

P.- 35.954

DGRD-RVH/PK-Brevets et
Documentation Centrale cas
66/38 Dépôt en Espagne
Procédé de polymérisation
du chlorure de vinyle.



Memoria descriptiva

344522

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION Y/O COPOLIMERIZACION
DEL CLORURO DE VINILO".

28 AGO



La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización y/o de copolimerización del cloruro de vinilo en fase gaseosa.

5 Los procedimientos de polimerización del cloruro de vinilo utilizados actualmente, a saber, los procedimientos en suspensión, en emulsión y en masa, presentan todos en común el hecho de operar en fase líquida. En todos estos procedimientos, la masa de reacción está formada por una fase líquida, constituida por el monómero y eventualmente un diluyente en el cual se encuentra el monómero en estado de dispersión más o menos fina.

10 Estos procedimientos presentan sin embargo diversos inconvenientes. En efecto, los polímeros obtenidos por los procedimientos en suspensión o en emulsión tienen sus propiedades alteradas por las diversas sustancias extrañas añadidas al medio de polimerización. En particular, las resinas obtenidas según estos procedimientos presentan una transparencia insuficiente para ciertas aplicaciones.

15 Por otra parte, estos procedimientos dan lugar a la formación de costras en los autoclaves de polimerización, lo que es una fuente de graves molestias, especialmente, en lo que concierne al rendimiento de las polimerizaciones, la contaminación de los productos acabados. Además, se hace necesaria una limpieza esmerada de los autoclaves de polimerización por la presencia de estos residuos. Es especialmente esta formación de costras de los reactores de polimerización la que ha retardado la puesta a punto de procedimientos industriales continuos para la polimerización del cloruro de vinilo.

20 25 30 Además, los polímeros obtenidos según los proce-

- 2 - 344522



dimientos en fase líquida deben ser separados de esta fase líquida y a continuación lavados y secados mientras que el monómero debe a menudo ser purificado antes de su reciclado al reactor de polimerización.

5 Se ha intentado remediar alguno de estos inconvenientes disminuyendo el volumen de fase líquida presente en el momento de la polimerización. Según las patentes francesas 1.087.197 y 1.117.753, se polimeriza en ausencia de disolvente y de diluyente una mezcla de monómeros líquidos
10 y de polímeros pulverulentos, siendo ajustada en cada momento la relación entre la fase sólida y la fase líquida para conservar en la masa de reacción su carácter pulverulento.

 Este procedimiento presenta sin embargo serios
15 inconvenientes tanto desde el punto de vista tecnológico como económico. En efecto, es necesario efectuar la polimerización en presencia de enormes cantidades de polímeros en polvo ($1/4$ a $1/3$ del volumen del reactor) para conservar en la mezcla de reacción su carácter pulverulento mientras
20 que las proporciones de monómeros de polimerizar son pequeñas.

 Por otra parte, los polvos de polímeros presentes en el reactor deben tener una dimensión de partículas bastante elevada y en particular comprendida entre 0,1 y 2 mm.
25 Además, los granos de polímeros deben ser porosos para facilitar la absorción de los monómeros líquidos.

 Finalmente, este procedimiento requiere la adición continua de catalizador durante toda la polimerización para asegurar la prosecución de la polimerización; sin embargo,
30 el polímero obtenido en estas condiciones está fuer-

344522



temente contaminado por los restos de catalizador.

5 Se observa, en el examen de la técnica anterior, que, si bien se habían reconocido los defectos inherentes a la presencia de una fase líquida durante la polimerización del cloruro de vinilo, e incluso intentado remediarlos disminuyendo el volumen de esta fase, se había considerado siempre la presencia de esta fase líquida como indispensable para el éxito de la operación de polimerización.

10 Se ha encontrado ahora que es posible realizar la polimerización del cloruro de vinilo en tales condiciones que en ningún momento de la reacción existe fase líquida en el medio de polimerización y que esta técnica permite evitar todos los inconvenientes citados antes.

15 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de polimerización y/o de copolimerización del cloruro de vinilo consistente en operar en presencia de uno o varios catalizadores de radicales libres y en ausencia de toda fase líquida.

