

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASSIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>E</u>

dm/32981

CAS P 27



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (CO)POLICLORURO
DE VINILO

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Via
Montebello, 18, MILAN, Italia

La presente invención se relaciona con la
producción de cloruro de polivinilo, adecuado para su
transformación en diversos productos industriales, co-
mo fibras, hilados, cintas, películas y masas de ex-
trusión, y más particularmente la presente invención

5.



6 AGO, 1966

se relaciona con un procedimiento particular perfeccionado y adecuado para permitir la producción de polímeros de elevado grado de estereorregularidad.

- En particular, el procedimiento según la invención
5. se manifiesta esencialmente en un proceso de polimerización en el que se utilizan sistemas iniciadores particulares (entendiéndose por este término agentes catalizadores, cocatalizadores y asimismo sistemas y complejos adecuados para promover y favorecer el proceso de polimerización), de manera que conduzcan a la
10. formación de un polímero altamente estereorregular y cristalino.

- Constituyen también objeto de la presente invención los productos industriales obtenidos con la aplicación del citado procedimiento, tal como seguidamente se especifica, y concretamente cloruro de polivinilo de alto grado de estereorregularidad, en forma de material para sucesivas elaboraciones, así
15. como de productos industriales acabados, como fibras, hilados, cintas, películas y piezas elaboradas por extrusión, estampado y otros procedimientos.

- Es conocida en la técnica correspondiente la posibilidad de obtener polímeros de cloruro de vinilo que posean, en
20. mayor o menor grado, una estructura de cadena dotada de características de regularidad, o bien que presenten una distribución regular de los grupos que forman parte de las cadenas del polímero. Típicas características y efectos de tal regularidad especial son una cristalinidad correspondientemente elevada del polímero, una reducida solubilidad en los disolventes propios del mismo, una mejorada estabilidad al calor, incluso a temperaturas
25. muy elevadas, y otras ventajosas propiedades. Tales características hacen al polímero particularmente adecuado y deseable para
30. su hilatura y transformación en hilos e hilados de elevado interés industrial.



Se han propuesto diversas modalidades y procedimientos para la producción de polímeros de cloruro de vinilo que presenten las características de una mayor o menor regularidad espacial en su estructura de cadena. Generalmente, tales procedimientos cono-

5. cidos comprenden la realización de la fase de polimerización a baja temperatura. Según una propuesta conocida, la polimerización a baja temperatura es promovida por medio de catalizadores a base de boro trialquílico. Sin embargo, se obtienen en general conversiones poco satisfactorias y el porcentaje de la fracción cristalina no es en general muy elevado.

Según otra ulterior propuesta, tales procedimientos han sido luego mejorados asociando a dichos catalizadores sustancias activadoras, o cocatalizadores, como peróxidos, hidroperóxidos y otros, destinados a promover y favorecer la actividad del catali-

15. zador a base de boro trialquilo. Tal mejoramiento ha permitido obtener a bajas temperaturas polímeros que poseen en mayor grado la característica de la cristalinidad y mejoradas propiedades mecánicas. Operando a bajas temperaturas, o bien en las condiciones críticamente necesarias para la obtención de la estereorregularidad deseada, las conversiones se han mantenido en valores no completamente satisfactorios.

Además, el empleo de derivados del boro presenta numero-
25. sos inconvenientes de carácter técnico y práctico. Tales derivados son en efecto de complicada y difícil preparación y manipulación, por su excesiva sensibilidad en presencia de sustancias oxidantes, como el oxígeno y el simple aire atmosférico.

- Otros métodos conocidos de polimerización, dirigidos a la obtención de cloruro de polivinilo suficientemente estereorregular, se basan en el uso de sistemas catalíticos formados por la
30. asociación de compuestos metálico-orgánicos y de una sal metálica.



