

294181

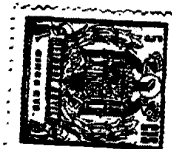


elección del agente, menos del 1% no resulta generalmente satisfactorio en este procedimiento.

- La suspensión de monómero en agua puede prepararse por cualquier medio adecuado, tal como
5. agitando el monómero, el agua y el agente de superficie activa (o sea el agente emulsionador o de dispersión) juntos en un recipiente, o dosificando los ingredientes con agitación en la tubería de introducción en el homogeneizador. El catalizador
10. se añade también en esta etapa con objeto de dispersarlo realmente en toda la suspensión.

- La homogeneización de la suspensión del monómero en agua, puede llevarse a cabo por cualquier proceso adecuado, y utilizando cualquier aparato apropiado, tal como los antes citados. Se ha comprobado que la homogeneización se realiza sencillamente y se controla con facilidad, utilizando,
15. una bomba de velocidad elevada, Proporciona resultados muy buenos, una bomba de dos pasos, o de doble efecto. La presión en cada uno de los pasos se ajusta para proporcionar el tamaño de partículas preciso en el polímero, y convenientemente puede variarse entre 350 y 35 kg/cm². Pueden usarse, si se desean presiones mayores o menores, pero se ha
20. observado que una presión, en la primera etapa o paso de 140 kg/cm². combinada con una presión de unos 35 kg/cm². en el segundo paso, proporciona generalmente resultados satisfactorios y duraderos,

- La suspensión puede prepararse en un recipiente de conservación, hacerse pasar a través -
- 30.



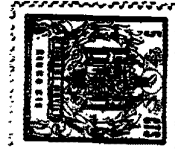
del homogeneizador y, nuevamente, al recipiente de polimerización, antes de realizarse ésta. El ciclo puede repetirse, si se desea, y la circulación puede funcionar de modo continuo.

5. Dado que la suspensión contiene el catalizador de polimerización, la homogeneización se realiza normalmente a una temperatura inferior a la en que se realizaría la polimerización es suficientemente prolongado para permitir la homogeneización completa antes de empezar la polimerización.
10. En general, la homogeneización puede llevarse a cabo adecuadamente a una temperatura próxima a la ambiente, o algo superior, o sea, de 10°C a 30°C.

15. La polimerización se practica en general en ausencia de cualesquiera cantidades apreciables de aire u oxígeno, y puede aplicarse convenientemente bien en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, o de vapores de los monómeros. La polimerización se realiza normalmente a temperaturas -
20. de 40°C a 65°C. Las temperaturas inferiores a 40°C y superiores a 65°C son susceptibles de emplearse, si se desea, pero con la mayoría de los peroxidocarbonatos antes descritos, la polimerización puede ser muy lenta por debajo de 40°C y por encima -
25. de 65°C, los pesos moleculares de los productos polímeros tienden a ser inadecuadamente reducidos, - por ejemplo para fines en los que ha de utilizarse su resistencia.

30. Los pesos moleculares de los productos pueden controlarse en cierto grado, si se desea, -

294181



por agentes de transferencia de cadenas tales como dicloruro de metileno, cloroformo o dicloroetano.

5. Al terminar la polimerización, el polímero puede separarse del agua por cualesquiera técnicas adecuadas de secado, tales como el secado en bandeja, el secado en tambor o el secado por pulverización.

10. Los productos son polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, dotados de buena resistencia a los productos químicos y de útil estabilidad térmica. Los productos pueden mezclarse con cualquiera de los aditivos normales, tales como estabilizadores, pigmentos, lubricantes, agentes de desmoldeo, cargas y plastificadores, y pueden mezclarse con otros materiales polímeros, si se desea. Pueden moldearse o extruirse, para obtener artículos de formas muy variadas. Los homopolímeros son especialmente útiles en la preparación de pastas susceptibles de usarse en procedimientos de conformación o moldeo, que implican la fundición al descubierto, la fundición centrifugada, el moldeo por compresión y el moldeo por inyección; en procedimientos de revestimiento, por ejemplo por inmersión, técnicas de rociado o pulverización, o en la preparación de espumas.
- 15.
- 20.
- 25

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes en los que todas las partes son ponderales.

30. Los Ejemplos 1 a 7 se refiere al empleo de los compuestos de cadena lineal especificados,

294181



- del grupo (a); los Ejemplos 8 a 14 demuestran el empleo de los compuestos de cadena lineal del grupo (b); los Ejemplos 15 a 20, 22 a 29 a 33 se relacionan con el empleo de los compuestos de cadena lineal del grupo (c); los Ejemplos 34 a 38 y 41, indican el empleo de los compuestos de cadena lineal del grupo (d) y los Ejemplos 42 y 43 muestran el empleo de compuestos de cadena lineal del grupo (e).
- 5.
10. EJEMPLO 1
- A un recipiente de acero inoxidable del cual se había extraído la mayor parte del oxígeno atmosférico, por evacuación y purga por nitrógeno, se introdujeron 175 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado, y 0,2 partes de peróxido de lauroilo. La mezcla se agitó durante 15 minutos y luego se hizo pasar una vez a través de un homogeneizador del tipo de bomba de velocidad elevada y de doble efecto; la presión en la primera etapa era de 210 kg/cm². y la de la segunda etapa, 140 kg/cm². y la mezcla homogenizada se hizo pasar a un recipiente de reacción agitado y purgado.
- 15.
- 20.
25. El recipiente de reacción se calentó a 50°C con agitación, y la temperatura se mantuvo constante a 50°C durante todo el período de la reacción. Después de 11 horas, la presión en el recipiente de reacción empezó a descender y al cabo de 13 horas había disminuido de 7 a 5,25 kg/cm². presión manométrica. La presión restante se
- 30.

294101



retiró en este momento.

- El producto presentaba la forma de latex de polímero con un contenido de sólido del 29,8%, y las partículas del polímero eran de tamaños que variaban entre 0,1 y 0,9 de microm. El peso del polímero húmedo, depositado como recarga en las paredes, y en el agitador del recipiente de reacción, era equivalente al 5% del peso del cloruro de vinilo monómero cargado en el recipiente de mezcla.
- 5.
10. El procedimiento que acaba de indicarse, se repitió utilizando 0,05 partes de peroxidicarbato de di-2-etilhexilo como catalizador, en lugar de las 0,2 partes de peróxido de laurilo. La presión desarrollada en el recipiente de reacción, empezó a descender después de 6-1/4 horas, y al cabo de 7-3/4 horas, cuando había descendido a la presión manométrica de 5,25 kg/cm². se dejó escapar la presión restante. El latex obtenido tenía una proporción de sólidos del 13,3% y el peso en húmedo de los granos y de la recarga en la vasija de reacción, era equivalente al 75% del peso del monómero primitivamente introducido. El latex contenía también una proporción apreciable de partículas de polímero de tamaño inferior a 0,1 micro.
- 15.
- 20.
25. En una tercera polimerización, se repitió el procedimiento anterior, utilizando una combinación de 0,2 de parte de peróxido de ladrillo y 0,05 de parte de peroxibicarbonato de di-2-etilhexilo, como catalizador. El descenso de presión se presentó al cabo de 5-1/horas, y la presión había -
- 30.

294181



descendido a 5,25 kg/cm². (manométrica] después de 6 horas solamente. El contenido de sólido del latex se comprobó que era de 28,6 y el peso en húmedo de la recarga equivalía al 6% del peso del monómero introducido.

5.

EJEMPLO 2

- Utilizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se homogeneizó una dispersión basta de 160 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo monómero, 0,2 partes de peróxido de di-3,5,5-trimetilhexanoilo, y una parte de sulfosuccinato de sodio-diopilo, mediante una sola pasada a través de una bomba de doble efecto, homogeneizadora, de velocidad elevada, utilizando una presión de 210 kg/cm². en el primer paso y 3,5 kg/cm². en el segundo. La mezcla homogeneizada se polimerizó a continuación, a 50°C. La presión en el recipiente de reacción empezó a descender después de 10 horas, mostrando que la polimerización del cloruro de vinilo monómero, se aproximaba a la terminación y al cabo de 11 horas, se dejó escapar la presión residual de 5,25 kg/cm². manométrica. El producto presentaba la forma de un latex con un contenido de sólido de 32%, y una elevada proporción de las partículas del polímero tenían un tamaño comprendido entre 0,1 y 1,5 micrones. El peso de la recarga en el recipiente de reacción era equivalente al 12,5% en peso del cloruro de vinilo monómero inicialmente introducido en el recipiente de reacción. La polimerización se repitió utilizando

30.

294181



- do 0,05 de parte de peroxidicarbonato de di-iso-oc-
tilo, en lugar de las 0,2 de parte de peróxido de
di-3,5,5-trimetilhexanoilo. El descenso de presión
se presentó al cabo de 6-1/4 horas, y a las 7-1/4
5. horas había descendido a 5,25 kg/cm². manométrica.
Después de descargar la presión residual se obtuvo
un latex de un contenido de sólidos muy reducidos,
y el peso en húmedo de la recarga en el autoclave
se comprobó que era equivalente al 70% del monóme-
10. ro primitivamente introducido, Una proporción apre-
ciable del número de las partículas de polímero -
del latex eran de tamaño inferior a 0,1 micron.

- Al repetir la polimerización nuevamente,
pero empleando una combinación de 0,2 de parte de
15. peróxido de di-3,5,5-trimetilhexanoilo, y de 0,05
de parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo, la
presión descendió a 5,25 kg/cm². manométrica, des-
pués de 6 horas solamente. El contenido de sólido
del latex, era de 32,3% y el tamaño de las partí--
20. culas y su distribución eran comparables a las ob-
tenidas al utilizar como catalizador 0,2 de parte
de peróxido de di-3,5,5-trimetilhexanoilo, solo. -
El peso en húmedo de la recarga en el autoclave, -
equivalía solamente al 9% del monómero usado.

25. EJEMPLO 3

- Se preparó una dispersión basta de 137 -
partes de agua, 100 partes de monómero de cloruro
de vinilo, 0,2 de parte de peróxido de lauroilo y
1 parte de benceno-sulfonato de sodio-dodecilo. Esta
30. dispersión basta se homogeneizó por un solo paso a



294481

- través de un homogeneizador tipo bomba de doble efecto y alta velocidad, y en la que se utilizaban presiones en la primera y en la segunda etapa de 105 y 35 kg/cm². respectivamente, y luego se polimerizó la dispersión a 50°C. El tiempo de reacción fué de 11 horas para el descenso de presión y de 13 horas para el escape de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². Se obtuvo un latex de un tamaño de partículas del polímero de 0,1 a 1,2 micrones, y de un contenido de sólidos del 32,3%. El peso en húmedo de la recarga en el recipiente de reacción, era equivalente al 5% en peso del cloruro de vinilo inicialmente cargado.

