



18-11-1970

379749

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA  
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN,  
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN 92, NEUILLY-  
SUR-SEINE (FRANCIA) BOULEVARD DU CHATEAU, Nº. 67,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION CON SIEMBRA DE POLIMEROS  
Y DE COPOLIMEROS ESENCIALMENTE DE TIPO VINILICO INSOLU  
BLES EN SUS COMPOSICIONES MONOMERAS O COMONOMERAS".



1970

379749

La presente invención examina un procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras.

5 Un objeto de la invención es obtener polímeros o copolímeros a base de cloruro de vinilo, que presentan una distribución granulométrica muy reducida, cuyos granos tienen un diámetro comprendido entre 10 y 50 micras y con más precisión entre 20 y 40 micras.

10 Otros objetos y ventajas de la invención se deducirán de la descripción siguiente:

La presente invención tiene por objeto un procedimiento que consiste en dispersar, bajo forma finamente dividida, un látex acuoso de siembra de un polímero o copolímero previamente preparado por polimerización o copolimerización en suspensión fina, cuyas partículas encierran al menos un catalizador de tipo organosoluble, en una composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo, y en realizar la polimerización de dicha composición.

20 Según una variante particularmente ventajosa de utilización del procedimiento de la invención, se realiza primero, después de la preparación del látex acuoso de siembra, una dispersión finamente dividida de éste en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo, después se somete la composición reaccional así preparada a condiciones de polimerización bajo velocidad de agitación moderada.

25 La concentración en polímero o copolímero del látex de siembra está generalmente comprendida entre el 30 y 48 por

30

379749

18



ciento en peso y preferentemente entre el 40 y 50 por ciento en peso, y el diámetro de sus partículas está comprendido entre 0,03 y 4 micras y preferentemente entre 0,1 y 2 micras.

5                   Un medio de preparar un látex acuoso de siembra en suspensión fina, consiste en utilizar agua, una composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo, un agente de dispersión y al menos un catalizador de tipo organosoluble. La concentración de la  
10                   composición monómera o comonómera está generalmente comprendida entre el 20 y el 55 por ciento y con preferencia entre el 40 y el 45 por ciento en peso, con relación a la totalidad de la mezcla reaccional. La composición orgánica es dispersada finamente en agua, con ayuda de un medio energético tal  
15                   como por ejemplo, un homogeneizador que trabaja bajo fuerte presión o una turbina que gira a gran velocidad. La suspensión fina obtenida entonces se calienta bajo presión autógena y bajo agitación moderada a una temperatura determinada por las características del producto que se desee obtener.

20                   Al final de la polimerización se suspende el calentamiento y el o los monómeros no transformados son desgasificados.

                  Como agente de dispersión se emplean uno o varios coloides protectores o uno o varios emulsificantes utilizados en proporciones comprendidas entre el 0,2 y el 5 por ciento y generalmente entre el 1 y el 3 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera.

                  Los coloides protectores son los empleados habitualmente en las polimerizaciones en suspensión fina, tales como  
30                   por ejemplo el alcohol polivinílico, las metilcelulosas, las

379749



carboxicelulosas, las gelatinas.

5 Los emulsificantes son del tipo aniónico tales como los alcoilarsulfonatos, los alcoilulfatos y las sales de ácidos grasos de los metales alcalinos, utilizados solos o asociados entre sí, o con emulsificantes del tipo no iónico, tales como los alcoholes grasos y los alcoilfenoles polioxietilenados.

10 Entre los catalizadores de tipo organosoluble susceptibles de ser utilizados se pueden citar a título de ejemplo, los peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de lauroilo, el dietilperacetato de terciobutilo, el dietilhexilpercarbonato, el peróxido de diacetilo.

15 El o los catalizadores empleados, son utilizados en dosis relativamente importantes, comprendidas entre el 0,5 y el 5 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera, de manera que al final de la preparación del látex de siembra quede de ellos cantidad suficiente para iniciar la polimerización según la invención.

20 En la polimerización según la invención, la cantidad de polímero o copolímero del látex de siembra a utilizar está generalmente comprendida entre el 1 y el 20 por ciento y preferentemente entre el 2 y el 6 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera.