20 Según un modo de realización del procedimiento de la invención, se introduce en el autoclave de polimerización, en el cual gira un agitador, una pequeña cantidad de catalizador en polvo y, después de haber llevado el reactor a una temperatura suficiente para iniciar la descomposición del catalizador, se introduce el cloruro de vinilo gaseoso.

25 La presión que reina en el autoclave puede ser variable pero debe, sin embargo, ser en todo momento inferior a la presión de vapor saturante del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización, de manera que en ningún



momento de la polimerización exista fase líquida en el medio de reacción.

El polímero obtenido se presenta en forma de un polvo blanco que no requiere ni escurrido ni secado.

5 Se prefiere, sin embargo, operar la polimerización en presencia de una sustancia sólida pulverulenta o granulosa, inerte en las condiciones de polimerización e introducida previamente. Este sólido sirve principalmente de fase dispersante para el catalizador: la dispersión aumentada del catalizador mejora marcadamente el rendimiento en polímero. La naturaleza de esta fase sólida puede ser
10 cualquiera en la medida que no constituye o no contiene un inhibidor de polimerización.

 Se puede utilizar especialmente amianto, sílice, perlita, etc.... Se prefiere sin embargo emplear materias
15 plásticas en polvo o en gránulos y más particularmente el propio poli(cloruro de vinilo) o una resina que se desea mezcla al poli(cloruro de vinilo) a obtener. Se elegirá en este caso de preferencia una resina cuya granulometría sea
20 muy fina.

 La cantidad de fase sólida introducida previamente en el reactor de polimerización es variable y la relación fase sólida/monómero a polimerizar no es crítica. Para asegurar una productividad normal de los reactores,
25 se reducirá tanto como sea posible la cantidad de resina introducida previamente. Una de las ventajas del procedimiento que constituye el objeto de la invención es permitir la utilización de una cantidad muy pequeña de resina al
30 comienzo, pues la polimerización conduce a la formación de nuevos granos y no al regresamiento de los granos introdu-



cidos previamente.

Como catalizadores para la polimerización en fase gaseosa, se pueden emplear todos los catalizadores o todos los sistemas catalíticos preformados habitualmente utilizados para la polimerización del cloruro de vinilo y en particular los catalizadores generadores de radicales libres. Por ejemplo, se pueden utilizar solos o en combinación los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de lauroilo, el peróxido de benzoylo, los peroxidicarbonatos, el azo-bisisobutironitrilo, el perpivalato de ter-butilo, etc La cantidad de catalizador utilizado está comprendida de preferencia entre 0,01 y 5% en peso con relación al o a los monómero(s) utilizados.

La agitación del medio de reacción tiene una influencia importante sobre el rendimiento de la polimerización. Se somete pues el sólido contenido en el reactor de polimerización a una agitación continua y constante, gracias a unos agitadores juiciosamente elegidos y animados de velocidades bien determinadas.

Se elegirán de preferencia agitadores del tipo de los que son utilizados para la mezcla y la homogenización de productos en polvo: "mezclador de cinta" (ribbon blender), agitadores de cuadro, agitadores de palas rasadoras, etc. ...

Aunque el procedimiento reivindicado conviene muy particularmente para la polimerización del cloruro de vinilo, puede ser utilizado igualmente para la copolimerización del cloruro de vinilo con otros monómeros tales como el acetato de vinilo, el etileno, el propileno, etc. ...

Se ha encontrado, además, que se podían obtener,

28 AGO 1967



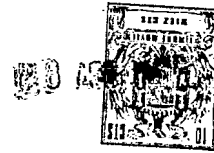
5 gracias al procedimiento de la invención, resinas de esta-
bilización mejorada incorporando a la fase sólida de parti-
da estabilizantes en polvo, siempre que los mismos no sean
inhibidores de la reacción de polimerización. Según una va-
riante del procedimiento, se pueden utilizar igualmente co-
mo soporte del catalizador estabilizantes en forma de pol-
vo tales como las sales de ácidos grasos y en particular
los estearatos de calcio, de plomo, de bario, de cadmio,
etc. Estas técnicas aseguran una mejor dispersión
10 del estabilizante en el seno de la resina y por ello una
mejor eficacia de aquél.

