



PATENTE DE INVENCION

ICI 64/21 - Case P 17965/18082

320321

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de polímeros termoplásticos sintéticos".

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a un procedimiento de polimerización y, en especial, a un procedimiento de polimerización que proporciona un método para incorporar aditivos sólidos al polímero.

Se han propuesto numerosos métodos

8/

320321

- 2 -



para la incorporación de aditivos sólidos, tales como pigmentos, estabilizadores y lubricantes a los polímeros termoplásticos. Entre ellos, figura la mezcla del polímero fundido con el aditivo, en un molino a elevada temperatura.

5.

Es conveniente evitar la técnica de la mezcla en caliente con objeto de eliminar una etapa en la fabricación de artículos moldeados, y evitar también la posibilidad de la degradación térmica del polímero durante el periodo en el que dicho polímero se halla fundido en el molino.

10.

Más recientemente, se ha propuesto evitar el proceso de mezcla en caliente, mezclando polvo de polímero con los aditivos pulverizados, en un mezclador tal como el mezclador Henshel. Sin embargo, este procedimiento requiere también el empleo de una etapa de caldeo, aunque el polímero no se calienta por encima de su temperatura de gelación. Para obtener una dispersión completa y uniforme de los aditivos en el polímero, este procedimiento de mezcla ha de continuarse durante un periodo de tiempo considerable. Este proceso no elimina todavía una etapa en la fabricación de artículos moldeados.

15.

20.

Se ha propuesto también, recientemente, pigmentar polímeros por adición de una dispersión acuosa o pasta de pigmento a un látex del polímero que luego se coagula y el sólido resultante se somete a desecación. Esto, sin embargo, tiene el inconveniente de que el pigmento puede arrastrarse fácilmente del polímero, en una etapa ulterior de lavado.

25.

30.

320321

- 3 -

3 DIC



Así pues, un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento en el que la substancia aditiva esté íntimamente incorporada al polímero.

5. Por tanto, se proporciona un procedimiento para la producción de polímeros termoplás-  
ticos sintéticos que comprende el polimerizar uno o  
más materiales monómeros etilénicamente insaturados,  
en un medio acuoso, en presencia de un catalizador de  
10. polimerización, caracterizado porque una dispersión  
de uno o más monómeros y aditivos sólidos insolubles  
en agua, en un líquido orgánico inmiscible en agua,  
se añaden al medio acuoso antes del proceso de poli-  
15. merización o durante el mismo. Los aditivos que se  
añaden han de ser sólidos a la temperatura de la reac-  
ción de polimerización, e insolubles a la vez en agua  
y en monómero. Por "insoluble en agua", se indica -  
que el aditivo ha de tener una solubilidad no superior  
a 0,1 g/100 cc de agua a 25°C. Por "insoluble en mo-  
20. nómero" se indica que el aditivo ha de tener, a 25°C.  
una solubilidad no superior a 0,1 g/100 cc de monóme-  
ro o mezcla de monómeros, que se utilice en el proce-  
so de polimerización. Los aditivos pueden ser orgá-  
nicos o inorgánicos y pueden incluir pigmentos tales  
25. como dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de -  
magnesio, y estabilizadores tales como sulfato tribá-  
sico de plomo. Desde luego, muchos de los aditivos  
sólidos normales utilizados en los compuestos políme-  
ros son de uso posible mientras no inhiban o retar-  
30. den la polimerización acusadamente. Estos compues-

320321

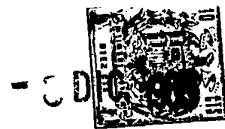


tos inhibidores incluyen los estabilizadores azufre-  
estaño.