25 Las composiciones monómeras o comonómeras susceptibles de ser utilizadas para la preparación del látex de siembra, son las mismas que las susceptibles de ser polimerizadas según la invención.

30 Según la invención el polímero o copolímero formado debe ser insoluble en el medio monómero o comonómero de partida.

379749



El procedimiento de polimerización según la invención se aplica de manera particularmente satisfactoria a los medios reaccionales a base de cloruro de vinilo tomado aisladamente; a base de cloruro de vinilo y de al menos una olefina tal como el etileno, el propileno, el buteno-1, el buteno-2, el isobuteno, el metil 4 penteno 1; a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo; a base de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de al menos una olefina; a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, y otros, con tal que los copolímeros formados sean esencialmente insolubles en las composiciones monómeras de partida.

A título de ejemplo no limitativo se realizará favorablemente según la invención la polimerización de las composiciones comonómeras siguientes:

- composiciones comonómeras a base de cloruro de vinilo y de al menos una olefina que contenga de 0,1 al 30 por ciento en peso de olefina y con preferencia de 0,1 al 10 por ciento en peso de este comonomero,

- composiciones comonómeras a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo que contengan de 0,1 al 30 por ciento en peso de acetato de vinilo y con preferencia de 0,1 al 15 por ciento en peso de este comonomero,

- composiciones comonómeras a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno que contengan de 0,1 al 30 por ciento en peso y con preferencia de 0,1 al 20 por ciento en peso de cloruro de vinilideno,

Para una buena realización del procedimiento de polimerización según la invención, puede introducirse en el medio reaccional, por medio del látex de siembra y/o de la composición monómera o comonómera, según su solubilidad, al menos un

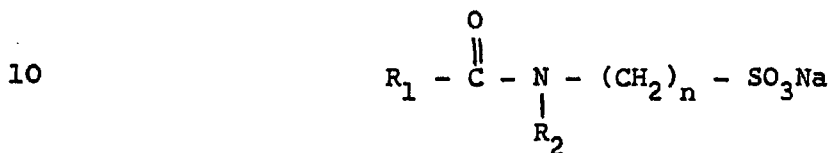
379749



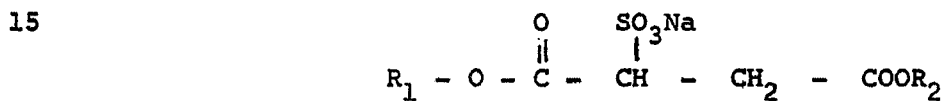
agente de dispersión del tipo emulsificante o coloide protector agregado en proporciones inferiores al 2 por ciento y generalmente comprendido entre el 0,1 y el 0,3 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera.

5 Entre los emulsificantes susceptibles de ser utilizados, se pueden citar a título de ejemplo los emulsificantes:

- del tipo aniónico tales como las sales alcalinas de sulfonato de fórmula general:

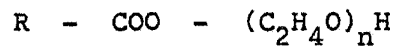


en la cual  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas alifáticas que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono y  $n$  está comprendido entre 2 y 6, o sales alcalinas de sulfosucinato de fórmula general:



en la cual  $R_1$  y  $R_2$  son cadenas alifáticas que tienen entre 3 y 15 átomos de carbono,

20 - del tipo no inónico tales como el polióxido de etileno enlazado por el estireno o el acetato de vinilo o los polietoxiésteres de ácido graso de fórmula general:



25 en la cual R es una cadena alifática que tiene de 5 a 20 átomos de carbono y  $n$  está comprendido entre 10 y 150, pudiendo los citados emulsificantes ser utilizados solos o en mezcla.

Entre los coloides protectores susceptibles de emplearse se se pueden citar a título de ejemplo, las metilcelulosas, el alcohol polivinílico, las carboxicelulosas, las gelatinas.

30 Puede análogamente ser ventajoso, para mejorar la actividad del o de los catalizadores organosolubles, introdu-

379749



5 cir en el medio reaccional, un activador hidrosoluble tal como por ejemplo, el amoniaco, el formaldehidossulfoxilato de sodio, el metabisulfito de sodio, por medio del látex de siembra o un activador organosoluble, tal como por ejemplo, el palmitato de ascorbilo o el ácido hidroximaléico, por medio de la composición monómera o comonómera, siendo utilizado dicho activador en dosis molares generalmente inferiores a 1, referidas al o a los catalizadores del tipo organosolubles encerrados en las partículas del látex de siembra.