- Los polímeros así obtenidos tienden sin embargo a asumir indeseables coloraciones y requieren por consiguiente la adición de peróxidos al término de la reacción, para eliminar, por lo menos en parte, tal inconveniente. Además,
5. algunos de dichos compuestos catalíticos son fuertemente tóxicos (por ejemplo algunos derivados del plomo) y por lo tanto la realización del procedimiento requiere la adopción de precauciones y protecciones particulares, que aumentan su complejidad, costos, etc.
10. Según otros sistemas, la estereorregularidad y la cristalinidad del cloruro de polivinilo son promovidas con el empleo de radiaciones particulares, lo que lleva sin embargo a la adopción de técnicas e instalaciones complicadas, costosas y de difícil realización.
15. Expuesto lo que antecede, constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la producción, en particular mediante polimerización, de cloruro de polivinilo altamente estereorregular, que elimina o por lo menos reduce grandemente los inconvenientes y limitaciones
20. de los procesos actualmente conocidos.
- En particular, es objeto de la presente invención un proceso para la producción de los polímeros estereorregulares anteriormente indicados, adecuados para conducir a la formación de productos industriales de elevado precio, en
25. particular para su sucesiva transformación en fibras e hilados. Específicamente, el proceso según la invención permite obtener productos particularmente, pero no exclusivamente, adecuados para su transformación en fibras e hilados, para usos textiles, en los cuales se requiere que el polí-
30. mero presente ventajosamente un peso molecular comprendido



entre 60.000 y 120.000 aproximadamente.

5. Es también objeto de la presente invención la realización de un proceso de polimerización para los fines antes indicados, incluyendo el empleo de catalizadores, en particular de sistemas de iniciadores, de costo relativamente bajo y de preparación, manipulación y utilización relativamente económicas.

10. Es asimismo objeto de la invención la realización de un proceso de polimerización en el que las fases de tratamiento de los materiales, y en particular del polímero, son reducidas en número y duración, sin perjuicio para las características mecánicas, precio y calidad de dicho producto.

15. Constituye también objeto de la invención la realización de un procedimiento de polimerización como el anteriormente indicado, adecuado para llevar a la producción de cloruro de polivinilo altamente estereorregular y que al mismo tiempo posea un elevado grado de pureza.

20. Más específicamente, es objeto de la presente invención la realización de un proceso perfeccionado de polimerización del cloruro de vinilo, caracterizado por el empleo, en las condiciones a continuación especificadas, de un particular sistema catalítico de costo relativamente bajo, adecuado para iniciar y promover la formación de un polímero de elevada estereorregularidad, en particular de elevada sindiotaticidad y cristalizabilidad, con consiguiente mejorada estabilidad al calor y en presencia de disolventes, de alto grado de pureza, con peso molecular controlado y contenido dentro de estrechos límites predeterminados y deseados, todo ello de manera que conduzca a la producción de polímeros de alto precio y adecuados para su transformación en productos indus-
- 25.
- 30.



5. triales de gran interés y elevada calidad, como cintas, películas y otros, y predominantemente, pero no exclusivamente, en fibras, hilos e hilados para empleos textiles, todo en condiciones favorables de facilidad y relativa rapidez del proceso de polimerización, con elevada productividad, en particular con conversiones que pueden alcanzar incluso el 90% aproximadamente del monómero, y mediante una sencilla serie de tratamientos y manipulaciones de los materiales.

10. Esencialmente, según la invención, el procedimiento en cuestión se concreta principalmente en la promoción y realización de la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión de soluciones acuosas a baja temperatura, inferior a 0° C y en presencia de un sistema catalítico soluble en el medio dispersante, siendo dicho sistema del tipo denominado "redox" y estando constituido por un peróxido, una sustancia reductora y por lo menos una sal de un metal comprendido en el grupo que incluye al hierro, cobre, cobalto y vanadio, y por un compuesto orgánico policlorurado.

15. Según la invención, la polimerización es promovida y desarrollada en condiciones tales que conduzcan a la formación de gránulos o "perlas" de cloruro de polivinilo dispersas en la solución acuosa y dotadas de unas dimensiones variables a voluntad dentro de límites determinados, y preferiblemente comprendidas entre 1 micra y 1 mm, preferiblemente del orden de 20 a 200 micras. Se obtiene así en tal forma un polímero fácilmente filtrable y lavable a fondo, así como rápidamente secable con el empleo de métodos conocidos y comúnmente usados en esta técnica.

20. Según una comprobación de la solicitante, lo que constituye una ventajosa característica complementaria de la

25.

30.