- Los compuestos etilénicamente insaturados susceptibles de emplearse en la práctica -
5. de este invento, son compuestos orgánicos insaturados que generalmente contienen la estructura crítica  $\text{>C=C<}$  y, en muchos casos tienen por lo menos una -
10. de las valencias desconectada, acoplada a un grupo - electronegativo, o sea un grupo que aumenta la naturaleza polar de la molécula, tal como un grupo cloro o un grupo orgánico que contenga un enlace doble o -
15. triple, tal como vinilo, fenilo nitrilo carboxi, carboxi, etc. Estos materiales monómeros incluyen es- tireno, compuestos acrílicos, compuestos vinilo y vi-
20. nilideno, derivados de los mismos, y pueden ser mono- o polifuncionales. Entre los monómeros adecuados fi- guran las olefinas acrílicas, tales como estireno, -
25. distintos alquil estirenos, p-cloro estireno, p-meto- xi estireno, alfa-metil estireno, alfa-cloro estire- no, vinil naftaleno, acenaftaleno, etc.; esterés vi- nílicos de ácidos saturados e insaturados, alifáticos y aromáticos, monobásicos y polibásicos, tales como acetato de vinilo, cloroacetato de vinilo, propiona- to de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de vi-
30. nilo, oleato de vinilo, malonato de vinilo, benzoato de vinilo, ftalato de mono- y divinilo, maleato de - monovinilo y de divinilo; éteres vinílicos (mono o - bi-funcionales) tales como éter metil-vinílico, éter etil-vinílico, éter divinílico, éter vinil-alílico, éter fenilvinílico, éter vinilisobutílico; cetonas -



- vinílicas tales como metil vinil cetona, etil vinil cetona, metil isopropenil cetona; ácidos acrílicos y acrílicos substituídos y sus esterés, nitrilos y amidas tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-beta-dimetil acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, alfa-cloro-acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, etacrilato de metilo, etacrilato de etilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-metil-acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-metilolacrilamida, N,N-metileno-bisacrilamida, dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno; alcoholes tales como alcohol alílico, viniletinil alquil carbonoles, alcohol 2-cloro-alílico; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo; compuestos de vinilideno tales como cloruro de vinilideno, cianuro de vinilideno; monómeros polifuncionales tales como ftalato de dialilo, divinil benceno, dialil melamina, cianurato de trialilo, N,N'-metileno-bisacrilamida; y otros monómeros polimerizables tales como vinil furano, vinil carbazol, vinil pirrolidona, vinil acetileno, acetato de etilo, acetato de 2-cloroalilo, maleato de dietilo, ácido crotónico, ácido maleico, vinil piridina, tetrafluoretileno y triclorofluoretileno. Para producir copolímeros pueden usarse mezclas de monómeros. Las mezclas especialmente útiles, incluyen cloruro de vinilo con acetato de vinilo y/o cloruro de vinilideno; mezclas de acrilatos



y metacrilatos alquílicos, por ejemplo metacrilato de metilo y acrilato de etilo; mezclas de butadieno con acrilatos alquílicos y/o metacrilatos alquílicos y/o estireno y/o acrilonitrilo.

5. Pueden obtenerse productos útiles en alto grado, utilizando cloruro de vinilo solo o - mezclas de cloruro de vinilo con hasta 50% en peso - de otros monómeros copolimerizables con él, o metacri- lato de metilo.
10. Muchos de los aditivos sólidos nor- males en forma de aglomerados relativamente grandes, son visibles a simple vista. Si estos aglomerados se sacuden con un medio líquido móvil, por ejemplo agua, se forma una suspensión. Sin embargo, dejándolos en
15. reposo durante un corto tiempo, estos aglomerados se posan y pueden observarse en forma de partículas suel- tas. La adición de una suspensión de esta naturale- za al recipiente de polimerización no proporciona ne- cesariamente resultados satisfactorios dado que una
20. parte del aditivo permanecerá disgregada y puede no incorporarse al polímero. Consiguientemente, el uso más eficiente del aditivo se obtiene si éste se añá- de en forma de una dispersión desde la cual el aditi- vo se separa difícilmente. Esto puede conseguirse -
25. desintegrando los aglomerados, por ejemplo moliendo el aditivo. Es esencial que, en las dispersiones añá- didas al recipiente de polimerización, no existen par- tículas sueltas visibles para el ojo humano directa- mente.
30. Aunque la molienda de los aditivos

320321

- 7 -



5. en presencia de un medio de dispersión dará lugar a la desintegración de los aglomerados, si el medio de dispersión, es un líquido móvil, las partículas de aditivos pueden re-aglomerarse rápidamente y precipitar. Consiguientemente, resulta generalmente necesario, cuando el medio de dispersión es un líquido móvil, el empleo de un agente de dispersión para formar una dispersión estable. En un medio viscoso, la precipitación no es tan rápida y, por tanto, no es preciso el agente de dispersión.