- Al repetir la polimerización con 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo, en lugar del peróxido de lauroilo, el tiempo de reacción hasta el escape de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 10 horas, pero solo se obtuvo un pequeño rendimiento de latex del 20 % de sólidos, y el peso de los granos, en húmedo, y de la recarga del recipiente de reacción, era equivalente al 150% del cloruro de vinilo monómero introducido como carga.

- En otra polimerización se utilizó como catalizador, una combinación de 0,2 parte de peróxido de lauroilo, y de 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo, y el tiempo de reacción hasta la comunicación con la atmósfera de 6-3/4 horas. El peso en húmedo de los granos y la recarga del recipiente de reacción era del mismo -



29481

- orden de cuando se utilizó peróxido de lauroilo solo (o sea equivalente a 5% en peso del cloruro de vinilo usado). El contenido de sólido del latex era de 36,7%, y el tamaño de partículas del polímero estaba comprendido esencialmente entre 0,1 y 1,2 micrones.
- 5.

EJEMPLO 4

- Se repitió la polimerización de una mezcla homogeneizada, utilizando las mismas proporciones y condiciones indicadas en el Ejemplo 3, excepto que, como catalizador, se empleó una combinación de 0,1 parte de peróxido de lauroilo y 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo. - El tiempo de reacción hasta la comunicación con la atmósfera a la presión manométrica de 5,23 kg/cm². fué de 7-1/2 horas y el peso de la recarga en el recipiente de reacción era equivalente al 7,5% del monómero de cloruro de vinilo utilizado.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, utilizando 0,05 parte de peróxido de lauroilo y 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo, como catalizador. El tiempo de reacción hasta el escape de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 8-1/4 horas. Se obtuvo un latex con un 33,5% de sólidos con solamente una pequeña parte de las partículas del polímero de tamaño inferior a 0,1 micron, y el peso en húmedo de la recarga en el recipiente de reacción, era equivalente al 17,5% del monómero usado.
- 20.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 6

- En un recipiente de reacción se cargaron 155 partes de agua y a continuación 2 partes de un acetato de polivinilo hidrolizado al 87%, dotado de una viscosidad, medida a 25°C en una solución acuosa al 4% de 20 centipoises, y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. Después de evacuar el recipiente y de purgarlo con nitrógeno, se cargaron 100 partes de monómero de cloruro de vinilo, y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Al final de este tiempo, la mezcla se hizo circular a través de una bomba homogeneizadora de doble efecto y velocidad elevada, al interior del recipiente de reacción. Se continuó la circulación a través del homogeneizador, durante 10 minutos con una corriente de homogeneizador adecuada para conseguir que al final de este tiempo, se hubiera homogeneizado prácticamente todo el monómero.

- Al completarse la homogeneización, el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se conservó a esta temperatura durante toda la polimerización. La presión desarrollada en el recipiente de reacción, empezó a descender después de 10-1/2 horas y al cabo de 13-3/4 horas había descendido a unos 5,25 kg/cm². manométrica, indicando que se había polimerizado una elevada proporción de monómeros y la presión residual se dejó escapar. Se obtuvo un latex con un 24% de sólidos, con tamaños de partículas distribuidos entre 0,1 y 4 micrones. El peso en húmedo de la recarga del autoclave era



equivalente al 6% en peso del monómero inicialmente cargado en el recipiente de reacción.

5. Al utilizar 0,05 parte de peroxidicarbato de di-isodecilo, en lugar del peróxido de lauroilo, como catalizador, el tiempo de reacción fué de 10-1/2 horas para el escape de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². el producto presentaba la forma de un coagulo o recarga cremoso, y la proporción de partículas de polímero inferiores a 0,1 micron, había aumentado considerablemente.

10. En una tercera polimerización, en la que se utilizó como catalizador una combinación de 0,2 parte de peroxido de lauroilo y 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-isodecilo, el tiempo de reacción fué de 8-3/4 horas para el escape de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². obteniéndose un contenido de sólidos del 26,4% en el latex, y un peso en húmedo de recarga en el autoclave equivalente al 4% en peso de la carga de monómero utilizada. La distribución de partículas (0,1 - 4 micrones) era análoga a la obtenida cuando como catalizador se utilizó peroxido de lauroilo solamente.

EJEMPLO 7

25. Se realizó una polimerización tal como se ha descrito en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó como catalizador, 0,2 parte de peroxido capríloilo y 1 parte de sulfato de sodio-lauroilo como emulsionador. En este caso el descenso de la presión de polimerización se presentó al cabo de 11
- 30.

- 30 -
294181



- horas y después de 11-3/4 horas se dejó escapar - la presión residual manométrica de 5,25 kg/cm². El producto presentaba la forma de un latex parcialmente coagulado que se sedimentó rápidamente. El -
5. tamaño máximo de las partículas del polímero, era de 1,8 micrones y existía una proporción elevada - de partículas de polímero de tamaño inferior a 0,1 micron. El peso de la recarga en el recipiente de reacción, representaba el 23% del peso de cloruro
10. de vinilo monómero primitivamente empleado.

- La polimerización se repitió utilizando 0,05 parte de peroxidicarbonato de disodécilo, como catalizador. La reacción se hizo incontrolable después de 6-1/4 horas, y la presión en el reci-
15. piente de reacción se dejó escapar. El producto - obtenido presentaba la forma de un latex de sedi- mentación rápida (13,3% de sólido) y el peso de la recarga en el autoclave era equivalente al 20% en peso del monómero inicialmente cargado.

20. En una tercera polimerización, se utili- zó como catalizador una combinación de 0,2 parte de peróxido de capriloilo y 0,05 parte de peroxi- dicarbonato de di-isodécilo; el tiempo de reacción hasta la caída de presión fué de 6 horas y de 7 -
25. horas hasta la soltura de la presión manométrica de 75 kg/cm². El producto presentaba la forma de un latex (contenido de sólidos 32,3%) con un tama- ño de partículas del polímero de hasta 0,9 micron, y solo una pequeña proporción inferiores a 0,1 mi- crom. El peso de los granos húmedos y de la recar-
- 30.



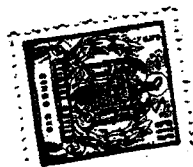
2946
ga, era equivalente al 8% solamente del cloruro de vinilo empleado.

EJEMPLO 8

- En un recipiente de acero inoxidable, del
5. que se había extraído la mayor parte del oxígeno - atmosférico, por evacuación y purga con nitrógeno, se introdujeron 162 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de sulfato de sódio-lau- rilo y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. La mezcla
10. se agitó durante 15 minutos para obtener una dis- persión basta del cloruro de vinilo en agua. Esta mezcla se hizo pasar una vez a través de un homo- geneizador tipo bomba de doble efecto de velocidad elevada; la presión en la primera etapa era de 201
15. kg/cm². y la de la segunda etapa, de 140 kg/cm². y la mezcla homogeneizada se condujo a un recipiente de reacción evacuado y agitado.

- El recipiente de reacción, se calentó a
20. 50°C, con agitación, y la temperatura se conservó constante a 50°C mientras se realizó la reacción, Al cabo de 11 horas, la presión en el recipiente - de reacción empezó a descender, y después de 12-3/4 horas había descendido desde 7 a 5,25 kg/cm². ma- nométrica, indicando que se había realizado una -
25. elevada conversión de monómero el polímero (aproximadamente el 80%). La presión restante se dejó es- capar.

- El producto presentaba la forma de un -
30. latex de polímero de un contenido de sodio del 32% y las partículas del polímero eran del tamaño com-



294181

prendido entre 0,05 al 0,1 micrones. El peso en húmedo de la recarga de polímero en las paredes y el agitador del recipiente de reacción oscilaría a - 7,9% del peso de cloruro de vinilo inicialmente cargado en la vasija de reacción.

- 5.
- El procedimiento antes descrito se repitió utilizando 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo como catalizador, en lugar del peróxido de lauroilo. Después de realizarse la polimerización durante 6-1/4 horas, la temperatura del recipiente de reacción se hizo muy difícil de controlar, y el cloruro de vinilo no polimerizado, - restante, se puso en comunicación con la atmósfera. El producto tenía la forma de un latex de un contenido de sólidos de 13,3%. El peso de la recarga en húmedo, era equivalente al 21% del monómero inicialmente introducido. La conversión de monómero en polímero en esta polimerización fué reducida, siendo menos del 45% y el latex contenía una proporción - muy elevada de partículas de polímero inferiores a 0,1 micrón en su tamaño, con respecto al caso en - que se empleó peróxido de lauroilo como catalizador y no resultaron adecuadas para utilizarse en la preparación de una pasta.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- En una tercera polimerización, se repitió el procedimiento de la segunda polimerización, en presencia de dos partes de alcohol laurílico que se añadieron al recipiente de mezcla antes de formar la dispersión basta de cloruro de vinilo en - agua: Al continuar la polimerización la dispersión



- homogeneizada, a 50°C, el descenso de presión se presentó después de 10 horas y la presión había descendido a 5,25 kg/cm². manométrica, al cabo de 11 horas. Se obtuvo un latex con un contenido de sólidos del 30,8% y la recarga en húmedo tenía un peso equivalente a solamente el 3,5 del peso del cloruro de vinilo inicialmente cargado. La conversión de monómero en polímero y el tamaño de partículas del latex del polímero, eran prácticamente iguales a los de cuando se utilizó peróxido de lauroilo como catalizador.
- 5.
- 10.

- El latex obtenido en esta tercera polimerización se secó por pulverización y el polímero seco resultante se molió para obtener partículas en las que menos del 1% en peso fueron de un tamaño superior a 60 micrones; se mezclaron 100 partes en peso del polímero molido, con 66 partes de ftalato de dioctilo, para obtener una pasta con una viscosidad inicial de 59 poises. Después de conservarla durante 14 días a 23°C, la viscosidad de la pasta había aumentado solamente hasta 87 poises.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 9

- Se cargaron 162 partes de agua, 1 parte de sulfato de sodio-laurilo y 2,5 partes de una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico (que contenía 45% del primero y 55% del segundo) en un recipiente de mezcla que se calentó a 65° mientras se agitaba energicamente, para dispersar la mezcla alcohólica en el agua. La dispersión se enfrió luego a la temperatura ambiente y se añadió 0,035 par
- 25.
- 30.