15 El procedimiento que constituye el objeto de la
invención ofrece un interés económico considerable, pues
es simple y poco oneroso. En efecto, en razón de la ausen-
cia de cualquier fase líquida en el medio de reacción, las
resinas obtenidas no requieren operación de escurrido ni
de secado. Además, el o los monómeros no transformados pue-
den ser recuperados en forma gaseosa y reciclados inmedia-
tamente a un reactor de polimerización sin operación ulte-
rior de purificación.
20

Otra ventaja particularmente importante del pro-
cedimiento de la invención es la ausencia de formación de
costras en el reactor de polimerización.

25 Se observa igualmente un aumento considerable del
índice de llenado efectivo de resina en el autoclave.

El conjunto de las características del procedi-
miento y en particular la ausencia de formación de costras
en el reactor lo hacen particularmente bien adaptado para
la producción en continuo. Esto es una ventaja particular-
mente importante puesto que no existe en el momento actual
30



ninguna técnica satisfactoria que permita la polimerización del cloruro de vinilo en continuo.

5 La característica esencial del procedimiento que ha permitido alcanzar este resultado es la formación continua de nuevos granos de polímero, pues es evidente que si la polimerización no condujera mas que a un regruesamiento de los granos existentes, no podría ser proseguida mucho tiempo y en ningún caso realizarse en continuo. Otra característica importante en lo que concierne a la realización
10 ción continua del procedimiento reside en el hecho de que la polimerización puede proseguirse durante tiempo relativamente largos sin adición de catalizador.

15 Por otra parte, las resinas obtenidas presentan un grado elevado de pureza y por ello una excelente transparencia. Esto está unido principalmente al hecho de que ninguna sustancia extraña, emulsionante, coloide protector, etc. ... viene a ensuciar el polímero en curso de polimerización.

20 Otra característica de la invención consiste en la posibilidad de obtener fácilmente resinas de pequeños pesos moleculares bajo una presión mucho más baja que la necesaria en los procedimientos habituales en suspensión, emulsión o en masa.

25 Además, a pesar de su densidad aparente por compactación elevada (del orden de 0,7 a 0,8 kg/dm³), las resinas obtenidas por el nuevo procedimiento poseen excelentes propiedades de absorción de plastificantes.

Se dan a continuación diversos ejemplos de aplicación de la invención.

30

Ejemplo 1

344522



Se introduce 1 g de peróxido de lauroílo en polvo fino en un autoclave de 3 l sometido a una agitación continua con la ayuda de un agitador de palas rascadoras. La velocidad del agitador es de 125 r.p.m.

5 El autoclave es entonces calentado a 58°C y será mantenido a esta temperatura por toda la duración de la polimerización. Se introduce seguidamente cloruro de vinilo gaseoso de manera que la presión en el autoclave sea de 8 kg/cm².

10 La reacción de polimerización se inicia y se observa una caída de presión que es compensada por introducciones de cloruro de vinilo gaseoso reguladas para mantener la presión constante de 8 kg/cm².

15 Después de 1 hora de polimerización, se enfría el autoclave, se desgasifica el cloruro de vinilo no transformado y se recogen 31 g de poli(cloruro de vinilo) blanco pulverulento, que no requiere escurrido ni secado.

Ejemplo 2

20 Se opera la polimerización del cloruro de vinilo en presencia de poli(cloruro de vinilo) pulverulento.

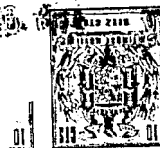
Se introduce en el autoclave una mezcla homogeneizada de 100 g de poli(cloruro de vinilo) pulverulento y de 1 g de peróxido de lauroílo.

25 El catalizador soportado es agitado de una manera continua durante la duración de polimerización con la ayuda de un agitador de palas rascadoras que gira a la velocidad de 125 r.p.m.

Se lleva la temperatura del autoclave a 59°C y se introduce cloruro de vinilo gaseoso.

30 La presión que reina en el autoclave es de 8 kg/cm²

344522



El comienzo de la reacción de polimerización se marca por una caída de presión. La presión es mantenida a 8 kg/cm^2 por introducciones sucesivas de cloruro de vinilo gaseoso.

5 Después de 5 horas de reacción, se detiene la introducción de cloruro de vinilo gaseoso y se recogen 500 g de un poli(cloruro de vinilo) blanco, pulverulento, que puede ser utilizado tal cual para su empleo, sin escurrecido ni secado.