10. Por la denominación "líquido móvil" se indica un líquido dotado de una viscosidad inferior a 5 centipoises a 25°C. Líquido viscoso se utiliza en esta Memoria como sinónimo de un líquido dotado de una viscosidad superior a ésta.

15. Por la denominación "inmiscible en agua", se entiende que el medio de dispersión no es soluble en agua a la temperatura de la polimerización, en una proporción superior a 5 cc/100 cc de agua. El medio de dispersión, con preferencia, es miscible con el monómero o monómeros que se empleen en el proceso de polimerización, y es especial, es copolimerizable con los demás monómero o monómeros. Cuando el cloruro de vinilo es el monómero o uno de los monómeros, puede usarse a su vez como medio de dispersión, pero esto plantea algunos problemas, dado que la operación de molturación del aditivo ha de realizarse bajo presión y/o a una temperatura reducida. El acetato de vinilo, en cambio, es un medio útil. Otros medios -

20. susceptibles de emplearse incluyen el dicloruro de -

25.

30.



etileno, parafinas líquidas tales como heptano, para finas cloradas tales como "Cereclor", monoestearato de glicerilo y aceite de simiente de soja epoxidizado.

5. Si se utiliza un medio de dispersión miscible en agua, se ha comprobado que una proporción del aditivo no se incorpora al polímero en un proceso de polimerización de suspensión, sino que permanece dispersado en el medio acuoso en el que se lleva a cabo la polimerización. Así pues, cuando el polímero se separa de la fase acuosa, parte del aditivo puede separarse, por lavado, del sólido resultante.

15. Los ejemplos de agentes de dispersión que pueden precisarse para obtener la dispersión de aditivos, utilizando medios móviles de dispersión, incluyen polímeros y copolímeros de bajo peso molecular de ácidos acrílicos y metacrílicos, y sus esterés. Por ejemplo puede usarse una cadena polímera de metacrilato de metilo, terminada por ácido tioricólico.

20. Otro método para evitar la aglomeración y favorecer la incorporación del aditivo en el polímero, susceptible de utilizarse, consiste en revestir las partículas de aditivo con un material adecuado, tal como estearato cálcico, ácido esteárico o un copolímero de cloruro de vinilo carboxilado de bajo peso molecular, por ejemplo "Vinylite" VMCC.
25. Si este material se disuelve en el medio de dispersión antes de moler el aditivo en el medio, los aglo-
- 30:

320321

- 9 -



merados se desintegran y las partículas resultantes se revisten con el material y no tienden a aglomerar se de nuevo. Puede usarse un agente de dispersión, además de revestir las partículas, si se desea.

5. La cantidad de dispersión añadida al recipiente de polimerización se determinará en cierto grado por la naturaleza del medio de dispersión y la concentración de aditivo precisa en el polímero final. En general, la cantidad de dispersión usada será del orden de 0,05 a 10% en peso, sobre la base del peso total de monómeros.

10. Si se usa un agente de dispersión para la preparación de la dispersión aditiva, su concentración ha de ser del orden de 0,05 a 100% en peso del agente de dispersión, sobre la base del peso del material dispersado.

15. En general se prefiere que la concentración de sólidos de la dispersión sea lo más elevada posible de tal modo que haya de añadirse el mínimo de dispersión al recipiente de polimerización. Las concentraciones adecuadas de sólidos son del orden de 10 a 90% en peso.

20. La polimerización puede llevarse a cabo por las técnicas bien conocidas de emulsión o dispersión. El proceso de polimerización en suspensión, es el preferido, la dispersión aditiva, se añade con preferencia al recipiente de polimerización antes de empezar ésta y convenientemente se introduce al mismo tiempo que el monómero o monómeros. Como variante puede inyectarse después de haber empezado la polimerización.

25.

30.