294181



tes de peroxidicarbonato de di-iso-octilo, seguido por 100 partes de cloruro de vinilo, después de la eliminación mediante purga de la mayor parte de oxígeno atmosférico presente.

5. Utilizando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, la mezcla se homogeneizó y se polimerizó a 50°C. La presión en el recipiente de reacción empezó a descender al cabo de 10 horas, y después de 11-1/2 horas había descendido a la presión de 75 kg/cm². El latex obtenido tenía un contenido de sólidos del 26%, y el peso de recarga en húmedo era equivalente al 5% del peso de monómero inicialmente cargado.

EJEMPLO 10

15. Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 8, se homogeneizaron y polimerizaron a continuación, a 50°C, 162 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de sulfato de sodio-laurilo, 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo y 2,5 partes de alcohol isodecílico.
20. Después de 9 horas, el residuo de cloruro de vinilo monómero del recipiente de reacción se puso en comunicación con la atmósfera. El producto presentaba la forma de un latex de polímero de 24% de contenido de sólidos, con un tamaño de partículas comprendido entre 0,05 y 1,3 micrones, y el peso en húmedo de la recarga era equivalente al 13,5% del monómero inicialmente introducido.

EJEMPLO 11

30. Por vía de comparación, se repitió el -



- ejemplo 10 utilizando 2,5 partes de una mezcla constituida esencialmente por alcoholes C_7 y C_8 de cadena ramificada, en lugar del alcohol isodecílico. Al cabo de 6 horas se hizo difícil controlar la
5. temperatura del recipiente de reacción, y el monómero de cloruro de vinilo restante se puso en comunicación con la atmósfera. Solo se obtuvo un pequeño rendimiento de latex de un contenido de sólidos reducido (9,6%) y la mayor parte del polímero se
10. hallaba presente en forma de recarga y de granos finos.

EJEMPLO 12

- Se homogeneizaron y polimerizaron a $50^{\circ}U$, como se describe en el ejemplo 1, 162 partes de
15. agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de sulfato de sodio-laurilo, y 0,05 parte de una mezcla de peroxidicarbonatos dialkílicos ($C_7 - C_9$). Después de 8-1/2 horas, la presión en el recipiente de reacción había descendido a 75 kg/cm². y se
20. dejó escapar la presión residual. Una gran proporción del producto presentaba la forma de recarga y solo se obtuvo un pequeño rendimiento de un latex de bajo contenido de sólidos.

- Al repetir la polimerización en presencia de 2,5 partes de una mezcla de alcoholes naturales que contenía 4% de n-decanol, 77% de alcohol laurílico y 19% de alcohol miristílico, el tiempo de reacción para llegar a la comunicación con la
25. atmósfera, fué de 8-3/4 horas. Se obtuvo un latex con un contenido de sólidos del 31,4% y el peso en
- 30.



29418

húmedo de la recarga, era equivalente a tan solo - el 2,5% del cloruro de vinilo inicialmente introducido. Las partículas de latex tenían un tamaño comprendido esencialmente entre 0,05 y 1,3 micrones, con muy pocas inferiores a 0,1 micrón.

5.

EJEMPLO 13

En un recipiente de reacción se cargarón 155 partes de agua, 1 parte de benceno-sulfonato de sodio-do-decilo, y 0,05 partes de peroxidicarbonato de di-2-etil-hexilo. Después de evacuar y purgar el recipiente con nitrógeno, se introdujeron 100 partes de cloruro de vinilo y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Al final de este período, la mezcla se hizo circular a través de un homogeneizador tipo bomba de doble efecto y velocidad elevada, al interior de la vasija de reacción, nuevamente. La presión en la primera etapa era de 210 kg/cm². y después, en la segunda etapa, de 35 kg/cm². La circulación a través del homogeneizador se continuó durante 10 minutos y al terminar este período, esencialmente se había homogeneizado todo el monómero.

10.

15.

20.

Una vez terminada la homogeneización, - el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se conservó a esta temperatura mientras duró la polimerización. La presión desarrollada en el recipiente de reacción empezó a descender después de 7 horas y, al cabo de 8-3/4 horas había descendido a 5,25 kg/cm². y la presión residual se soltó en ese momento. El peso en húmedo de la recarga del reci-

25.

30.



piente de reacción, era equivalente al 44% en peso del monómero inicial cargado.

La polimerización se repitió en presencia de 1 parte de éter di-n-nonílico. El descenso de presión se presentó al cabo de 7 horas y después de 9 horas, se dejó escapar la presión residual de 5,25 kg/cm². El producto tenía la forma de un latex con un 28% de sólidos, y el peso de recarga húmeda, era equivalente a 9,6% solamente del monómero inicialmente introducido. Las partículas del latex polímero, tenían un tamaño comprendido entre 0,5 y 1,8 micrones, análogo al de las obtenidas cuando se utilizó peróxido de laurolo como catalizador.

15. EJEMPLO 14

Se homogeneizaron y luego se polimerizaron a 50°C, del modo descrito en el ejemplo 6, - 155 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de benceno sulfonato de sodio-dodecilo y 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-isocamilo. Después de 7-3/4 horas, la presión en el recipiente de reacción había descendido a 5,25 kg/cm². y se dejó escapar la presión residual. El peso de la recarga en húmedo en el recipiente de reacción, era equivalente al 69% del peso del cloruro de vinilo inicialmente cargado, y solo se obtuvo un latex de polímero muy diluido.

En otra polimerización, se preparó primero una dispersión de una parte de éter diacetílico en una solución de una parte de benceno sul-



- fonato de sodio dodecilo en 10 partes de agua, ca-
lentando la mezcla con agitación energética, a 80°C
y luego enfriando. Esta dispersión se introdujo
en el recipiente de reacción junto con otras 145
5. partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo y
0,05 parte de peroxidicarbonato de di-isoamil. -
Después de agitar durante 5 minutos, la mezcla se
homogeneizó como se describe en el ejemplo 6, y -
se polimerizó a 50°C. El descenso de presión se -
10. presentó después de 6-1/4 horas, y al cabo de 8 -
horas se dejó escapar la presión residual de 5,25
kg/cm². Se obtuvo un latex con un 27% de sólidos,
y el peso de la recarga húmeda era equivalente a
solamente 19% en peso del monómero inicialmente -
15. cargado. El tamaño de las partículas de latex, era
esencialmente de 0,05 a 1,3 micrones y la propor-
ción inferior a 0,1 micrón era análoga al caso en
que se utilizó como catalizador peróxido de lau-
roilo.
20. EJEMPLO 15
- Se introdujeron en un recipiente de ace-
ro inoxidable del que se había retirado la mayor -
parte del oxígeno atmosférico, por evacuación y -
purga con nitrógeno, 155 partes de agua, 100 partes
25. de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sul-
fonado y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. La mez-
cla se agitó durante 5 minutos, para obtener una
dispersión basta del cloruro de vinilo en agua. La
dispersión se hizo circular a continuación a tra--
30. vés de un homogeneizador tipo bomba de doble efec-

294181



to de velocidad elevada, nuevamente al interior -
del recipiente de reacción; la presión en la pri-
mera etapa de la bomba era de 210 kg/cm². y en la
segunda etapa era de 35 kg/cm². La circulación se
5. continuó hasta haber homogeneizado prácticamente
todo el monómero.

Después de terminar la homogeneización,
el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se
conservó a esta temperatura durante toda la poli-
10. merización. La presión desarrollada en el reci-
piente de reacción, empezó a disminuir después de
11 horas, y al cabo de 12-1/2 horas había descen-
dido a la presión manométrica de 5,25 kg/cm². apro-
ximadamente, indicando que una gran proporción de
15. monómero se había convertido en polímero. La pre-
sión residual se dejó escapar en este momento. Se
obtuvo un latex con un contenido de sólidos de -
22,8%, que comprendía partículas esencialmente de
0,05 a 1,1 micrón de tamaño. El peso en húmedo de
20. la recarga del autoclave, era equivalente al 3% --
en peso del monómero inicialmente cargado en el re-
cipient e de mezcla.

El procedimiento descrito anteriormente
se repitió, utilizando como catalizador 0,035 par-
25. tes de peroxidicarbonato de di-isodecilo, en lu-
gar del peróxido de lauroilo. En este caso, el -
tiempo de reacción para dejar escapar la presión
manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 10 horas sola-
mente. El producto tenía la forma de un latex par-
30. cialmente coagulado, y la proporción de partícu--



las de tamaño inferior a 0,1 micrón en el latex - del polímero, había aumentado considerablemente.

El peso en húmedo de la refarga en las paredes - del autoclave, equivalía a 35% en peso del monóme

5. ro inicialmente cargado en la vasija de agitación.

En una tercera polimerización utilizando como catalizador 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-isodecilo, 0,5 parte de n-heptadecano se añadió al recipiente de reacción antes de homoge-

10. neizar la dispersión basta. El tiempo de reacción antes de dejar escapar la presión manométrica de

5,25 kg/cm². , fué de 10 horas solamente, también en este caso. Se obtuvo un latex con un 24,7% de -

15, contenido de sólidos y partículas de un tamaño de 0,5 a 1,2 micrones; la proporción de partículas de

polímero por debajo de 0,1 micrón, era del mismo orden que en el caso de emplear peróxido de lauroi

lo, como catalizador. El peso en húmedo de la re- carga, se redujo a solamente 3,2% del peso de monó

20. mero primitivamente introducido.

EJEMPLO 16

Utilizando el mismo procedimiento descri- to en el ejemplo 15, se homogeneizó una dispersión de 155 partes de agua, 100 partes de cloruro de vi-

25. nilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,05 - parte de peroxidicarbonato de di-isooctilo, utili-

zando un homogeneizador tipo bomba de doble efecto y velocidad elevada; la presión en la primera y en

la segunda etapas de la bomba fué de 105 y 35 kg/ cm². respectivamente.

30.