10 La dispersión del látex de siembra está asegurada por un medio de agitación apropiado, las agitaciones energéticas conducen a dispersiones más finas, siendo por esta razón a menudo, las más interesantes. Como medio de dispersión enérgico se pueden citar los homogeneizadores que trabajan bajo fuerte presión o las tubbinas que giran a gran velocidad. Pueden igualmente ser utilizados medios de dispersión a velocidad de agitación moderada.

15 Las reacciones de polimerización según la invención pueden ser realizadas según una amplia escala de temperaturas, generalmente comprendidas entre 1 y 90 grados centígrados y preferentemente entre 30 y 70 grados centígrados.

20 Cuando el medio reaccional sea llevado a la temperatura de polimerización elegida, el o los catalizadores organosolubles no descompuestos, encerrados en las partículas del látex de siembra inician la polimerización de la composición monómera o comonómera, primero en el interior de las gotitas hasta que su porcentaje en partículas polímeras o copolímeras alcanza un cierto valor, del orden del 50 por ciento en peso, para lo cual se produce una coagulación de dichas partí

379749



5 culas en el seno de cada gotita, después al exterior de dichas gotitas y esto sin formación de partículas nuevas fuera de las constituidas por las gotitas inicialmente dispersadas. Una vez producida la coagulación de las partículas polímeras o copolímeras en el seno de las gotitas, se puede igualmente tratar de proseguir la polimerización a muy baja temperatura.

10 La granulometría del polímero final está directamente ligada a la finura de la dispersión inicial del látex de siembra y al número de gotitas. Sin embargo, en el curso de la polimerización pueden producirse aglomeraciones entre partículas que hacen que la granulometría final sea generalmente más elevada que aquella que se podría alcanzar. La naturaleza de los catalizadores, de los coadyuvantes, de la agitación así como la temperatura de la polimerización influyen sobre estas aglomeraciones.

15 En ciertos casos la cantidad del o de los catalizadores organosolubles encerrados en las partículas del látex de siembra es suficiente para que la polimerización de la composición monómera o comonómera continúe hasta un porcentaje de transformación superior al 70 por ciento sin adición de otro catalizador.

20 En el caso general, cuando se utiliza una pequeña cantidad de látex de siembra, o éste no es más que moderadamente rico en catalizador organosoluble, la polimerización se detiene antes de que el porcentaje de transformación haya alcanzado el 70 por ciento. La continuación de la reacción de polimerización se obtiene entonces por adición complementaria de uno o varios catalizadores organosolubles. Entre los catalizadores susceptibles de ser utilizados se pueden citar el peróxidicarbonato de isopropilo, el peróxido de acetilciclo

25

30

379749



5 hexanosulfonilo, el peróxido de lauroilo. Para obtener la homogeneidad de su distribución es ventajoso efectuar esta adición en tanto que el medio reaccional esté todavía líquido, es decir, antes de que su porcentaje de polímero o copolímero haya alcanzado un valor del orden del 25 por ciento en peso. A pesar de esta adición de catalizador, la polimerización se prosigue únicamente por mantenimiento de los granos ya existentes.

10 Al final de la polimerización, el polímero obtenido después de desgasificado, sufre ventajosamente una operación de secado para eliminar la pequeña cantidad de agua que contiene, que proviene del látex de siembra utilizado.

15 Una de las ventajas notables del procedimiento según la invención es la pequeña formación de incrustaciones en las paredes del reactor, unida a la ausencia, durante una parte al menos de la polimerización, de catalizador libre en la fase orgánica en contacto con las paredes.

20 La presente invención tiene igualmente por objeto, la preparación de polímeros y copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras, que presentan una distribución granulométrica muy reducida cuyos granos tienen un diámetro comprendido entre 10 y 50 micras y con más exactitud entre 20 y 40 micras, obtenidos según el procedimiento de la invención.