- Los catalizadores de polimerización adecuados, incluyen los compuestos peroxidados solubles en agua tales como peróxido de hidrógeno, las sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos que contengan grupos peróxido, tales como persulfatos, percarbonatos y peracetatos, y los peróxidos solubles en aceite tales como peróxido de benzoilo y peróxido de lauroilo, peroxidicarbonatos y azo-compuestos tales como diazoaminobenceno,  $\alpha, \alpha'$ -azodiisobutironitrilo, esteres de ácido  $\alpha, \alpha'$ -azodiisobutírico, tal como, por ejemplo, los correspondientes esteres de metilo, etilo o butilo,  $\alpha, \alpha'$ -azodi- $\alpha$ - $\gamma$ -dimetil valerónitrilo y carbonitrilo de  $\alpha, \alpha'$ -azodiciclohexano. Pueden usarse también mezclas de catalizadores. La cantidad de catalizador empleada, dependerá de la naturaleza del mismo y de la temperatura de polimerización, pero en general será del orden de 0,005 a 2% en peso del monómero o monómeros polimerizables.
- 5.
- 10.
- 15.

- En general, cuando se usa un proceso de polimerización en emulsión, se usan catalizadores solubles en agua mientras que los catalizadores solubles en aceite, se emplean para la polimerización en suspensión.
- 20.

- Pueden añadirse a la mezcla de polimerización, si se desea, agentes emulsificadores o de granulación. Los agentes emulsionadores adecuados, incluyen los agentes emulsionadores aniónicos tales como sales sódicas de hidrocarburos sulfatados o sulfonados, y ácidos grasos tales como sulfosuccinato de dioctil sodio, aceite diesel sulfonado y sulfa
- 25.
- 30.

320321



5. to de sodio laurilo; agentes emulsionadores catiónicos tales como compuestos de amonio cuaternarios tales como nitrato de estaramidopropil dimetil-β-hidroxi-etil amonio, cloruro de cetil piridinio y bromuro de cetil trimetil amonio; y los agentes emulsionadores no-iónicos, tales como óxidos de polialquileno, tales como el óxido de polietileno.

10. Los agentes de granulación, si se emplean, son en general coloides protectores tales como gelatina, metil celulosa y acetatos de polivinilo completa o parcialmente hidrolizados.

15. Las cantidades de agente emulsificador o de granulación, si se usa, son las normalmente encontradas en los procesos de polimerización en suspensión, por ejemplo de 0,01 a 5% con preferencia de 0,5 a 2% en peso de los monómeros.

20. Las composiciones preparadas de acuerdo con el procedimiento de este invento, son especialmente útiles para la obtención de varillos, tubos u otros perfiles, por procedimientos de extrusión.

Este invento se aclara, sin limitarse en modo alguno, por los ejemplos siguientes en los que todas las partes y porcentajes son ponderables.

25. EJEMPLO 1

30. Un autoclave de acero inoxidable, se cargó con 2666 partes de agua destilada, 2,6 partes de alcohol polivinílico, 6,5 partes de  $\alpha, \beta$ '-azodiisobutironitrilo, 13,3 partes de Prices' A 30 (mezcla comercialmente disponible de alcoholes etílico y



- estearílico) y una dispersión preparada moliendo 22,8 partes de sulfato tribásico de plomo con 3,8 partes de una mezcla de ftalato de dioctílico y ftalato dinonílico. El autoclave se evacuó hasta 127 mm de mercurio de aire residual en la presión, y se purgó con nitrógeno para eliminar el aire residual.
5. A continuación se agregaron 1333 partes de cloruro de vinilo, y la mezcla se agitó durante 1 hora. La temperatura se elevó luego desde la ambiente a 57°C, y el monómero se dejó polimerizar. Cuando la presión en el autoclave se hubo reducido en 3,85 kg/cm<sup>2</sup> por debajo de la presión de trabajo, el autoclave se enfrió y abrió a la atmósfera. El polímero se filtró del medio acuoso, y se secó.
- 10.

15. El polímero se sometió a extrusión en un aparato Iddon de 31,75 mm, para obtener un tubo de 9,53 mm de diámetro del taladro.

- Por vía de comparación, la polimerización se repitió utilizando 22,7 partes de sulfato tribásico de plomo en forma pulverulenta, en lugar de la dispersión en la mezcla de ftalatos.
- 20.