- Cuando la homogeneización se hubo terminado, el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se conservó a esta temperatura durante la polimerización. El descenso de presión se presentó al
- 5: cabo 6-1/2 horas solamente, y cuando la presión -
hubo descendido a 5,25 kg/cm². después de 8-1/2 -
horas, la presión residual se dejó escapar. Se -
obtuvo un latex de un contenido de sólidos muy re-
ducido, y una proporción muy elevada de las partí-
culas del latex de polímero tenían un tamaño infe-
rior a 0,1 micrón: El peso en húmedo de la recar-
ga en el autoclave, era equivalente al 65% aproxi-
madamente del monómero inicialmente cargado en el
recipiente de mezcla.
- 10.
15. Al repetir la polimerización en presen-
cia de 0,5 parte de n-octadecano, el tiempo de -
reacción no se alteró, y después de 8-1/2 horas a
50°C, la presión en el recipiente de reacción -
había descendido a 5,25 kg/cm². manométrica. Al
dejar escapar esta presión residual a la atmósfe-
ra, el producto se obtuvo en forma de un latex con
un 25,4% de sólidos, y el peso en húmedo de la re-
carga en el autoclave, era equivalente a 2,5% en -
peso del monómero primitivamente cargado. El tama-
ño de las partículas del latex era del orden de -
0,05 a 1,3 micrones, con muy pocas partículas in-
feriores a 0,1 micrón.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 17

- Se calentaron juntas en un recipiente de
mezcla, a 85°C y con agitación vigorosa 155 partes
- 30.

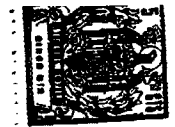
20413



- de agua, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,5 parte de una de hidrocarburos en forma de una cera de parafina de un punto de solidificación de - 61°C., y la dispersión de cera se enfrió a continuación a la temperatura ambiente, siguiendo la -
5. agitación. Se purgó del recipiente el oxígeno atmosférico, utilizando nitrógeno, y a la dispersión de cera se le añadió 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo, y 100 partes de cloruro de vinilo. La mezcla se agitó durante 5 minutos
10. y luego se homogeneizó siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 15, utilizando presiones - en las etapas primera y segunda del economizador, de 105 y 35 kg/cm². respectivamente.
15. Cuando la homogeneización se hubo terminado, la dispersión del monómero se polimerizó a - 50°C. Al cabo de 9 horas, la presión residual de - 5,25 kg/cm². se dejó escapar a la atmósfera y se - obtuvo un latex con un contenido de sólidos del 21%
20. cuyas partículas tenían un tamaño, esencialmente, comprendido entre 0,05 y 1,5 micrones, con solo - una pequeña proporción de las partículas por debajo de 0,1 micrón. El peso de la recarga en húmedo - del autoclave, era equivalente al 12% en peso del monómero usado.
- 25.

EJEMPLO 18

- Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 17, excepto la utilización de 0,5 parte de una mezcla de hidrocarburo en forma de una cera microcristalina (punto de solidificación 76°C). El
- 30.



tiempo de reacción hasta la liberación a 5,25 kg/cm². manométrica fué de 9-1/2 horas, y se obtuvo un latex con un 20,2% de sólidos. El peso de la recarga en húmedo, era equivalente al 19% del monómero usado.

5.

EJEMPLO 19

A un recipiente de acero inoxidable del que se había retirado la mayor parte del oxígeno atmosférico, por evacuación y purga del nitrógeno, se introdujeron 175 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. La mezcla se agitó durante 15 minutos para obtener una dispersión basta del cloruro de vinilo en agua. Esta mezcla se hizo pasar una vez a través de un homogeneizador tipo bomba de doble efecto y velocidad elevada con una presión en su primera etapa de 210 kg/cm². y en la segunda etapa, de 140 kg/cm². y la mezcla homogeneizada se hizo pasar a un recipiente de reacción evacuado y agitado.

10.

15.

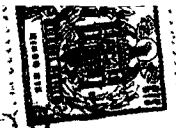
20.

El recipiente de reacción se calentó a 50°C con agitación, y la temperatura se mantuvo constante a 50°C durante la reacción. Al cabo de 11 horas la presión en el recipiente de reacción empezó a descender, y a las 13 horas había descendido desde 7,0 kg/cm². a 5,25 kg/cm². manométricas. La presión restante se soltó a la atmósfera.

25.

30.

El producto tenía la forma de un latex de polímero con un contenido de sólidos de 29,8% y las partículas de polímero eran de un tamaño variable -



entre 0,05 y 0,9 microns. El peso en húmedo de la recarga de polímero en las paredes y el agitador del recipiente de reacción, era equivalente al 5% del peso del monómero de cloruro de vinilo cargado en el recipiente de mezcla.

5.

El procedimiento antes descrito se repitió utilizando 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, en lugar del peróxido de lauroilo. La presión desarrollada en el recipiente de reacción, empezó a descender al cabo de 6-1/4 horas solamente, y a las 7-3/4 horas, cuando había descendido a 5,25 kg/cm². manométrica, la presión restante se evacuó a la atmósfera. El lat-ex obtenido tenía un contenido de sólidos de 13,3% y el peso en húmedo de gránulos y recarga en el recipiente de reacción, era equivalente al 75% del peso de monómero primitivamente cargado. El latex contenía también una proporción aumentada de partículas de polímero inferiores a 0,1 micrón.

10.

15.

20.

En una tercera polimerización, se repitió el procedimiento anterior excepto la adición de 0,5 parte de una mezcla de n-parafinas que contenían de 10 a 20 átomos de carbono por molécula, y una media de 15 átomos de carbono por molécula, el medio de polimerización, antes de la homogeneización. El descenso de presión se presentó después de 7 horas, y la presión había descendido a 5,25 kg/cm². barométrica, al cabo de 8-1/4 horas. El contenido de sólidos del latex se comprobó que era de 30,9% y el peso de la recarga en húmedo se re-

25.

30.

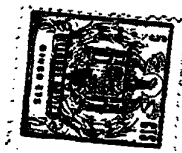
294181

dujo a solamente el 6,2% del peso de monómero carga do.

EJEMPLO 20

- Se preparó una dispersión basta de 137 -
5. partes de agua, 100 partes de monómero de cloruro de vinilo, 0,2 parte de peróxido de lauroilo, y una parte de benceno sulfonato de sodio-dodecilo. Esta dispersión basta se homogeneizó por un solo paso a través de un homogeneizador tipo bomba de doble -
10. efecto y velocidad elevada, utilizando presiones de 105 y 35 kg/cm². en las etapas primera y segunda, respectivamente, y luego se polimerizó aquélla a -
15. 50°C. El tiempo de reacción fué de 11 horas hasta la caída de presión, y 13 horas hasta la abertura a la atmosfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². Se obtuvo un latex con un tamaño de partícu--
20. las de polímero de 0,1 a 1,2 micrones, y con un contenido de sólidos del 32,3%. El peso en húmedo de la recarga en el recipiente de reacción, era equi--
- valente al 5% en peso del cloruro de vinilo inicialmente cargado.

- Al repetir la polimerización con 0,035 -
25. parte de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhe-xilo, en lugar del peróxido de lauroilo, el tiempo de reacción hasta la soltura a la atmósfera de la presión de 5,25 kg/cm². fué de 10 horas, y se obtu-vo solamente un pequeño rendimiento de latex con -
30. un 20% de sólidos, y el peso en húmedo de los gra-nos y recarga en la vasija de reacción, era equiva-lente a 150% del monómero de cloruro de vinilo ini

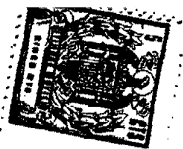


cial utilizado como carga.

- En otra polimerización, se cargó inicialmente en el recipiente de mezcla, junto con los demás componentes de la mezcla de polimerización, 0,5
5. parte de una mezcla de n-parafinas $C_8 - C_{10}$ con una traza de C_7 de n-parafinas. El tiempo de reacción - en este caso fué de 9 horas hasta la salida a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². y se obtuvo un latex con un 30,5% de sólidos. El peso
10. en húmedo de los granos y de la recarga en el autoclave fué sin embargo solamente de 13,5% del peso de monómero cargado. La distribución del tamaño de las partículas era esencialmente de 0,05 a 1,1 micrones; el número de partículas inferiores a 0,1 micrón era
15. ligeramente más elevado que cuando se usó el peróxido de lauroilo como catalizador.

EJEMPLO 21

- Por vía de comparación, se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 20, excepto que se
20. utilizó 0,5 parte de una mezcla constituida esencialmente por octanos isómeros de cadena ramificada. El tiempo de reacción hasta el paso a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 9 - horas; se presentó una recarga muy elevada, y el -
25. producto se obtuvo en forma de coágulo. El porcentaje de partículas por debajo de 0,1 micrón de tamaño, era considerablemente más elevado que al usar peróxido de lauroilo como catalizador. Así, comparando este ejemplo con el ejemplo 20, puede verse que pa-
30. ra que el hidrocarburo sea eficaz en el procedimien



to de este invento, ha de tener una cadena de 8 átomos de carbono, como mínimo.

EJEMPLO 22

5. Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 20, se homogeneizaron y luego se polimerizaron a 50°C, 137 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de benceno sulfonato de sodio-dodecilo y 0,035 parte de una mezcla de peroxidicarbonatos de di-alkilo (C₇ - C₉). El tiempo de reacción
10. fué de 9 horas hasta la comunicación con la atmósfera; se obtuvo un producto que, en su proporción máxima, presentaba la forma de recarga y coágulo, y solo se logró una pequeña cantidad de latex de bajo contenido de sólidos.

15. En otra polimerización, se repitió el procedimiento anterior, y además, se cargó 1 parte de dodecil-benceno al recipiente de mezcla, con los demás ingredientes de polimerización. Esto no afectó el tiempo de reacción, y el producto tenía la forma
20. de un latex con un contenido de sólidos del 34,5%, y la recarga en el recipiente de reacción era equivalente a solamente 2,5% del peso del cloruro de vinilo inicialmente cargado.

EJEMPLO 23

25. Se homogeneizaron y polimerizaron a 50°C por el procedimiento descrito en el ejemplo 20, 137 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de benceno sulfonato de sodio dodecilo, 0,035 partes de una mezcla de peroxidicarbonatos de dial
30. kilo (C₇ - C₉), y 0,5 parte de eicosano. El tiempo



de reacción hasta la comunicación con la atmósfera a una presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 9 horas. Se obtuvo un latex con un contenido de sólidos de 31,7% como producto, y el peso de la recarga en húmedo era equivalente al 5% en peso del monómero usado. El tamaño de las partículas del latex estaba comprendido entre 0,05 y 1,3 micrones, y era muy similar al conseguido empleando peróxido de lauroilo como catalizador.

5.

10.