- invención, para asegurar las más favorables condiciones de dispersión del monómero en la solución acuosa, es que el contenido en monómero esté comprendido entre 20 y 100 g y preferentemente entre 30 y 80 g por 100 cm³ de la solución acuosa dispersante.
5. Según una forma preferida de realización de la invención, tal solución acuosa dispersante está constituida por una mezcla de agua con disolventes que disminuyen su punto de congelación y por consiguiente permiten efectuar la reacción a temperaturas notablemente inferiores a 0°C. Preferentemente, tales disolventes están comprendidos en el grupo que comprende los alcoholes y glicoles, no excluyéndose sin embargo el empleo de otros disolventes, siempre que sean miscibles con el agua, como la dimetilformamida, y de soluciones de sales neutras de metales alcalinos o alcalino-térreos.
10. Al objeto de obtener una dispersión fina y homogénea del cloruro de vinilo monómero en la solución acuosa, según una forma de realización preferida de la invención, a tal solución se añaden uno o más agentes dispersantes, como la polivinilpirrolidona, la metilcelulosa u otros compuestos análogos conocidos en esta técnica. Preferentemente, tales dispersantes son añadidos en cantidades comprendidas entre 0,2 y 5 gramos por litro de solución.
15. Según otra característica preferida de la invención, a la citada solución acuosa dispersante se añaden uno o más agentes emulsionantes, seleccionados entre aquéllos cuya constitución sea tal que no impida o bloquee el curso normal de la polimerización. A tal fin, son ventajosamente empleables los alquil-aril-sulfonatos, a utilizar en cantidades comprendidas entre 0,001 y 0,05 gramo por litro de solución.
20. Según otra característica preferida de la invención.
- 25.
- 30.



y en aplicación de otra comprobación de la Solicitante, el proceso de polimerización se desenvuelve en condiciones particularmente ventajosas manteniendo el pH de la solución acuosa en un valor comprendido entre 5 y 6. Tal ventajosa condición se realiza mediante una adecuada adición de sustancia

5. ácida, preferentemente un ácido inorgánico, como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y otros.

En lo que respecta a la formulación del complejo catalizador o sistema iniciador específica, como peróxido se

10. utiliza en peróxido de hidrógeno o bien peróxidos a baja temperatura de descomposición, como por ejemplo los peróxidos altamente ramificados y los peróxidos-carbonatos. Preferentemente las concentraciones más favorables de peróxidos a emplear, en particular seleccionadas entre las anteriormente indicadas,

15. están comprendidas entre el 0,05 y el 1% molar respecto a la cantidad del monómero empleado, estando preferentemente comprendidas entre el 0,1 y el 0,6 molar.

En lo que se refiere a las sustancias reductoras incluidas en el mismo complejo, se utilizan ventajosamente los

20. ácidos orgánicos sulfínicos y/o sus sales, así como los complejos que posean un grupo endiólico o hidroxicetónico, como en particular poseen el ácido ascórbico o las hidroxiacetonas. Las cantidades de la sustancia reductora, respecto al monómero, están comprendidas entre el 0,01 y 0,5% molar y preferentemente

25. entre el 0,05 y el 0,3% molar.

En cuanto a las sales metálicas pertenecientes al mismo complejo o sistema catalítico catacterístico de la invención, se utilizan ventajosamente sales bivalentes, en particular de hierro y/o cobre. A su vez, las concentraciones de tales sales metálicas estarán ventajosamente comprendidas entre 0,1 y

30. 50 mg, calculados como metal, por litro de solución acuosa dis-



persante.

Se ha mostrado particularmente ventajoso el uso combinado de las dos citadas sales bivalentes metálicas. Según una forma preferida de realización de la invención, el sistema catalítico comprende una sal bivalente de hierro en concentración comprendida entre 1 y 20 mg de hierro metálico y una sal bivalente de cobre en concentración comprendida entre 0,05 y 0,5 mg de cobre metálico, por litro de la solución dispersante.

5.

10.

Según una ventajosa variante de realización del sistema catalítico, se utiliza una mezcla de una sal de cobalto y de una sal de hierro, en las concentraciones y proporciones anteriormente citadas.

15.

En lo que respecta finalmente a los compuestos orgánicos policlorados, se emplean ventajosamente los compuestos comprendidos en el grupo que incluye al tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetano. Tales compuestos son ventajosamente empleados en concentraciones comprendidas entre el 0,2 y el 2% en peso respecto al monómero. Por otra parte, pueden emplearse otros compuestos policlorurados orgánicos, en las cantidades y concentraciones antes indicadas, por ejemplo otros derivados policlorurados de los hidrocarburos.