- El tubo obtenido del polímero preparado por polimerización en presencia del sulfato tribásico de plomo pulverulento, mostraba partículas en polvo blancas, mientras que el obtenido partiendo del polímero preparado por polimerización en presencia de la dispersión de sulfato tribásico de plomo, no acusaba la presencia de estas partículas.
- 25.

#### EJEMPLO 2

30. En un molino de bolas se molieron

320321

- 13 -



juntos, los ingredientes siguientes:

Dicloruro de etileno	800 partes
Dióxido de titanio Runa RP (suministrado por Laporte Chemicals Ltd)	622,4 "
Negro vegetal FR 8153 (suministrado por Witco Chemical Co. Inc.)	22,4 "
Azul ultramar B 8651 (suministrado por Reckitts Colours Ltd.)	16,16 "
Azul ultramar A 3102 (suministrado por Reckitts Colours Ltd.)	93,4 "
Agente de dispersión preparado polimerizando metacrilato de metilo a 70°C en presencia de 1% en peso de ácido tioglicólico, sobre la base del peso de metacrilato de metilo, usando 0,15% en peso, sobre la base del peso de metacrilato de metilo, de azodiisobutironitrilo como catalizador	37,7 "

Los pigmentos no se aglomeraron en la dispersión resultante en reposo y a simple vista no podían apreciarse partículas sueltas de pigmento en la dispersión.

5.

La técnica de polimerización del Ejemplo 1, se repitió añadiendo la pasta molida de sulfato tribásico de plomo en la mezcla de ftalatos de dialquilo, al medio acuoso, antes de introducir el monómero. Se agregaron al autoclave, 14,5 partes de la dispersión de pigmentos en dicloruro de etileno, al mismo tiempo que el cloruro de vinilo, y la polimerización se llevó a cabo como en el Ejemplo 1.

10.

El polvo gris resultante se sometió a extrusión para obtener un tubo de 9,53 mm de diámetro interior, utilizando un aparato de extrusión Iddon, de 31,75 mm.

15.

320321

- 3 DIC.



Para la comparación, la polimerización se repitió añadiendo la pasta de sulfato tri-básico de plomo, antes, pero agregando los pigmentos al autoclave, en forma de polvo seco. Las cantidades

5. de pigmento añadidas, fueron las siguientes:

Dióxido de titanio Runa RP	5,67 partes
Negro vegetal FR 8153	0,204 "
Violeta ultramar B 8651	0,147 "
Azul ultramar A 3102	0,85 "

El tubo obtenido del polímero preparado por polimerización en presencia de la dispersión de pigmentos, tenía una distribución de color más uniforme y una coloración más intensa que el tubo preparado partiendo del polímero obtenido por polimerización en presencia de los pigmentos en seco.

10.

EJEMPLO 3

En un molino de tres rodillos, se molieron juntos los ingredientes siguientes,

Una mezcla de parafinas que contengan de 13 a 17 átomos de carbono cloradas al 52% de cloro,	622,4 partes
Dióxido de titanio Runa RP	742,0 "
Negro de carbón Elf 75 (tipo "Chanel") (suministrado por Cabot Corp.)	26,7 "
Violeta ultramar B 8651	19,3 "
Azul ultramar A 3102	111,3 "

15. Los pigmentos no se aglomeraron en la dispersión resultante, en reposo, y a simple vista no se distinguían partículas separadas de pigmentos.



El procedimiento del Ejemplo 2 se repitió, substituyendo la dispersión de pigmento en dicloruro de etileno, por 11,4 partes de la dispersión antes citada.

5. Como en el Ejemplo 2, se realizó una polimerización de comparación añadiendo los pigmentos siguientes en forma de polvo seco, al medio acuoso:

Dióxido de titanio Runa RP	5,67	partes
Negro de carbón Elf 75 (tipo "Channel")	0,204	"
Violeta ultramar B 8651	0,147	"
Azul ultramar A 3102	0,85	"

10. Los tubos de 31,75 mm de diámetro interior, obtenidos en un aparato de extrusión Iddon, de 31,75 mm, eran similares a los obtenidos en el Ejemplo 2.