EJEMPLO 24

Se homogeneizaron, utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 19, 145 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de sulfato de sodio-laurilo y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera a la presión manométrica de 5,25 kg/cm². utilizando una temperatura de polimerización de 50°C, fué de 12-3/4 horas. Se obtuvo un latex cuyo contenido de sólidos era de 33,2% y las partículas de polímero del latex tenían un tamaño comprendido entre 0,05 y 1,1 micrones. El peso en húmedo de la recarga era equivalente al 7,5% del peso del cloruro de vinilo empleado.

15.

20.

25.

30.

Repetiendo el procedimiento anterior pero utilizando 0,035 parte de un peroxidicarbonato dialkílico mezclado (C₇ - C₉) como catalizador, en lugar del peróxido de lauroilo, el tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera fué de 9 horas pero más del 50% del rendimiento presentaba la forma de recarga o coágulo.

294181



- Se realizó otra polimerización utilizando 0,035 parte del peroxidicarbonato como catalizador, en presencia de 2,5 partes de eicosano. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera, de 9 horas,
5. fué igual que en ausencia de eicosano, pero el producto obtenido en presencia del eicosano, se logró en forma de un latex con un contenido de sólidos - del 35,2%, y el peso de la recarga era equivalente a solamente 1% del peso de cloruro de vinilo cargado primitivamente.
- 10.

EJEMPLO 25

- Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 24 excepto que en lugar del eicosano, se utilizó 0,5 parte de una parafina clorada; ésta se basó sobre una cera de parafina de una longitud media de cadena de 24 átomos de carbono por molécula, clorada al 42% en peso de cloro. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera, fué de 9-1/2 horas, y se obtuvo un latex con un contenido de sólidos del 34%. El peso en húmedo de la recarga, era equivalente al 5% del cloruro de vinilo usado.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 26

- Como se describe en el ejemplo 16, se homogeneizaron y polimerizaron a 50°C, 155 partes de - agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado, 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo y 1 parte de una mezcla - clorada de parafina que contenía esencialmente de 10 a 13 átomos de carbono por molécula y 70% en peso de cloro. El tiempo de reacción, hasta la abertura
- 25.
- 30.

294181



tura a la atmósfera de la presión de 5,25 kg/cm².,
manométrica, fué de 8 horas; se obtuvo un latex -
con un 22% de sólidos, y el tamaño de las partícu-
las del mismo era esencialmente de 0,05 a 0,9 micron,
5. con una sólo pequeña parte inferiores a 0,1 micrón.
El peso de recarga en húmedo, era equivalente al 9%
en peso del monómero inicialmente cargado.

EJEMPLO 27

10. Se repitió el ejemplo 26 utilizando 0,5 -
parte de una mezcla clorada de parafinas que conte-
nia esencialmente de 12 a 16 átomos de carbono por -
molécula y 50% en peso de cloro. El tiempo de reac-
ción hasta la abertura a la atmósfera de la presión
manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 8-1/2 horas y el
15. producto presentaba la forma de un latex con el -
22,9% de sólidos. El peso de la recarga en húmedo -
era equivalente al 6% del monómero primitivamente -
introducido.

EJEMPLO 28

20. Como se describe en el ejemplo 20, se homo-
geneizaron y luego se polimerizaron a 50°C, 137 par-
tes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 par-
te de benceno sulfonato de sodio-dodecilo, y 0,05 -
parte de peroxidicarbonato de di-isoamilo. Al cabo -
25. de 6 horas la temperatura de polimerización se hizo
incontrolable y el cloruro de vinilo residual se eli-
mina a la atmósfera. El peso en húmedo de la recarga
del autoclave, era equivalente al 101% del peso de
cloruro de vinilo cargado, y el resto del producto -
30. era un latex con un 4% de sodio. Una elevada propor-



ción de las partículas del latex tenían un tamaño inferior a 0,1 micrón.

5. Se realizó otra polimerización, como anteriormente, pero se añadió 1 parte de eicosano inicialmente al recipiente, además del agua, el catalizador y el emulsionador. El tiempo de reacción, hasta la abertura a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 6-1/2 horas solamente, y se obtuvo un latex con un 33,8% de sólidos. El peso de la recarga en húmedo, era equivalente al 7% solamente del cloruro de vinilo inicialmente cargado, y la distribución del tamaño de partículas era de 0,05 a 1,1 micrones, con unicamente una pequeña proporción de partículas inferiores a 0,1 micrón.

15. EJEMPLO 29

20. Se realizó una polimerización como se describe en el ejemplo 28, excepto que en lugar del eicosano, se utilizó 0,5 parte de una mezcla de n-parafinas que contenían de 15 a 17 átomos de carbono por molécula. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 6-1/2 horas, y se obtuvo un latex con un 34,5% de sólidos. La proporción de partículas inferiores a 0,1 micrón, era análoga al caso del empleo de peróxido de lauroilo como catalizador, y el peso de la recarga en húmedo era equivalente al 8,7% del monómero empleado.

25. EJEMPLO 30

30. Se homogeneizaron como se describe en el ejemplo 20, y luego se polimerizaron a 50°C, 137 -



29410

- partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de benceno-sulfonato de sodio-dodecilo y 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-isopropil. Al cabo de 5 horas, el control de la temperatura del recipiente de reacción se transformó en irregular, y -
5. fué necesario poner en comunicación con la atmósfera el cloruro de vinilo-no-polimerizado restante. Una gran proporción del producto obtenido, presentaba la forma de recarga, y el resto era un latex de
10. muy poco contenido de sólidos, en el que una elevada proporción de las partículas del mismo eran de un tamaño inferior a 0,1 micrón.
- Se realizó otra polimerización como antes se ha descrito, en presencia de 0,5 parte de una -
15. mezcla de n-parafinas que contenían de 15 a 17 átomos de carbono por molécula. El tiempo de reacción hasta el descenso de la presión, fué de 6-1/2 horas, y se obtuvo un latex con un 30% de sólidos. El peso en húmedo de la recarga, era indeseablemente elevado;
20. el 26% en peso del monómero cargado. La distribución del tamaño de las partículas de polímero era esencialmente de 0,05 a 1,1 micrones, y el porcentaje de partículas inferiores a 0,1 micrón era más elevado que al usar peróxido de lauroilo como catalizador de polimerización. De este ejemplo se deduce evidentemente
25. que el empleo de un peroxidicarbonato dialkílico, con menos de 5 átomos de carbono en el grupo alquilo conectado al grupo carbonato junto con uno de los aditivos hidrocarbureados especificados, en el proceso
30. a que este invento se refiere, evita la reducción de



la recarga a un grado satisfactorio en la polimerización.

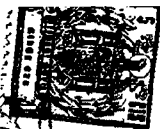
EJEMPLO 31

- Se repitió la polimerización descrita en el Ejemplo 23, excepto que se utilizó solamente 0,05 parte de eicosano. El tiempo de reacción hasta la comunicación con la atmósfera, fué de 8-1/2 horas, y se obtuvo un latex con un contenido de sólidos satisfactorio. El peso en húmedo de la recarga, sin embargo, había ascendido al 10,5% en peso del monómero inicialmente cargado.

EJEMPLO 32

- Utilizando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 19, una dispersión basta con 160 partes de agua, 100 partes de monómero de cloruro de vinilo, 0,2 parte de peroxido de di-3,5,5-trimetilhexanoilo y una parte de sulfosuccionato de sodio-dioctilo, se homogeneizó por un sólo paso a través de una bomba homogeneizadora de doble efecto y velocidad elevada, utilizando una presión de 210 kg/cm². en la primera etapa y de 35 kg/cm². en la segunda etapa. La mezcla homogeneizada se polimerizó a continuación a 50°C. La presión en el recipiente de reacción, empezó a descender al cabo de 10 horas indicando que la polimerización del monómero de cloruro de vinilo estaba próxima a su terminación, y al cabo de 11 horas, la presión manométrica residual de 5,25 kg/cm². se dejó escapar. El producto presentaba la forma de un latex con un contenido de sólidos de 32%, y una proporción elevada de -

294181



las partículas del polímero tenía un tamaño medio - de 0,1 a 1,5 micrones. El peso de la recarga en el recipiente de reacción, era equivalente al 12,5% en peso del cloruro de vinilo monómero inicialmente cargado en el recipiente de reacción.

5.

La polimerización se repitió utilizando - 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo en lugar de la 0,2 parte de peróxido de di-3,5,5-trime-tilhexanoilo. El descenso de presión se presentó al

10.

cabo de solamente 6-1/4 horas, y la presión había - descendido a la manométrica de 5,25 kg/cm². al cabo de 7-1/4 horas. Después de soltar la presión resi--dual se obtuvo un latex de un contenido de sólidos muy bajo, y el peso en húmedo de la recarga en el -

15.

autoclave se comprobó que era equivalente al 70% - del monómero primitivamente cargado. Una proporción apreciable del número de partículas de polímero del latex, eran de un tamaño inferior a 0,1 micrón.

20.

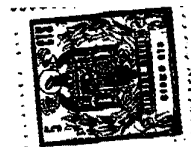
Al repetir la polimerización en presencia de 0,5 parte de una mezcla de hidrocarburos aromá-ticos líquidos de punto de ebullición comprendida - entre 266 y 283°C que se fraccionó del producto de condensación de benceno y polímero de propileno que contenía de 9 a 18 átomos de carbono, el descenso -

25.

de presión se presentó después de 6-1/2 horas y la presión residual manométrica de 5,25 kg/cm². se li-beró después de 7-1/2 horas. Se obtuvo un latex con un contenido de sólidos de 31%, y la distribución - del tamaño de partículas en el latex era comparable

30.

a la obtenida usando como catalizador peróxido de di-



3,5,5-trimetilhexanoilo. El peso de la recarga en húmedo, del autoclave, era equivalente al 5% del número usado.

EJEMPLO 33

5. Se homogeneizaron y polimerizaron, como se describe en el ejemplo 19, 137 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de benceno sulfonato de sodio-dodecilo, 0,035 parte de una mezcla de peroxidocarbonatos dialkílicos ($C_7 - C_9$) y 9
10. 0,2 parte de un aceite de parafina de un peso molecular medio de 260 y que contenía 51% de material de naturaleza no-cíclica, y 49% de ciclo-parafinas. Al cabo de 8 horas a 50°C, la presión en el recipiente de polimerización había descendido a 5,25 kg/cm².
15. y se comunicó con la atmósfera. Se obtuvo un latex de un contenido de sólidos del 32,6% cuyo tamaño de partículas era esencialmente el mismo que se obtuvo al utilizar como catalizador peróxido de lauroilo. El peso en húmedo de la recarga, era equivalente al 12% del monómero primitivamente cargado
20. en el recipiente de mezcla.