20.

25.

En cuanto a las condiciones del proceso de polimerización, este puede desarrollarse a diversas temperaturas, siempre inferiores sin embargo a 0°C . Preferentemente, el proceso se desarrolla ventajosamente a temperaturas que, para el total desenvolvimiento de la reacción, se mantienen entre -20 y -50°C .

30.

En lo que se relaciona con la duración del proceso de reacción y el grado de la conversión del monómero, la inven-



ción puede ponerse en práctica siguiendo una u otra de las dos siguientes variantes principales:

5. a) Como anteriormente se indica, el procedimiento perfeccionado permite obtener, si se desea, unas elevadísimas conversiones de monómero, hasta valores del orden del 90%. En tal caso, el proceso de reacción se prolonga, por ejemplo, por un tiempo que llega hasta 7 a 12 horas, en las condiciones antes indicadas;

10. b) según una ventajosa variante de realización, particularmente favorable para el curso general del proceso, se limita la conversión a un grado no superior al 60%. Por otra parte, tal grado de conversión es ya en general muy superior a cuanto es alcanzable aplicando los actuales conocimientos técnicos. Tal conversión elevada, pero en cierta manera reducida, presenta la ventaja de ser alcanzable en un tiempo inferior, por ejemplo de 5 a 8 horas, y de asegurar una pureza y uniformidad prácticamente absolutas del polímero.

15. En conclusión, los polímeros clorovinílicos de alto grado de estereorregularidad, obtenibles según la invención

20. y en las condiciones y modalidades antes indicadas, se caracterizan a su vez por un alto grado de pureza y de blancura, estando desprovistos de sustancias extrañas nocivas y susceptibles de conducir a fenómenos de coloración. Su peso molecular medio es perfectamente controlable en la gama más favorable a su transformación en el producto industrial deseado.

25. Por ejemplo, pueden obtenerse fácil y controlablemente productos que posean pesos moleculares medios comprendidos entre 60.000 y 120.000, característica esta particularmente deseada para su utilización en la producción de fibras e hilados textiles de elevado precio y características.

30.



Los productos así obtenibles poseen una elevada resistencia al calor y a los habituales disolventes orgánicos, como el tetrahidrofurano y la metil-isobutil-cetona, propiedades éstas debidas al alto grado de estereorregularidad.

5.

Seguidamente se ofrecen algunos ejemplos no limitativos de la realización de la invención. Para los productos obtenidos según tales ejemplos, el grado de estereorregularidad se expresará en términos de valor del denominado "índice de sindiotasia". Tal índice se ha determinado al infrarrojo. Adoptando la técnica expuesta por C. Garbuglio y otros en "Chimica ed Industria", Nº 46 (febrero de 1.964), pág 166.

10.

Este índice se expresa particularmente como relación en absorción entre las alturas del máximo correspondiente al número de onda 638 y el máximo correspondiente al número de onda 690.

15.

Ejemplo 1

En un matraz de vidrio se introdujeron bajo nitrógeno, 1000 cm³ de una solución al 40% en volumen de metanol en agua. Tal solución contenía un 0,3% de metilcelulosa y 0,002 g de dodecil-benceno-sulfonato sódico, llevándose a un pH de 5,3 con ácido sulfúrico comercial.

20.

Después de un enfriamiento hasta -30°C, se añadieron 300 g de cloruro de vinilo monómero, 2,5 cm³ de agua oxigenada al 34% (igual a 0,52 mol de H₂O₂ por 100 moles de cloruro de vinilo), 1,75 g de ácido ascórbico (igual a 0,21 mol por 100 de cloruro de vinilo) disueltos en 15 cm³ de agua, y 2,8 cm³ de una solución acuosa que contenía un 0,6% de sulfato ferroso y un 0,03% de sulfato de cobre, y finalmente 1,5 cm³ de tetracloruro de carbono.

25.

30.

Se mantuvo la mezcla a -30°C durante 7 horas, bajo



fuerte agitación.

El producto polimerizado resultante fué retirado, filtrado con facilidad y lavado con agua y metanol, secándose seguidamente.