#### EJEMPLO 4

15. Se cargaron en un autoclave y se sometieron a agitación continua, los ingredientes siguientes:

Agua	200	partes
Acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado	1	"
Peroxidicarbonato de di-isopropilo	0,57	"
Sulfato tribásico de plomo, en polvo	12,8	"
Estearato de plomo en polvo	6,8	"
Cera E en polvo (preparada por Farbwerke Hoechst A.G)	4,8	"

El autoclave se evacuó y purgó con



5. nitrógeno para eliminar el aire residual. Se añadie  
ron 1000 partes de cloruro de vinilo, y la temperatu  
ra ascendió a 57°C, y la polimerización se dejó que  
avanzará. Cuando la presión hubo descendido 2,8 kg/  
cm<sup>2</sup> con respecto a la de régimen, el autoclave se de  
jó ventilar, interrumpiéndose la reacción. El polí-  
mero resultante se filtró del medio acuoso y se se-  
có en un horno a 50°C. El polímero se denominó polí-  
mero A.

10. La polimerización anterior se re-  
pitió substituyendo el sulfato tribásico de plomo por  
39 partes de una suspensión de sulfato tribásico de  
plomo en dicloruro de etileno, preparada moliendo los  
ingredientes siguientes, durante 24 horas:

15.	Sulfato tribásico de plomo	100	partes
	Dicloruro de etileno	200	"

La suspensión añadida al autocla-  
ve, no era una dispersión estable y se posaba rápida-  
mente en reposo. En la suspensión podían verse par-  
tículas separadas de sulfato tribásico de plomo.

20. El polímero obtenido se denominó  
polímero B.

El procedimiento utilizado para -  
obtener el polímero B, se repitió, pero utilizando 40  
partes de una dispersión de sulfato tribásico de plo-  
mo, preparada moliendo durante 24 horas en un molino  
de bolas los ingredientes siguientes:

25.	Sulfato tribásico de plomo	100	partes
	Dicloruro de etileno	200	"

320321<sup>17</sup> -

- 3 DIC



Ester del ácido nitrobenzoico, de un copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, como agente de dispersión

5 partes

5. Esta dispersión era estable, no presentándose aglomeración ni aún después de dejarla sin agitar durante algunos días. En la dispersión no se apreciaban partículas separadas de sulfato tribásico de plomo.

El polímero resultante se denominó polímero C.

10. Los tres polímeros pulverulentos se sometieron a extrusión en varillas finas, en un Plastómetro Macklow Smith, a 170°C. El producto obtenido por extrusión, partiendo del polímero A, contenía muchas partículas blancas y muy grandes sin dispersar. Los polímeros B y C proporcionaron productos de extrusión con una dispersión uniforme de aditivos. Podían verse algunas partículas blancas en el producto de extrusión sin partículas blancas visibles.

15. A continuación se prepararon pequeñas láminas de 3,18 mm de espesor con los polvos de polímeros, comprimiéndolos durante 5 minutos a 160°C. El polímero A proporcionó una plancha que contenía muchos aglomerados blancos, grandes, de material no-dispersado, mientras que los polímeros B y C proporcionaron láminas de aspecto muy uniforme, sin la presencia de aglomerados blancos grandes. En las láminas obtenidas del polímero B, podían verse algunas partículas blancas; en los productos del polímero C no se apreciaban partículas de ninguna clase.

EJEMPLO 5

Se cargaron en un autoclave, y se agitaron continuamente, los ingredientes siguientes:

Agua	2000	partes
Acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado	2	"
$\alpha, \alpha'$ -azodi-isobutironitrilo	4,8	"
Polvo de sulfato tribásico de plomo	12,7	"
Polvo de estearato de plomo	2,8	"
Estearato dibásico de plomo	2,8	"
Estearato cálcico	4,0	"
Cera E en polvo (preparada por Farwerke Hoechst A.G.)	4,8	"

- Se preparó una dispersión de pigmento agitando rápidamente 0,075 parte de una pasta de presión de azul rápido Monastral IBX revestido con ácido esteárico, en 7,5 partes de dicloruro de etileno. La dispersión era estable y no se aglomeraba durante el reposo de unos días. En la dispersión no se apreciaban partículas separadas del pigmento.
- El autoclave se evacuó y purgó con nitrógeno, para eliminar el aire residual. A continuación se añadieron 500 partes de cloruro de vinilo y luego se agregó la dispersión de pigmento lavándose con otras 484 partes de cloruro de vinilo de un recipiente de adición. La temperatura del autoclave se elevó a 57°C y se dejó que continuara la polimerización. Cuando la presión hubo descendido 3,85 kg/cm<sup>2</sup> con respecto a la presión de régimen, el autoclave se abrió a la presión atmosférica. El polímero -

32032 ↑<sup>19</sup> -



se filtró, se lavó y se secó y luego se extrajo para proporcionar un producto de extrusión azul uniforme.