EJEMPLO 34

25. En un recipiente de acero inoxidable, del cual se había retirado la mayor parte del oxígeno atmosférico, por evacuación y purga con nitrógeno, se introdujeron 175 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de un aceite diesel sulfonado y 0,2 parte de peróxido de lauroilo. La mezcla se agitó durante 15 minutos para obtener una dispersión
30. basta del cloruro de vinilo en agua. La mezcla

294181



a continuación se hizo pasar una vez a través de una bomba homogeneizadora de doble efecto y alta velocidad; la presión en la primera etapa era de 210 kg/cm². y en la segunda etapa, de 140 kg/cm². y la mezcla homogeneizada se introdujo en un recipiente de reacción evacuado y agitado.

5. El recipiente de reacción se calentó a 50°C con agitación, y la temperatura se mantuvo constante a 50°C, mientras duró la reacción. Al cabo de 11 horas la presión en el recipiente de reacción empezó a descender, y después de 13 horas había descendido desde 7 a 5,25 kg/cm². manométrica. La presión restante se dejó escapar.

10. El producto presentaba la forma de un latex de polímero con un contenido de sólidos de 29,8% y las partículas del polímero variaban de tamaño desde 0,1 a 0,9 micrón. El peso en húmedo de la recarga de polímero en las paredes y el agitador del recipiente de reacción, era equivalente al 5% del peso del monómero de cloruro de vinilo cargado en el recipiente de mezcla.

15. El procedimiento descrito se repitió utilizando 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, como catalizador en lugar de las 0,2 parte de peróxido de lauroilo. La presión desarrollada en el recipiente de reacción empezó a descender después de solamente 6-1/4 horas, y al cabo de 7-3/4 horas, cuando la presión manométrica había descendido a 5,25 kg/cm². la presión restante se dejó escapar. El latex obtenido tenía un contenido

294181



de sólidos de 13,3% y el peso de los granos y recarga en el recipiente de reacción era equivalente al 75% del peso del monómero primitivamente cargado. - El latex contenía también una proporción apreciable de partículas de polímero inferiores a 0,1 micrón.

5.

En una tercera polimerización, se repitió el procedimiento anterior en el que se utilizaba el catalizador de peroxidicarbonato, excepto que se añadió una parte de laurato de metilo al medio de polimerización, antes de la homogeneización. La caída de presión se presentó al cabo de 7-1/4 horas, y después de 8-1/4 horas la presión manométrica había descendido a 5,25 kg/cm². El contenido de sólidos del latex obtenido, era de 28,6% y el peso de la recarga en húmedo se redujo a solamente el 7,5% del peso del monómero usado.

10.

15.

EJEMPLO 35

Utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 34 se homogeneizaron y luego se polimerizaron a 50°C, 155 partes de agua, 100 partes de cloro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,035 parte de una mezcla de peroxidicarbonatos di-alkílicos (C₇ - C₉). El tiempo de reacción fue de 9 horas hasta la abertura a la atmósfera. Una gran proporción del producto presentaba la forma de recarga y coagulo, y solamente se obtuvo una pequeña cantidad de sólidos reducidos.

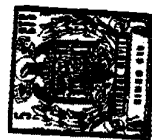
20.

25.

En otra polimerización, se repitió el procedimiento anterior, pero, además, se cargó, con los demás ingredientes de polimerización, en el re-

30.

294181



5. recipiente de mezcla, 1 parte palmitato de etilo. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera, a la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 11-1/4 horas, y en esta ocasión el producto presentaba la forma de un latex con el 29,6% de sólidos y el peso en húmedo de la recarga era equivalente a sólo el 5% en peso del monómero usado. El tamaño de las partículas del latex era esencialmente de 0,05 a 0,83 micrón, y la proporción de partículas inferiores a 0,1 micrón era pequeña, del orden de la obtenida cuando el catalizador era peróxido de lauroilo.

EJEMPLO 36

15. Se preparó una dispersión basta de 137 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo monómero, 0,2 parte de peróxido de lauroilo y 1 parte de bencenosulfonato de sodio-dodecilo. Esta dispersión basta se homogeneizó por un sólo paso a través de una bomba homogeneizadora de doble efecto y velocidad elevada, utilizando para las etapas primera y segunda presiones de 105 y 35 kg/cm²., respectivamente y luego se polimerizó a 50°C. El tiempo de reacción fué de 11 horas hasta el descenso de presión, y de 13 horas para la abertura a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². Se obtuvo un latex con partículas de polímero de tamaño 0,1 a 1,2 micrones y un contenido de sólidos de 32,3%. El peso en húmedo de la recarga en el recipiente de reacción era equivalente al 5% en peso del cloruro de vinilo inicialmente introducido.

30. Al repetir la polimerización con 0,035 par

594181



te de peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo, en lugar del peróxido de lauroilo, el tiempo de reacción para la abertura a la atmósfera de la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 10 horas, y solamente se obtuvo un pequeño rendimiento de latex con un 20% de sólidos, y el peso de los granos en el recipiente de reacción, era equivalente al 150% del monómero de cloruro de vinilo inicialmente introducido.

- 5.
10. Otra polimerización se realizó como antes se ha descrito en presencia de 0,035 parte de peroxidicarbonato di-3,5,5-dimetilhexilo, como catalizador, y con adición de 0,2 parte de laurato de undecilo. El tiempo de reacción para la abertura a la atmósfera, fué de 9 horas, y el peso de la recarga en húmedo se redujo al mismo nivel que al utilizar como catalizador el peróxido de lauroilo (o sea 5%).
15. El contenido de sólidos de latex obtenido era de 35,4%, y las partículas del latex se distribuían entre los tamaños de 0,05 y 1,48 micrones, siendo su distribución practicamente la misma que con el empleo de peróxido de lauroilo como catalizador.
- 20.

EJEMPLO 37

25. Se practicó una polimerización como se ha descrito en el ejemplo 36, pero usando 0,1 parte de alurato de undecilo. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera fué de 9-1/2 horas, y el peso de la recarga ascendió al 11% en peso del monómero inicialmente introducido.

30.

294181



EJEMPLO 38

- A un recipiente de reacción de acero inoxidable, del que se había extraído la mayor parte del oxígeno atmosférico, por evacuación y purga con
5. nitrógeno, se introdujeron 155 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de bencenosulfonato de sodio-dodecilo, 0,05 parte de peroxidocarbonato de di-2-etilhexilo y 1 parte de formiato de cetilo. La mezcla se agitó durante 5 minutos, para
 10. obtener una dispersión basta del cloruro de vinilo en agua, y al final de este período, la mezcla se hizo pasar a través una bomba homogeneizadora de doble efecto y velocidad elevada, dirigiéndose nuevamente al recipiente de reacción. La circulación a
 15. través del homogeneizador se continuó durante 10 minutos y la velocidad de circulación a través del homogeneizador se acondicionó para conseguir que al final de este tiempo se hubiera homogeneizado prácticamente todo el monómero.
 20. Una vez terminada la homogeneización, el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se conservó a esta temperatura durante toda la polimerización. La presión desarrollada en el recipiente de reacción empezó a disminuir al cabo de 6-1/4 horas,
 25. y después de 7-3/4 horas había descendido a 5,25 kg/cm². manométrica. La presión residual se dejó escapar. Se obtuvo un latex con un 23,5% de sólido, y el peso en húmedo de la recarga era equivalente al 4% en peso del monómero primitivamente empleado.
 30. La distribución de los tamaños de las partículas -

294181



era análoga a la obtenida cuando, como catalizador, se utilizó el peróxido de lauroilo.

EJEMPLO 39

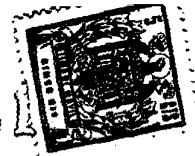
5. Para la comparación, se repitió la polimerización descrita en el ejemplo 38, utilizando, en lugar del formiato de cetilo, una parte de formiato de isodecilo. El tiempo de reacción, hasta la abertura a la atmósfera, de 8 horas, era análogo al anteriormente obtenido, pero el peso en húmedo de la
10. recarga había aumentado hasta el 25,6% del monómero primitivamente empleado, y una mayor proporción de las partículas de polímero del latex, eran de tamaño inferior a 0,1 micrón.

EJEMPLO 40

15. También por vía de comparación, se repitió el procedimiento del Ejemplo 38, utilizando 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo, como catalizador, y 1 parte de caprilato de etilo como compuesto carboxílico. El tiempo de reacción fué de
20. 9 horas hasta la abertura a la atmosfera, y el producto presentaba la forma de un latex semicoagulado. Las partículas del polímero se distribuían entre los tamaños de 0,05 y 0,5 micrón, con una proporción - apreciable inferiores a 0,1 micrón; el peso de la
25. recarga era equivalente al 20,2% del monómero usado.

EJEMPLO 41

30. Se repitió el procedimiento del Ejemplo - 38, utilizando 1 parte de metil-hepta-decil-ketona en lugar de formiato de cetilo. El tiempo de reac--



ción hasta la abertura a la atmósfera, fué de 9 horas y el latex obtenido tenía un contenido de sólidos de 25,4%. El peso de la recarga en húmedo, era equivalente a solamente 4,2% del peso de cloruro de vinilo empleado.

5.

EJEMPLO 42

Utilizando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 38 se homogeneizaron 155 partes de agua, 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,05 parte de peroxidicarbonato de di-iso-octilo, utilizando como homogeneizador una bomba de doble efecto y de velocidad elevada, cuya presión en las etapas primera y segunda era de 105 y 35 kg/cm². respectivamente.

10.

15.

Terminada la homogeneización, el recipiente de reacción se calentó a 50°C y se conservó a esta temperatura durante toda la polimerización. El descenso de presión se presentó al cabo de 6-1/2 horas solamente, y cuando la presión manométrica hubo descendido a 5,25 kg/cm²., después de 8-1/2 horas, se dejó escapar la presión residual. Se obtuvo un latex con muy pocos sólidos y una elevada proporción de las partículas de polímero en el latex, eran de tamaño inferior a 0,1 micrón. El peso en húmedo de la recarga en el autoclave, era equivalente al 65% aproximadamente del peso de monómero inicialmente cargado en el recipiente de mezcla.

20.

25:

30.