Ejemplos 3 a 8

10 Se opera según la técnica y en las condiciones descritas en el ejemplo 2, pero utilizando como catalizador los diferentes compuestos tomados de la tabla 1 siguiente.

15 Las resinas obtenidas poseen todas características similares. Presentan en particular una excelente transparencia y una densidad aparente por compactación elevada, del orden de $0,7$ a $0,8 \text{ kg/dm}^3$. No se observa formación de costras en los autoclaves de polimerización.

344522



TABLA I

Ejemplos		3	4	5	6	7	8
Catalizador, g.	Azo-bisisobutironitrilo	1					
	Peróxido de benzoílo		1		2		
	Perpivalato de ter-butilo			1			
	Peróxido de lauroílo					1	1
SopORTE, g.	Poli(cloruro de vinilo) sólido	100	100	100		50	
	Amianto				50		50
Duración de reacción, horas		6,5	6	6	4,75	6	4,75
Cantidades de poli(cloruro de vinilo) polimerizado, g.		370	365	460	250	300	250

344522



Ejemplo 9

Se opera la polimerización del cloruro de vinilo en presencia de un estabilizante dispersado en un sólido de partida. Se introduce en el autoclave una mezcla homogeneizada que comprende 100 g de poli(cloruro de vinilo) pulverulento, 1 g de peróxido de lauroílo y 1 g de estearato de calcio.

El autoclave, calentado a 58°C., es agitado de una manera continua con la ayuda de un agitador de palas rascadoras que gira a 125 r.p.m.

Se introduce el cloruro de vinilo gaseoso en el autoclave y se mantiene la presión a 8 kg/cm² durante la polimerización por introducciones sucesivas de cloruro de vinilo gaseoso.

Se detiene la polimerización después de 9 h 30 min. y se recogen 688 g de poli(cloruro de vinilo) seco cuya estabilidad térmica en baño de aceite a 160°C es de 20/30 min. La estabilidad térmica de un poli(cloruro de vinilo) obtenido como en el ejemplo 2 es de 10 a 20 minutos.

Ejemplo 10

Se procede a la copolimerización del cloruro de vinilo y del propileno.

Se introduce en el autoclave una mezcla homogénea de 100 g de poli(cloruro de vinilo) y de 3 g de peróxido de lauroílo. La mezcla es agitada de una manera continua con la ayuda de un agitador de palas rascadoras que gira a 125 r.p.m.

Se introduce a continuación en el autoclave una mezcla en proporción constante de 625 partes de cloruro de vinilo y de 10 partes de propileno. La presión que reina



en el autoclave es de $8,8 \text{ kg/cm}^2$. Después de 11 h. 30 min. de reacción se detiene la polimerización. Después de desgasificación de los monómeros no transformados, se recogen 725 g de un copolímero de cloruro de vinilo-propileno que
5 contiene 2% de propileno.

El número K medido en una solución en dicloroetano es de 57,5 mientras que el de un poli(cloruro de vinilo) obtenido en las mismas condiciones operatorias es de 59.

Ejemplos 11, 12, 13

10 A título de comparación, se han efectuado durante 1 h. a 58°C . en un autoclave de 3 l ensayos de polimerización según el procedimiento descrito en la patente francesa 1.087.197 y según el procedimiento de la invención. En los dos primeros ensayos se han polimerizado 200 ml de
15 cloruro de vinilo líquido en presencia de 500 g de poli(cloruro de vinilo). En el primero de estos ensayos (ejemplo 11), se está situado en las condiciones más favorables para la realización del primer procedimiento utilizando poli(cloruro de vinilo) poroso que presente una granulometría
20 comprendida entre 0,1 y 2 mm. Un segundo ensayo (ejemplo 12) se ha realizado en presencia de poli(cloruro de vinilo) fino y denso, conveniente más particularmente para el procedimiento en fase gaseosa; se trataba de un poli(cloruro de vinilo) no poroso que poseía una granulometría comprendida entre 63 y 88 micras.
25

Se efectuó a continuación un ensayo de polimerización en fase gaseosa siguiendo el procedimiento de la invención (ensayo 13) operando con la misma resina que en el ejemplo 12 pero sólomente con 100 g de resina sólida introducida inicialmente.
30

344522



Después de la polimerización, se determinó la composición granulométrica de los poli(cloruros de vinilo) obtenidos. Los resultados se dan en la tabla II siguiente.