25 Cuando la polimerización se realiza a una temperatura comprendida entre 50 y 70 grados centígrados, el polímero o copolímero obtenido, formado por granos compactos, presenta un interés muy particular como fluidificante de los plastisoles. Presenta en efecto, sobre los fluidificantes habitualmente utilizados, preparados por los procedimientos

30

379749



de polimerización y de copolimerización en emulsión, la  
ventaja de tener un precio de costo menor y, en razón de  
su gran finura, no dar lugar a decantación. Porcentajes del  
10 al 50 por ciento en peso, con relación a la cantidad to-  
5 tal de polímero, de este polímero o copolímero, pueden ser  
utilizados reemplazando los polímeros o copolímeros por plas-  
tisoles, preparados en emulsión, para obtener plastisoles  
que presentan propiedades reológicas mejoradas.

Se dan a continuación a título puramente ilustrativo  
10 varios ejemplos de realización del procedimiento objeto de la  
invención.

EJEMPLO 1.-

Preparación del látex de siembra.

En un autoclave de 120 litros se introducen 45 kilo-  
15 gramos de cloruro de vinilo, 2,25 kilogramos de peróxido de lau-  
roilo, 0,9 kilogramos de dodecibencenosulfonato de sodio y 55  
kilogramos de agua y se realiza, a la temperatura ambiente, una  
dispersión sumaria de la fase orgánica en la fase acuosa, bajo  
el efecto de una agitación de tipo clásico realizada por medio de  
20 un agitador de hélices que gira a 100 vueltas minuto. Se hace  
a continuación pasar esta predispersión a través de un homogenei-  
zador conocido industrialmente bajo la denominación "homogenei-  
zador Manton Gaulin", bajo una presión de 200 bars de modo que  
se obtenga una suspensión fina, después se introduce dicha sus-  
25 pensión fina en un autoclave de 120 litros provisto de un agi-  
tador de hélices que gira a 50 vueltas minuto. Se calienta en-  
tonces a 40 grados centígrados bajo presión autógena. Después  
del descenso de presión, es decir, después de 6 horas, se detie-  
ne el calentamiento y desgasifica el cloruro de vinilo que no ha  
30 reaccionado. Se obtiene un látex que contiene un 46 por ciento en

379749



peso de cloruro de polivinilo cuyas partículas tienen un diámetro medio de 0,2 micras.

Polimerización según el procedimiento de la invención.

En un autoclave de 1.000 litros se introducen 60 litros  
 5 del látex de siembra, preparado como se ha descrito anteriormente,  
 y 500 kilogramos de cloruro de vinilo en los cuales se ha disuelto  
 previamente 1 kilogramo de octilsulfosuccinato de sodio y se realiza  
 una dispersión del látex de siembra en el monómero, a temperatura  
 ambiente, bajo el efecto de una agitación de tipo clásico realizada  
 10 por medio de una turbina que gira a 2.900 vueltas minuto y mantenida  
 durante 1 hora. Se transfiere a continuación esta dispersión a  
 un autoclave vertical de una capacidad de 1.000 litros provisto  
 de un agitador de banda helicoidal que gira a 100 vueltas minuto.  
 La polimerización se realiza a una temperatura de 60 grados centí-  
 15 grados. La reacción dura 10 horas hasta el principio de la caída  
 de presión. Después de la desgasificación y secado se obtienen 410  
 kilogramos de un polímero cuyos granos tienen un diámetro compen-  
 dido entre 20 y 30 micras y cuyas otras propiedades están reagrupadas  
 en el cuadro 1, siguiente:

20 CUADRO 1

PROPIEDADES	PRODUCTO EJEMPLO 1
Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,45
Indice de viscosidad AFNOR, según Norma NFT 51013.	105
Diámetro medio de los granos (micras)	

30 Este polímero constituye un excelente fluidificante de plastisoles.

379749



5 Cuando se mezclan 20 partes en peso de este polímero con 40 partes en peso de un polímero para plastisoles, obtenido por polimerización en emulsión, conocido industrialmente bajo la denominación "LUCOVYL PE 1801", y 40 partes en peso de ftalato de dioctilo, se obtiene un plastisol, cuya viscosidad a 25 grados cen-  
tígrados medida enseguida por medio de un viscosímetro conocido industrialmente con la denominación "Viscosímetro Drage" es de 3.000 centipoises.