5. El experimento se repitió, pero - en lugar de añadir la dispersión de pigmentos, se - agregó directamente al autoclave, con los otros in-  
10. gredientes, 0,075 parte de pasta de prensa de Azul - Rápido Monastral LBX, revestido con ácido esteárico. El producto de extrusión resultante tenía solamente un color azul pálido, y el pigmento no se hallaba - uniformemente dispersado en el polímero.

Se obtiene un resultado análogo si la pasta de prensa se seca para convertirla en un - polvo antes de añadirla al autoclave.

#### EJEMPLO 6

15. Se repitieron los experimentos del ejemplo 5 utilizando azul Rápido Monastral LBX reves- tido con estearato de calcio, en lugar de ácido esteá- rico. Se obtuvieron resultados análogos.

#### N O T A

20. Descrita suficientemente la natu- raleza 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 -  
25. principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patentes - presentadas en Inglaterra con fechas 3 de diciembre - de 1.964 y 4 de febrero de 1.965, bajo los números - 49212/64 y 4882/65, acogiéndose por tanto a los bene-  
30. ficios que conceden los Convenios Internacionales en



vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS TERMOPLASTICOS SINTETI-

5. COS, caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la obtención de polímeros termoplásticos sintéticos, que comprende el polimerizar uno o más materiales monómeros, etilénicamente insaturados, un medio acuoso y en presencia de un catalizador de polimerización, caracterizado porque se añade al medio acuoso, antes del proceso de polimerización o durante éste, una dispersión de uno o más monómeros y aditivos sólidos insolubles en agua, como antes se ha definido, en un líquido orgánico inmiscible en agua.

15. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el material monómero etilénicamente insaturado, comprende cloruro de vinilo.

20. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el material monómero etilénicamente insaturado, comprende una mezcla de cloruro de vinilo con hasta el 50% en peso de otros monómeros copolimerizables con él.

25. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque el material monómero insaturado comprende metacrilato de metilo.

30. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo se muele en presencia de un medio



viscoso de dispersión, antes de la adición al medio acuoso.

5. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el aditivo se muele en presencia de un medio de dispersión que comprende un líquido móvil, como antes se ha definido, que contiene un agente de dispersión.
10. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de dispersión es miscible con el monómero o monómeros usados en el procedimiento de polimerización.
15. 8ª.- Procedimiento, según reivindicación 7, caracterizado porque el agente de dispersión es copolimerizable con los demás monómero o monómeros.
20. 9ª.- Procedimiento según reivindicación 8, caracterizado porque el agente de dispersión comprende un polímero o un copolímero de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus ésteres.
25. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aditivos se revisten antes de añadirse al medio de dispersión.
30. 11ª.- Procedimiento según reivindicación 10, caracterizado porque el revestimiento comprende un copolímero carboxilado de cloruro de vinilo, de bajo peso molecular.
- 12ª.- Procedimiento, según cualquiera



ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la dispersión comprende de 0,05 a 10% en peso sobre la base del peso total de los monómeros.

5. 13ª.- Procedimiento, según cualquier ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de sólidos de la dispersión es del orden de 10 a 90% en peso de la dispersión.

10. 14ª.- Procedimiento, según cualquier ra de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la mezcla de polimerización se añaden agentes de emulsificación o granulación.

15. 15ª.- Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado porque el agente de dispersión comprende de 0,05 a 100% en peso del peso del material dispersado.

16ª.- Procedimiento para la obtención de polímeros termoplásticos sintéticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de veintidos - hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, = 3 DIC. 1965

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED,

J. GOMEZ ACEDO Y MODEV  
p. p. Firmado: F. Gómez Acedo