TABLA II

Distribución		granulométrica g/kg			
>180 micras	180/128 micras	128/88 micras	88/63 micras	63/42 micras	<42 micras
<u>Ejemplo 11</u>					
-	14	372	434	164	16
30	322	358	182	100	8
<u>Ejemplo 12</u>					
-	-	-	1000	-	-
115	616	202	67	-	-
<u>Ejemplo 13</u>					
-	-	-	1000	-	-
20	462	149	24	-	345

En los ensayos 11 y 12, efectuados siguiendo el procedimiento descrito en la Patente francesa 1.087.197 no hubo formación de nuevos granos sino más bien una densificación y un regresamiento de los granos del poli(cloruro de vinilo) introducido inicialmente.

Por el contrario, los resultados del ejemplo 13 prueban innegablemente que hubo formación de nuevos granos de poli(cloruro de vinilo) y en particular una cantidad importante de granos más pequeños que las partículas más pequeñas de poli(cloruro de vinilo) de partida.

Los ejemplos siguientes están destinados a probar

344522

-14 - 13vi

344522

Después de la polimerización, se determinó la composición granulométrica de los poli(cloruros de vinilo) obtenidos. Los resultados se dan en la tabla II siguiente.

TABLA II

		Distribución		granu
		>180 micras	180/128 micras	128/8 micras
	<u>Ejemplo 11</u>			
10	Poli(cloruro de vinilo) de partida	-	14	372
	Poli(cloruto de vinilo) obtenido	30	322	358
	<u>Ejemplo 12</u>			
	Poli(cloruro de vinilo) de partida	-	-	-
	Poli(cloruro de vinilo) obtenido	115	616	202
15	<u>Ejemplo 13</u>			
	Poli(cloruro de vinilo) de partida	-	-	-
	Poli(cloruro de vinilo) obtenido	20	462	149

20 En los ensayos 11 y 12, efectuados siguiendo el procedimiento descrito en la Patente francesa 1.087.197 no hubo formación de nuevos granos sino más bien una densificación y un regruesamiento de los granos del poli(cloruro de vinilo) introducido inicialmente.

25 Por el contrario, los resultados del ejemplo 13 prueban innegablemente que hubo formación de nuevos granos de poli(cloruro de vinilo) y en particular una cantidad importante de granos más pequeños que las partículas más pequeñas de poli(cloruro de vinilo) de partida.

Ejemplos 14 y 15

30 Los ejemplos siguientes están destinados a probar

344522

28



o)
e.

granulométrica g/kg

128/88 micras	88/63 micras	63/42 micras	<42 micras
372	434	164	16
358	182	100	8
-	1000	-	-
202	67	-	-
-	1000	-	-
149	24		345

344522

-14 - Pm

**POOR
QUALITY**



las ventajas y la superioridad del procedimiento descrito en la invención con relación al procedimiento descrito en la Patente francesa 1.087.197.

5 En un primer ensayo de referencia (ejemplo 14), se opera la polimerización del cloruro de vinilo siguiendo el procedimiento descrito en la Patente francesa antes mencionada, es decir, que se polimeriza cloruro de vinilo líquido en presencia de poli(cloruro de vinilo) poroso. Se introducen en el autoclave de polimerización que con-
10 tiene 600 g de poli(cloruro de vinilo) poroso idéntico al utilizado en el ejemplo 11, 200 g de cloruro de vinilo líquido en el cual está disuelto 1 g de peróxido de lauróilo. Se lleva la temperatura del autoclave a 59°C. La presión reinante en el autoclave es de 8,95 kg/cm².

15 Después de 1 hora de polimerización, la presión cae a 7,9 kg/cm².

Cada hora se restablece la presión en el autoclave por introducciones sucesivas de 40 ml. de cloruro de vinilo líquido en el que se ha disuelto el catalizador,
20 a razón de 0,5 g/l.

Después de 9 horas de polimerización, se recogen 343 g de poli(cloruro de vinilo).

Sin adición suplementaria de catalizador, se ha observado que la reacción se detiene después de algunas
25 horas y que el poli(cloruro de vinilo) obtenido presenta propiedades mediocres.

Las diferencias de presión (ΔP) en 1 hora son indicadas en la tabla III siguiente. Se nota que estas diferencias disminuyen con el tiempo, lo que indica que la
30 velocidad de la reacción decrece.