10 Cuando se mezclan 30 partes en peso de este polímero con 30 partes en peso de "LUCOVYL PE 1801" y 40 partes en peso de ftalato de dioctilo, se obtiene un plastisol cuya viscosidad a 25 grados centígrados medida enseguida con ayuda de un "Viscosímetro Drage" es de 4.000 centipoises.

15 A título comparativo, cuando se mezclan 60 partes en peso de "LUCOVYL" "PE 1801" con 40 partes en peso de ftalato de diocti-  
lo se obtiene un plastisol cuya viscosidad a 25 grados centígrados, medida enseguida con ayuda de un "Viscosímetro Drage" es de 5.000 centipoises.

EJEMPLO 2.-

20 Preparación del látex de siembra.

25 En un autoclave de 120 litros se introducen 45 kilogramos de cloruro de vinilo, 0,9 kilogramos de peróxido de lauroilo, 0,9 ki-  
logramos de dodecilbencenosulfonato de sodio y 55 kilogramos de agua y se realiza a temperatura ambiente, una dispersión de la fase orgá-  
nica en la fase acuosa, bajo el efecto de una agitación de tipo clásico realizada por medio de una tubbina que gira a 2.900 vueltas  
30 minuto y mantenida durante 1 hora, de modo que se obtenga una suspen-  
sión fina, después se introduce dicha suspensión fina en un autocla-  
ve de 120 litros provisto de un agitador de hélices que gira a 50 vuel-  
tas minuto. Se calienta entonces a 46 grados centígrados bajo pre-

379749



570

5 sión autógena. Después del descenso de presión, es decir, después de 6 horas, se detiene el calentamiento y desgasifica el cloruro de vinilo que no haya reaccionado. Se obtiene un látex que contiene 46 por ciento en peso de cloruro de polivinilo cuyas partículas tie-  
nen un diámetro medio de 0,6 micras.

Polimerización según el procedimiento de la invención.

10 En un autoclave de 1000 litros se introducen 15 litros del látex de siembra, preparado como se ha descrito, a los cuales se agregan 100 cm<sup>3</sup> de amoniaco concentrado, y 500 kilogramos de cloruro de vinilo en los cuales se ha disuelto previamente 1 kilo-  
gramo de octilsulfosuccinato de sodio y se realiza una dispersión del látex de siembra en el monómero, a temperatura ambiente, bajo el efecto de una agitación de tipo clásico realizada por medio de una turbina que gira a 2.900 vueltas minuto y mantenida durante 1  
15 hora. Se transfiere a continuación esta dispersión a un autoclave horizontal de 1.000 litros de capacidad provisto de un agitador de cuadro que gira a 50 vueltas minuto. La polimerización se realiza a una temperatura de 50 grados centígrados. Después de 4 horas se detiene la reacción para un porcentaje de transformación del cloru-  
20 ro de vinilo del 10 por ciento. Se introducen entonces, en el medio reaccional todavía líquido, 250 gramos de peroxidicarbonato de iso propilo. La reacción comienza de nuevo y dura todavía 6 horas hasta el comienzo de la caída de presión. Después de la desgasificación y secado se obtienen 380 kilogramos de un polímero cuyos granos tie-  
25 nen un diámetro comprendido entre 20 y 30 micras, y cuyas otras propiedades están reagrupadas en el cuadro 2 siguiente.

CUADRO 2

PROPIEDADES	PRODUCTO EJEMPLO 2.
-------------	---------------------

30



379749

Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,42
Indice de Viscosidad AFNOR, según Norma NFT 51013	140
Diámetro medio de los granos (micras)	25

5

EJEMPLO 3.

Preparación del látex de siembra.

Se utilizan las condiciones operatorias descritas en el ejemplo 2.

10

Copolimerización según el procedimiento de la invención.