Se repitió el procedimiento con la adición de 1 parte de maleato de di-n-octilo y, en es-



- te caso, el tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera, a la presión manométrica de 5,25 kg/cm². fué de 9 horas; el peso de la recarga en húmedo era equivalente al 12,5% tan sólo del peso de monómero inicialmente usado, y la distribución de los tamaños de partículas en el latex era de 0,05 a 1,23 micrones, con solo una pequeña parte de dimensiones inferiores a 0,1 micrón.
- 5.

EJEMPLO 43

10. Como se describe en el ejemplo 38, se homogeneizaron y polimerizarón 175 partes de agua, - 100 partes de cloruro de vinilo, 1 parte de aceite diesel sulfonado y 0,035 parte de peroxidicarbonato de di-isodecilo. El tiempo de reacción hasta la caída de presión fué de solamente 10-1/2 horas, y el producto presentaba la forma de un latex parcialmente coagulado, y la proporción de partículas de polímero en el latex, de tamaño inferior a 0,1 micrón, era muy superior a la observada en el caso en que se utilizaba el peróxido de lauroilo como catalizador. El peso de la recarga en húmedo, era equivalente al 35% del monómero primitivamente introducido en el recipiente de polimerización.
- 15.
- 20.

- La polimerización se repitió con la modificación de añadir a la mezcla de otros componentes, antes de la homogeneización, 1 parte de ftalato de di-isodecilo. El tiempo de reacción hasta la abertura a la atmósfera, fué de 11 horas, y se obtuvo un latex con un contenido de sólidos del -
- 25.
30. 29,5%, en el que todas las partículas de polímero



estaban comprendidas entre los tamaños de 0,05 a -
0,72 micron. El peso de la recarga era equivalente,
solamente, al 8,7% del peso del cloruro de vinilo
inicialmente introducido.

5. EJEMPLO 44

Por vía de comparación, se repitió la po-
limerización descrita en el Ejemplo 43, excepto el
uso de ftalato de di-2-etil-hexilo en lugar del fta-
lato de di-isodecilo. El tiempo de reacción hasta
10. la abertura a la atmósfera, fué de 12 horas y se -
obtuvo un latex con un contenido de sólidos del -
23,8%. Sin embargo, el peso de la recarga fué equi-
valente al 25% del peso del monómero usado.

N O T A

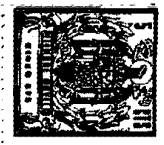
15. Descrita suficientemente la naturaleza -
del invento, así como la manera de realizarlo en -
la práctica, debe hacerse constar que las disposi-
ciones anteriormente indicadas son susceptibles de
modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
20. principio fundamental. También se hace constar -
que el invento se refiere a una solicitud de paten-
te presentada en Inglaterra, con fechas 7 de Diciem-
bre de 1962, 29 de Marzo, 29 de Marzo y 10 de Mayo
de 1963, bajo los números 46247/62, 12617/63, 12618/
25. 63 y 18621/63, acogiéndose, por lo tanto, a los be-
neficios que conceden los Convenios Internacionales
en vigor y siendo lo que constituye la esencia del
referido invento y por lo que se solicita Patente -
de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDI-
30. MIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE CLORURO DE VINILO",



caracterizandose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo", caracterizado por comprender el dispersar cloruro de vinilo y de 0 a 20% en peso de, por lo menos, otro monómero copolimerizable y etilénicamente insaturado, en agua, junto con un agente emulsionador o de dispersión, y por lo menos un 0,005% en peso del monómero polimerizable, de un catalizador que contenga uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en los que los grupos orgánicos unidos a cada grupo carbonato contengan, como mínimo, 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar, a temperatura elevada, la dispersión homogeneizada, en presencia de una proporción anteriormente indicada, de material de cadena lineal, que contenga como mínimo un compuesto elegido del grupo constituido por:
- a) peróxidos de la estructura $P.CO.OO.CO.P'$, en la que P y P' son, cada uno, radicales alquílicos o alquílicos substituidos, que contengan por lo menos 7 átomos de carbono, y pueden ser iguales o distintos;
 - b) compuestos de la estructura ROR' , en la que R es un radical hidrocarburado monovalente que contiene una cadena alifática de por lo menos 8 átomos de carbono, directamente enlazada al átomo de oxígeno, y R' es hidrógeno o un radical hidrocarburado, monovalente;
 - c) hidrocarburos o hidrocarburos halogenados que tengan un grupo alifático que contenga una cadena de 8 átomos de carbono por lo menos;

294181



- d) compuesto de carbonilo de la estructura ZA.CO.BZ', en la que Z es hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo alquilo substituído; Z' es un grupo alquilo o alquilo substituído; y A y B son, cada uno, enlaces directos de átomos de oxígeno y B es un átomo de oxígeno, cuando A es un átomo de oxígeno, y la suma de los átomos de oxígeno y de los átomos de carbono alifático, en una cadena sencilla del compuesto es por lo menos de 12; y
- 5.
10. e) compuestos de la estructura M.O.C.O.L.CO.O.N, en la que M y N son, cada uno, radicales hidrocarbura- dos monovalentes, que pueden ser iguales o distin- tos, y L es un enlace directo o un radical orgánico divalente y en la que la suma de átomos en L que - forman una cadena entre los grupos ester que enla- zan, más la suma de átomos de carbono en M, en la - cadena lineal más larga conectada al átomo de oxí- geno o carboxílico, más la suma de los átomos de - carbono en N en la cadena lineal de mayor longitud, conectada al átomo de oxígeno carboxílico, es de 20 por lo menos.
- 15.
- 20.

- 24.-"Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo", caracterizado por comprender el dispersar cloruro de vinilo y de 0 a 20% de su - peso de por lo menos otro monómero copolimerizable, etilenicamente insaturado, en agua, junto con un - agente emulsionador o de dispersión y, por lo menos 0,005% en peso del monómero polimerizable de uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en el que los gru-
25.
30. pos orgánicos unidos a cada grupo carbonato contie-



- nen cada uno, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante, y el polimerizar, a temperatura elevada, la dispersión homogeneizada, en presencia de 50 a 1,500%, sobre la base del peso del catalizador, de material de cadena lineal que contenga por lo menos un peróxido de la estructura P.CO.OO.CO.P', en la que P y P' son, cada uno, radicales alkilo o alkilo substituidos, que contengan como mínimo 7 átomos de carbono y pueden ser iguales o distintos.
5. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque el material de cadena lineal se encuentra presente en una proporción de 200 a 800% en peso del catalizador.
10. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 3ª, caracterizado porque el material de cadena lineal se encuentra presente en una proporción de 300 a 500% en peso del catalizador.
15. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª o 4ª, caracterizado porque el material de cadena lineal contiene, por lo menos, un peróxido elegido de los que tienen la estructura P.CO.OO.CO.P', en la que P y P' son grupos alkilo.
20. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 5ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende, por lo menos, un peróxido elegido de los que tienen la estructura P.CO.OO.CO.P', en la que P y P' son grupos alkilo iguales.
25. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el material de cadena li-
- 30.

294181



neal comprende por lo menos un peróxido elegido de los que tienen la estructura $P.CO.OO.CO.P'$, en la que P y P' contienen cada uno de 9 a 19 átomos de carbono.

5. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende, por lo menos, un peróxido elegido del grupo constituido por peróxido de capriloilo, peróxido de di-3,5,5-trimetilhexanoilo y peróxido de lauroilo.
10. 9ª.- Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo, caracterizado por comprender el dispersar cloruro de vinilo y de 0 a 20% de su peso por lo menos otro monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, en agua, junto con un agente emulsificador o de dispersión y, por lo menos, 0,005% en peso del monómero polimerizable de uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en los que los grupos orgánicos acoplados a cada grupo carbonato contienen, cada uno, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar la dispersión homogeneizada, a una temperatura elevada, en presencia de por lo menos 0,05% sobre la base del peso de monómero polimerizable de material de cadena lineal que contenga, por lo menos, un compuesto de la estructura ROR' , en la que R es un radical hidrocarburoado monovalente que contenga una cadena alifática de, por lo menos 8 átomos de carbono, directamente enlazada con el átomo de oxígeno, y R' es hidrógeno o un radical -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



hidrocarburoado monovalente.

5. 10ª.- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque el material de cadena lineal es un líquido miscible con el cloruro de vinilo, o es un sólido soluble en el cloruro de vinilo, o fácilmente dispersable en el medio de polimerización.
10. 11ª.- Procedimiento según reivindicaciones 9ª o 10ª, caracterizado porque el material de cadena lineal está libre de cadenas laterales.
15. 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 11ª, caracterizado porque el material de cadena lineal está libre de insaturación.
15. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12ª, caracterizado porque el material de cadena lineal está constituido por uno o más alcoholes.
20. 14ª.- Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende por lo menos, un alcohol que contenga de 12 a 18 átomos de carbono.
25. 15ª.- Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende por lo menos un alcohol elegido del grupo constituido por alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico y alcohol estearílico.
30. 16ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 12ª, caracterizado porque

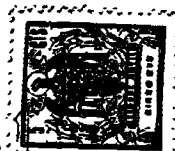


el material de cadena lineal comprende por lo menos uno de los éteres di-n-noniletílico y dicetílico.

5. 17ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9ª a 16ª, caracterizado porque el material de cadena lineal se halla presente en proporciones de 0,05 a 4%, sobre la base del peso de monómeros polimerizables.

10. 18ª.- Procedimiento según reivindicación 17ª, caracterizado porque el material de cadena lineal se halla presente en una proporción de 0,2 a 4%, sobre la base del peso de monómero polimerizable,

15. 19ª.- Procedimiento para polimerización de cloruro de vinilo, caracterizado por comprender el dispersar cloruro de vinilo y de 0 a 20% de su peso de, por lo menos, otro monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, en agua, junto con un agente emulsionador o de dispersión, y por lo menos 0,005% en peso del monómero polimerizable, de uno e más peroxidicarbonatos orgánicos, en los que los grupos orgánicos acoplados a cada grupo carbonato contienen, cada uno, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar la dispersión homogeneizada, a una temperatura elevada, en presencia de, por lo menos, 20. 0,05% -sobre la base del peso de monómero polimerizable- de un material de cadena lineal que contenga por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por hidrocarburos e hidrocarburos halogenados, con un grupo alifático que contenga una cadena de, 25. 30. por lo menos, 8 átomos de carbono.