344522



TABLA III

Tiempo de polimerización horas	Presión en el reactor antes de la introducción del cloruro de vinilo Kg/cm ²	Cantidad de cloruro de vinilo introducido en el autoclave g.	Presión en el autoclave después de la adición del cloruro de vinilo Kg/cm ²	Diferencia de presión (Δ P) por hora de polimerización Kg/cm ²
0	-	200	8,95	-
1	7,9	35	8,7	1
2	7,2	35	7,9	1,5
3	7	35	7,7	0,9
4	7	35	7,6	0,7
5	7,2	35	7,8	0,4
6	7,4	35	8	0,4
7	7,8	35	8,5	0,2
8	8,2	35	8,8	0,3
9	8,9	-	-	-

344522

344522
16-1/2

TABLA III

Tiempo de polimerización horas	Presión en el reactor antes de la introducción del cloruro de vinilo Kg/cm ²	Cantidad de cloruro de vinilo introducido en el autoclave g.	Pres auto de l clor
0	-	200	
1	7,9	35	
2	7,2	35	
3	7	35	
4	7	35	
5	7,2	35	
6	7,4	35	
7	7,8	35	
8	8,2	35	
9	8,9	-	

344522



28

LA III

Cloruro
reduci-
clave

Presión en el
autoclave después
de la adición del
cloruro de vinilo
Kg/cm²

Diferencia de
presión (ΔP)
por hora de
polimerización
Kg/cm²

8,95	-
8,7	1
7,9	1,5
7,7	0,9
7,6	0,7
7,8	0,4
8	0,4
8,5	0,2
8,8	0,3
-	-

344522

-16 - Pri

**POOR
QUALITY**



En un segundo ensayo, se opera la polimerización del cloruro de vinilo en fase gaseosa, pero en condiciones idénticas a las descritas en el primer ensayo, es decir, en presencia de 600 g de poli(cloruro de vinilo) poroso en el que se ha dispersado 1 g de peróxido de lauroilo y a una temperatura de 59°C.

Sin embargo, no se introduce ninguna cantidad suplementaria de catalizador en el curso de la polimerización.

Se mantiene la presión en el autoclave a 8 kg/cm² por introducciones sucesivas de cloruro de vinilo gaseoso.

Después de 5 horas de polimerización, se recogen 441 g de poli(cloruro de vinilo) suplementario, y, después de 12 horas, 1,150 kg de este poli(cloruro de vinilo).

Se observa pues que la cinética de la reacción es casi constante; se polimerizan aproximadamente 100 g de cloruro de vinilo por hora.

Se observa pues que el procedimiento de polimerización en fase gaseosa que constituye el objeto de la invención permite polimerizar en continuo el cloruro de vinilo sin adición suplementaria de catalizador, mientras que el procedimiento descrito en la Patente francesa 1.087.197 pide una adición constante de catalizador durante toda la polimerización, e incluso con esta adición, no permite proseguir la reacción más allá de 8 horas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 29 de Agosto de 1966, bajo el número 32.626 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

344522



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por Veinte años son los siguientes:

5

1º.- Procedimiento de polimerización y/o de copolimerización del cloruro de vinilo, caracterizado porque se produce la polimerización en presencia de uno o varios catalizadores de radicales libres y en ausencia de toda fase líquida.

10

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce la polimerización en presencia de uno o varios catalizadores de radicales libres y de un sólido inerte introducido previamente.

15

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el sólido introducido previamente es una materia plástica en polvo o en gránulos y en particular poli(cloruro de vinilo).

20

4º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el sólido inerte introducido previamente está elegido del grupo que comprende amianto, sílice y perlita.

25

5º.- Procedimiento según la reivindicación 2 para la obtención de poli(cloruro de vinilo) de estabilidad mejorada, caracterizado porque el sólido inerte introducido previamente comprende un estabilizante sólido y en particular una sal de ácidos grasos.

6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

344522

28



a 5, caracterizado porque se aplica a la polimerización y a la copolimerización del cloruro de vinilo en continuo.

7º.- Procedimiento de polimerización y/o copolimerización del cloruro de vinilo.

5

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

28 AGO. 1967

Madrid,

P.A.

Alberio de Elizabeta
por Poder

PSO/.

344522