15

En un autoclave de 1.000 litros se introducen 15 litros del látex de siembra, preparado como ya se ha indicado, a los cuales se han agregado 100 cm<sup>3</sup> de amoniaco concentrado, y una mezcla de 465 kilogramos de cloruro de vinilo y 35 kilogramos de acetato de vinilo en el cual se ha disuelto previamente 1 kilogramo de octilsulfosuccinato de sodio y se realiza una dispersión del látex de siembra en la composición monómera a la temperatura ambiente, bajo el efecto de una agitación de tipo clásico realizada por medio de una turbina que gira a 2.900 vueltas minuto y mantenida durante 1 hora. Se transfiere a continuación esa dispersión a un autoclave vertical de una capacidad de 1.000 litros provisto de un agitador de banda helicoidal que gira a 100 vueltas minuto. La polimerización se realiza a una temperatura de 60 grados centígrados lo que corresponde a una presión relativa de 9 bars. Después de 4 horas la reacción se detiene para un porcentaje de transformación de la composición monómera del 10 por ciento. Se introducen entonces en el medio reaccional todavía líquido, 100 gramos de peróxido carbonato de isopropilo y 180 gramos de peróxido de lauroilo. La

20

25

30

379749



5 reacción comienza de nuevo y dura todavía 6 horas. Después del desgaseado y secado se obtienen 400 kilogramos de un copolímero cuyos granos tienen un diámetro comprendido entre 20 y 60 micras y cuyas propiedades restantes están reagrupadas en el cuadro 3 siguiente.

CUADRO 3

	PROPIEDADES	PRODUCTO EJEMPLO 3.
10	Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,48
	Índice de Viscosidad AFNOR, según Norma NFT 51013	100
	Porcentaje de acetato de vinilo copolimerizado (%)	6
15	Diámetro medio de los granos (micras)	35

Este copolímero constituye un excelente fluidificante para plastiles que no perjudica su aptitud a la gelificación.

20

N O T A

En resumen la presente patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", caracterizado por el hecho de que se dispersa, bajo forma finamente dividida, un látex acuoso de siembra de un polímero o copolímero previamente preparado por polimerización o copolimerización en suspensión fina, cuyas partículas encierran al menos un catalizador de tipo organosoluble, en una composición monó

30

379749



mera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo, y realiza la polimerización de dicha composición.

5

2a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que se realiza primero, después de la preparación del látex acuoso de siembra, una dispersión finamente dividida de éste en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo, después se somete la composición reaccional así preparada a unas condiciones de polimerización bajo velocidad de agitación moderada.

10

15

3a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que se emplea un látex acuoso de siembra cuya concentración en polímero o copolímero está generalmente comprendida entre el 30 y el 48 por ciento en peso y preferentemente entre el 40 y el 45 por ciento en peso, y cuyo diámetro de partículas está comprendido entre 0,03 y 4 micras y con preferencia entre 0,1 y 2 micras.

20

25

4a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que se emplea un látex acuoso de siembra para la preparación del cual se utiliza al menos un catalizador de tipo organosoluble en dosis relativamente importantes comprendidas entre el 0,5 y el 5 por

30

379749<sup>18</sup>



ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera, de manera que al final de la preparación del látex de siembra quede suficiente para iniciar la polimerización según la invención.

5 5a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que el o los catalizadores utilizados para la preparación del látex de siembra se escogen en el grupo formado por los peróxidos orgánicos tales como en particular el peróxido de lauroilo, el dietilperacetato de tertiobutilo, el dietilhexilpercarbonato, el peróxido de diacetilo.

10 6a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que la cantidad de polímero o copolímero de látex acuoso de siembra a utilizar está generalmente comprendida entre el 1 y el 20 por ciento y con preferencia entre el 2 y el 6 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera".

15 7a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que se introduce en el medio reaccional, especialmente por medio del látex de siembra y/o de la composición monómera o comonómera, según su solubilidad, al menos un agente de dispersión del tipo emulsificante escogido en el grupo formado por los emulsificantes de tipo aniónico tales como las sales alcalinas de sulfonato

30

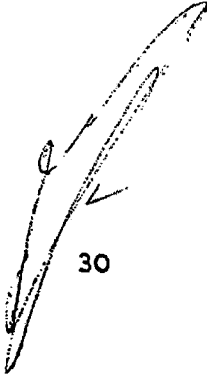


379749

5 o de sulfosuccinato, de tipo no iónico, tales como el polióxido de etileno enlazado por el estireno o del acetato de vinilo, o los polietoxiésteres de ácidos grasos, y añadido a porcentajes inferiores al 2 por ciento y generalmente comprendidos entre el 0,1 y el 0,3 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera.