5. Se obtuvieron 267 g de polímero, es decir, se obtuvo una conversión del 89%, con grado medio de polimerización de 1410, es decir, de peso molecular medio de 83.000.

El índice de sindiotasia, medido y expresado como antes se indica, era 2,13.

10. Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable, enfriado a -40°C , se cargaron 2 litros de una solución de metanol-agua al 50/50 en volumen, que contenía 6 g de metilcelulosa (producto comercial conocido bajo la denominación de "METOCEL 2000") y 0,04 g de dodecil-benceno-sulfonato sódico. Tal solución se llevó a un pH de 5,5 con 4 cm^3 de ácido sulfúrico 1N.

15. Luego se añadieron 800 g de monómero de cloruro de vinilo y 6,6 cm^3 de agua oxigenada al 34% (igual a 0,515 mol por 100 moles de cloruro de vinilo), 4,6 g de ácido ascórbico (0,205% molar) disueltos en 40 cm^3 de solución 50/50 de agua/alcohol y 10 cm^3 de una solución agua/alcohol que contenía 65 mg de sulfato de amonio - hierro (II) y 1,6 mg de sulfato de cobre y finalmente 4 cm^3 de tricloroetileno.

25. Se mantuvo la mezcla a -40°C bajo agitación y se interrumpió la reacción después de 5 horas.

Después de la filtración, lavado y secado, se obtuvieron 442 g de cloruro de polivinilo muy blanco, en perlas de 20-80 micras de diámetro medio, con grado de polimerización de 1570 (peso molecular medio 98.000) y conversión

30.



del 55%.

El índice de sindiotasia resultó ser de 2,23.

Ejemplo 3

5. En un matraz de vidrio enfriado a -30°C , se cargarón bajo nitrógeno 600 cm^3 de una solución de etanol-agua al 60/40 en volumen, 0,2 g de polivinilpirrolidona, 400 g de monómero de cloruro de vinilo, 2,5 g de la sal sódica del ácido p-clorobenceno-sulfínico (igual al 0,2% molar respecto al monómero), 3,2 cm^3 de ácido sulfúrico 1N, 9,4 g de di-tetrahidrofurfurilo-peroxicarbonato (igual al 0,5% molar) en 10 cm^3 de tetracloruro de carbono, y 1,6 cm^3 de una solución alcohólica de cloruro ferroso al 0,5%.

10. Se mantuvo la masa bajo agitación durante 8 horas a -30°C . El producto filtrado, lavado y secado, resultó estar constituido por 227 g de polímero, es decir, se obtiene una conversión del 56,7% con grado de polimerización de 1300 (peso molecular medio 81.300)

El índice de sindiotasia resultó ser de 2,1.

Ejemplo 4

20. En un matraz de vidrio se introdujeron 500 cm^3 de una mezcla de metanol-agua al 60/40 en volumen, que contenía 0,12 g de polivinilpirrolidona, y puesta a un pH de 5,4. Después de su enfriamiento a -30°C , se añadieron 300 g de monómero de cloruro de vinilo y luego 3,7 g de t-butilisopropoxiperacetato (igual al 0,405% molar), 1,3 g de di-hidroxiacetona (igual al 0,3% molar), 44 mg de cobalto-acetilacetato y 8 mg de sulfato de amonio - hierro (II), disueltos en 5 cm^3 de mezcla de agua-metanol, y finalmente 2 cm^3 de tricloroetileno.

25. Se mantuvo la mezcla durante 7 horas bajo agitación a -30°C y luego se filtró el producto, se lavó y se secó. Se

30.



obtuvieron 162,4 g de polímero, con un grado de conversión, por consiguiente, del 54,2%, que tenía un peso molecular medio de 62.500 y un índice de sindiotasia de 2,1.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el presente invento es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de Patente presentada en Italia con fecha 6 de agosto de 1.968, número 19880 A/68, acogién dose por lo tanto a los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 2 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE (CO)POLICLORURO DE VINILO, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1.- Procedimiento para la obtención de (co)poli-cloruro de vinilo, de elevado grado de estereorregularidad, mediante proceso de polimerización a temperaturas no superiores a 0°C, caracterizado porque el citado proceso se efectúa provocando la polimerización o copolimerización del monómero y de los comonómeros en dispersión en una solución acuosa no congelable a la temperatura de polimerización, y en presencia de un sistema catalítico soluble en el medio dispersante, y constituido por lo menos por un peróxido, por lo menos por una sustancia reductora, por lo menos por una sal de un metal comprendido en el grupo que incluye al hierro, cobre, cobalto y vanadio, y por lo menos por un compuesto orgánico policlorado.
- 20.
- 25.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado porque el contenido, en monómero o comonómeros, en el medio dispersante está comprendido entre 20 y 100 g y preferiblemente entre 30 y 80 g aproximadamente, por 100 cm³ de solución dispersante.

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque como solución acuosa dispersante, de una mezcla de agua con disolventes que descienden su temperatura de congelación, como alcoholes, glicoles, dimetilformamida y soluciones de sales neutras de materiales alcalinos o alcalino-terreos.
10. 4.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución acuosa contiene uno o más agentes dispersantes, preferentemente metilcelulosa y polivinilpirrolidona.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los citados agentes dispersantes están contenidos en la solución acuosa en una medida comprendida entre 0,2 y 5 g por litro de solución y en particular entre 1 y 3 gramos.
20. 6.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución acuosa comprende uno o más agentes emulsionadores, compatibles con el proceso de polimerización.
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque los agentes emulsionadores están constituidos por alquil-arilsulfonatos, en medida comprendida entre 0,001 y 0,05 g por litro de solución.
30. 8.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la solución acuosa es puesta y mantenida a un pH comprendido entre 5 y 6 y preferentemen-



1969

te entre 5,3 y 5,5.

5. 9.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el sistema catalítico comprende, como peróxido, el agua oxigenada o un peróxido de baja temperatura de descomposición, como un peréster altamente ramificado o un peroxi-carbonato.

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el contenido en peróxido del sistema catalítico está comprendido entre el 0,05 y el 1% molar y preferiblemente entre el 0,1 y el 0,6% molar respecto a la cantidad del monómero o de los comonómeros empleados.

15. 11.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el sistema catalítico comprende, como sustancias reductoras, ácidos orgánicos sulfínicos, las sales de dichos ácidos y los complejos que poseen un grupo endiólico o hidroxietónico, como el ácido ascórbico y las hidroxiacetonas.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el contenido en sustancia reductora del sistema catalítico está comprendido entre el 0,01 y el 0,5% molar y preferentemente entre el 0,05 y el 0,3% mmolar respecto al monómero o a los comonómeros empleados.

25. 13.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el sistema catalítico comprende, como sal metálica, sales bivalentes y preferentemente sales bivalentes de hierro y de cobre.

30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el contenido en sales metálicas del sistema catalítico está comprendido entre 0,1 y 50 mg, expresado como metal, por litro de solución acuosa dispersante.



- 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 13 y/o 14, caracterizado porque el sistema catalítico comprende la combinación de dos sales metálicas, en particular la combinación de sales de hierro y de cobre.
5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la citada combinación de sales comprende de 1 a 20 mg de sal bivalente de hierro, expresados en hierro metálico, y de 0,05 a 0,5 mg de sal de cobre o cobalto, expresado en metal, por litro de la solución dispersante:
10. 17.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el sistema catalítico comprende, como compuesto orgánico policlorado, un compuesto comprendido en el grupo que incluye el tetracloruro de carbono, tricloroetileno y tetracloroetano.
15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el contenido en compuesto orgánico policlorado del sistema catalítico está comprendido entre 0,2 y 2% en peso respecto al monómero o a los comonómeros empleados.
20. 19.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque el proceso de polimerización se desarrolla a una temperatura comprendida entre -20 y -50°C y preferentemente entre -30 y -40°C .
25. 20.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el proceso de polimerización se prolonga durante un periodo comprendido entre 7 y 12 horas y en condiciones de polimerización tales que conduzcan a una conversión del orden del 85 al 90%.
30. 21.- Procedimiento según una o más de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque el proceso de polimerización se desarrolla en un tiempo comprendido entre 5 y 8 horas



y se interrumpe al alcanzarse un grado de conversión del orden del 50 al 60%.

22.- Procedimiento para la obtención de (co)poli-
cloruro de vinilo, tal y como queda descrito en la presente
5. Memoria.

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

Madrid,

6 ABR 1969

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA, S.p.A.,

L. GOMEZ ACEBO Y MONY
A. GARCIA BARRIO