- 20^a.- Procedimiento según reivindicación 19^a, caracterizado porque el material de cadena lineal es un líquido miscible con el cloruro de vinilo, o un sólido soluble en el cloruro de vinilo, o fácilmente dispersable en el medio de polimerización.
- 5.
- 21^a.- Procedimiento según reivindicación 19^a a 20^a, caracterizado porque el material de cadena lineal está libre de cadenas laterales.
- 10.
- 22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19^a a 21^a, caracterizado porque el material de cadena lineal está libre de insaturación.
- 15.
- 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19^a a 22^a, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por alcanos y alquil-bencenos que tienen, como mínimo, 12 átomos de carbono en la cadena alifática.
- 20.
- 24^a.- Procedimiento según reivindicación 23^a, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende, por lo menos, un alcano que contenga como mínimo 15 átomos de carbono.
- 25.
- 25^a.- Procedimiento según reivindicación 19^a, caracterizado porque el material de cadena lineal se elige del grupo constituido por heptadecano, octadecano, eicosano, dodecil-benceno, una mezcla de n-parafinas de 10 a 20 átomos de carbono por molécula y una media de 15 átomos de carbono por molécula, una mezcla de parafinas que conten--
- 30.

2,942,01



gan de 15 a 17 átomos de carbono por molécula, o -
una mezcla líquida de hidrocarburos aromáticos de
un punto de ebullición de 266°C a 283°C, fracciona
da del producto de condensación de benceno y polí-
mero de propileno, con 9 a 18 átomos de carbono.

5.

26ª.- Procedimiento según reivindicación
19ª, caracterizado porque el material de cadena li-
neal comprende por lo menos de uno de (I) un deriva-
do clorado de una cera de parafina con una longi-
tud media de cadena de 24 átomos de carbono por molé-
cula, clorada al 42% en peso de cloro; (II) una mez-
cla clorada de parafinas que contengan esencialmen-
te de 10 a 13 átomos de carbono por molécula, y 70%
en peso de cloro, y (III) una mezcla clorada de pa-
rafinas que contengan esencialmente de 12 a 16 -
átomos de carbono por molécula, y 50% en peso de -
cloro.

10.

15.

27ª.- Procedimiento según cualquiera de -
las reivindicaciones 19ª a 26ª, caracterizado por--
que el material de cadena línea se halla presente -
en proporciones de 0,05 a 4%, sobre la base del pe-
so de monómero polimerizable.

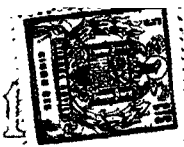
20.

28ª.- Procedimiento según reivindicación
27ª, caracterizado porque el material de cadena li-
neal se halla presente en proporciones de 0,1 a 4%
sobre la base del peso del monómero polimerizable -.

25.

29ª.- Procedimiento para la polimerización
de cloruro de vinilo, caracterizado por comprender
el dispersar en agua, cloruro de vinilo y de 0 a 20%
de su peso de por lo menos otro monómero copolimeri-

30.



- zable, etilenicamente insaturado, junto con un - agente emulsionador o de dispersión y, como mínimo 0,005% en peso del monómero polimerizable, de uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en los que los grupos orgánicos acoplados a cada grupo carbonato -
5. contienen, cada uno, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar, a una temperatura elevada, la dispersión homogeneizada, en presencia de, por lo menos
10. 0,05% sobre la base del peso de monómero polimerizable, de material de cadena lineal que contenga - como mínimo un compuesto de la estructura ZA.CO. BZ', en la que Z es hidrógeno, un grupo alkilo o - alkilo substituido, Z' es un grupo alkilo o alkilo substituido, A y B son, cada uno, enlaces directos de átomos de oxígeno, y B es un átomo de oxígeno -
15. cuando A es un átomo de oxígeno, y la suma de átomos de oxígeno y átomos de carbono alifáticos en una cadena sencilla del compuesto, es, por lo menos, de 12.
- 20.

30^a.- Procedimiento según reivindicación 29^a, caracterizado porque el material de cadena lineal es un líquido miscible con el cloruro de vinilo, o un sólido soluble en cloruro de vinilo o

25. fácilmente dispersable en el medio de polimerización.

31^a.- Procedimiento según reivindicación 29^a o 30^a, caracterizado porque el material de cadena lineal está libre de cadenas laterales.

30. 32^a.- Procedimiento según cualquiera de



las reivindicaciones 29ª a 31ª, caracterizado porque el material de cadena lineal esté libre de in saturación.

5. 33ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29ª a 32ª, caracterizado porque el material de cadena lineal contiene por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por esterres alquílicos de ácidos carboxílicos.

10. 34ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29ª a 33ª, caracterizado porque el material de cadena lineal contiene uno o más compuestos cada uno de los cuales comprende una cadena de 16 átomos de carbono por lo menos.

15. 35ª.- Procedimiento según reivindicación 34ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende uno o más compuestos, cada uno de los cuales contiene una cadena de 16 a 24 átomos de carbono.

20. 36ª.- Procedimiento según reivindicación 29ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende por lo menos un compuesto de carbonilo elegido del grupo constituido por laurato de metilo, palmitato de etilo, laurato de undecilo, formiato de cetilo y metil-heptadecil-ketona.

25. 37ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 29ª a 36ª, caracterizado porque el material de cadena lineal se halla presente a una proporción de 0,5 a 4% sobre la base del peso del monómero polimerizable.

30. 38ª.- Procedimiento según reivindicación



37^a, caracterizado porque el material de cadena lineal se halla presente en una proporción de 0,1 a 4% sobre la base del peso del monómero polimerizable.

5. 39^a.- Procedimiento para polimerizar cloruro de vinilo, caracterizado por comprender el dispersar, en agua, cloruro de vinilo y de 0 a 20% de su peso, de por lo menos otro monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, con un agente emulsionador o de dispersión, y por lo menos 0,005% en peso del monómero polimerizable, de uno o más peroxidicarbonatos orgánicos, en los que los grupos orgánicos acoplados a cada grupo carbonato contienen, cada uno, por lo menos 5 átomos de carbono; el homogeneizar la dispersión resultante y el polimerizar la dispersión homogeneizada, a una elevada temperatura, en presencia de una proporción, a continuación definida, de por lo menos 0,05% sobre la base del peso de monómero polimerizable, de material de cadena lineal que contenga por lo menos un compuesto de la estructura M.O.CO.L.CO.O.N., en la que M y N son ambos radicales hidrocarburoados monovalentes, que pueden ser iguales o distintos y, L es un enlace directo o un radical orgánico divalente y en la que la suma de los átomos de L que forman una cadena entre los grupos ester que enlazan, más la suma de átomos de carbono de M en la cadena lineal de mayor longitud, conectada al átomo de oxígeno carboxílico, más la suma de átomos de carbono en N de la cadena lineal de mayor longitud conectada al -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



átomo de oxígeno carbóxico, es de 20 como mínimo.

- 40ª.- Procedimiento según reivindicación 39ª, caracterizado porque el material de cadena lineal, comprende como mínimo un compuesto elegido del grupo constituido por esteres alquílicos de ácidos dicarboxílicos.
- 5.

- 41ª.- Procedimiento según reivindicación 40ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende por lo menos un compuesto elegido del grupo constituido por esteres alquílicos de los ácidos maleico y ftálico.
- 10.

- 42ª.- Procedimiento según reivindicación 41ª, caracterizado porque el material de cadena lineal comprende, como mínimo, un compuesto elegido del grupo constituido por maleato de di-n-octilo y ftalato de di-isodecilo.
- 15.

- 43ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 39ª a 42ª, caracterizado porque el material de cadena lineal, se halla presente en una proporción de 0,05% a 4%, sobre la base del peso del monómero polimerizable.
- 20.

- 44ª.- Procedimiento según reivindicación 43ª, caracterizado porque el material de cadena lineal está presente en una proporción de 0,1% a 4%, sobre la base del peso de monómero polimerizable.
- 25.

45ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 44ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialquílicos.

- 30.
- 46ª.- Procedimiento según cualquiera de



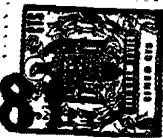
las reivindicaciones 1ª a 44ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialkilicos, en los que los grupos alkilo son iguales.

5. 47ª.- Procedimiento según reivindicación 45ª o 46ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialkilicos, en los que los grupos alkilo son iguales, y cada uno de ellos contiene de 5 a 20 átomos de carbono.
10. 48ª.- Procedimiento según reivindicación 47ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialkilicos en los que los grupos alkilo son iguales, y cada uno de estos contiene una cadena de 4 átomos de carbono por lo menos.
15. 49ª.- Procedimiento según reivindicación 48ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialkilicos, en los que los grupos alkilo son iguales y cada uno de ellos contiene de 6 a 13 átomos de carbono.
20. 50ª.- Procedimiento según reivindicación 49ª, caracterizado porque el catalizador se elige del grupo constituido por peroxidicarbonatos dialkilicos, en los que los grupos alkilo son iguales y cada uno de estos contiene de 8 a 10 átomos de carbono.
25. 51ª.- Procedimiento según reivindicación 45ª, caracterizado porque el catalizador se elige
- 30.



29418

- del grupo constituido por peroxidicarbonato de di-isoamilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, peroxidicarbonato de di-isooctilo, peroxidicarbonato de di-3,5,5-trimetilhexilo, peroxidicarbonato de di-isodecilo, y una mezcla de peroxidicarbonatos derivados de alcoholes que contengan de 7 a 9 átomos de carbono.
5. 52ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador está presente en una proporción de 0,005% a 0,5%, sobre la base del peso del monómero polimerizable.
10. 53ª.- Procedimiento, según reivindicación 52ª, caracterizado porque el catalizador está presente en una proporción de 0,01% a 0,1%, sobre la base del peso del monómero polimerizable.
15. 54ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por aplicarse en presencia de 0,3 a 2% de un emulsionador, sobre la base del peso de monómero polimerizable.
20. 55ª.- Procedimiento según reivindicación 54ª, caracterizado porque el emulsionador es aniónico.
25. 56ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 53ª, caracterizado porque en presencia de 1% a 5% de un agente de dispersión, basado sobre el peso del monómero polimerizable.
30. 57ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado -



porque el material de cadena lineal se añade a la dispersión antes de la homogeneización.

5. 58ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado - porque la homogeneización se realiza en una bomba de doble efecto y de alta velocidad.

10. 59ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado - porque la polimerización se realiza a una temperatura de 40°C a 65°C.

60ª.- "Procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de SETENTA Y NUEVE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

S. GOMEZ ACEBO Y MOSTERIN