10 8a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que se introduce en el medio reaccional, especialmente por medio del látex de siembra y/o de la composición monómera o comonómera, según su solubilidad, al menos un agente de dispersión del tipo coloidal de protector escogido en el grupo formado por las metilcelulosas, el alcohol polivinílico, las carboxicelulosas, las gelatinas, y se agrega en porcentajes inferiores al 2 por ciento y generalmente comprendido entre el 0,1 y el 0,3 por ciento en peso, con relación a la composición monómera o comonómera.

15 20 25 30 9a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado por el hecho de que las composiciones monómeras susceptibles de ser utilizadas para la preparación del producto de siembra y las susceptibles de ser polimerizadas según la invención se escogen en el grupo formado: por el cloruro de vinilo tomado aisladamente; las composiciones a base de cloruro de vinilo y de al menos una olefina tal como el etileno; el propileno, el buteno-1, el buteno-2, el isobuteno, el metil-4-penteno 1; las composiciones a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo; las composiciones a



379749



5 base de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de al me-  
nos una olefina; las composiciones a base de cloruro de vinil  
lo y de cloruro de vinilideno y otras, siempre que los copo-  
limeros formados sean esencialmente insolubles en las compo-  
siciones monómeras de partida.

10 10a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros  
y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolu  
bles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según rei  
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que, para mejo-  
rar la actividad del o de los catalizadores de tipo organoso-  
luble, se introduce en el medio reaccional, un activador de  
tipo hidrosoluble tal como el amoniaco, el formaldehido sulfo-  
xilato de sodio, el metabisulfito de sodio, por medio del lát-  
tex de siembra, o un activador de tipo organosoluble tal como  
15 el palmitato de ascorbilo, el ácido hidroximaléico por medio  
de la composición monómera o comonómera, siendo dicho activa-  
dor utilizado en dosis molares generalmente inferiores a 1 re-  
feridas al o a los catalizadores de tipo organosoluble encerra  
dos en las partículas del látex de siembra.

20 11a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros  
y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolu  
bles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según rei  
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la cantidad  
del o de los catalizadores de tipo organosoluble encerrados en  
25 las partículas del látex de siembra es suficiente para que la  
polimerización de la composición monómera o comonómera se con-  
tinúe hasta un porcentaje de transformación superior al 70 por  
ciento sin agregar otros catalizadores.

30 12a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros  
y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolu

379749



bles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según rei  
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que siendo la  
cantidad del o de los catalizadores de tipo organosoluble en-  
cerrados en las partículas del látex de siembra insuficiente,  
5 para que la polimerización de la composición monómera o como-  
nómera continúe hasta un porcentaje de transformación superior  
al 70 por ciento sin agregar otros catalizadores, se añade al  
medio reaccional, antes de que su porcentaje en polímero o co-  
polímero haya alcanzado un valor del 25 por ciento en peso,  
10 una cantidad complementaria de uno o varios catalizadores or-  
ganosolubles, tales como el peroxidicarbonato de isopropilo,  
el peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, el peróxido de lau-  
roilo.

13a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros  
15 y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolub-  
bles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según rei  
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se realiza  
la polimerización a temperaturas generalmente comprendidas en  
tre 1 y 90 grados centígrados y preferentemente entre 30 y 70  
20 grados centígrados.

14a.- "Procedimiento de preparación con siembra, de polímeros  
y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolub-  
bles en sus composiciones monómeras o comonómeras", caracteri-  
zado porque los polímeros y copolímeros, esencialmente de ti-  
25 po vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o como-  
nómeras, obtenidos según la reivindicación 1ª, presentan una  
distribución granulométrica muy reducida, cuyos granos tienen  
un diámetro comprendido entre 10 y 50 micras y más exactamen-  
te entre 20 y 40 micras.

30 15a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION CON SIEMBRA, DE POLIMEROS

379749



Y DE COPOLIMEROS ESENCIALMENTE DE TIPO VINILICO, INSOLU-  
BLES EN SUS COMPOSICIONES MONOMERAS O COMONOMERAS", según que-  
da descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota  
reivindicatoria que consta de 21 páginas mecanografiadas.

5

Madrid,

18 MAY. 1870

PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN