

387614

387614

P.- 46.743

HA PATENTE
OZ 70 003 Span
Dr. Ia/Os

26 FEB 1971



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
CLASE 008
SUBCLASE F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez; Köln, República Federal
Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI(CLORURO DE
VINILO) O DE COPOLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"
(Clase Internacional C08f)

19.1.71

387614

26



5 El invento concierne a la regulación del peso molecular de polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo. Ya es conocida la tendencia del cloruro de vinilo a polimerizarse por debajo de 0°C para formar un producto con peso molecular muy elevado. Estos polímeros de peso molecular muy elevado tienen la desventaja de poder ser trabajados sólo con mucha dificultad. La temperatura de tratamiento necesaria es tan elevada que a causa de los procesos de degradación dejan bastante que desear la resistencia mecánica y el color del polímero tratado.

10 Es sabido llevar a cabo la polimerización a baja temperatura de cloruro de vinilo entre 0 y -60°C con sistemas Redox solubles en agua en calidad de iniciadores en presencia de 8 hasta 20% en peso, referido al monómero de alcoholes alifáticos inferiores. Se obtienen en este caso, con grados de transformación de más de 70%, polímeros tácticos con elevadas viscosidades, es decir, elevados pesos moleculares, tales como por ejemplo, $\eta_{rel} = 3,80$ (Ejemplo 1).

20 Tales polimerizaciones sin utilización de cantidades esenciales de otros agentes disolventes, diluyentes o dispersantes para el monómero o polímero son designadas como polimerizaciones en masa o polimerizaciones en sustancia.

25 La polimerización en masa a baja temperatura de cloruro de vinilo puede llevarse a cabo en los autoclaves de rodadura horizontales o los autoclaves horizontales y verticales equipados con agitadores de banda conocidos para el PCV en masa, con grados de transformación por encima de 30%. La evacuación del calor de polimerización

387614

26 Lit



tiene lugar a través de las paredes del autoclave y/o a través del refrigerador de reflujo. Es también posible, la utilización de un polímero de siembra o iniciador a partir de una polimerización previa antepuesta.

5 Es sabido además que se puede disminuir el elevado peso molecular del poli(cloruro de vinilo) polimerizado por debajo de 0°C mediante adición de agentes reguladores, por ejemplo éteres o cetonas acíclicos y cíclicos, trans-dicloroetileno, compuestos alfa-hidroxicarbonílicos yoduros de alcoholo primarios o secundarios, etc., hasta el grado deseado de $\eta_{rel} = 2,5$; Con el fin de alcanzar esta meta, son necesarias, con una temperatura de polimerización de -15°C, por ejemplo, 8-12 partes de tetrahidrofurano, 8-12 partes de acetona, 30-40 partes de trans-dicloroetileno, 6-8 partes de yoduro de etilo por cada 100 partes de cloruro de vinilo.

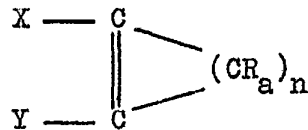
10 Es objeto del invento ahora un procedimiento para la preparación de poli(cloruro de vinilo) o de copolímeros de cloruro de vinilo con peso molecular reducido por polimerización, en masa de cloruro de vinilo, o de cloruro de vinilo y un comonomero, mediante sistemas Redox solubles en agua a temperaturas entre 0 y -60°C, en presencia de alcoholes alifáticos inferiores usuales para este fin, en cantidades de 8-20% en peso, referidas a los monómeros, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en presencia de olefinas cíclicas con uno o varios dobles enlaces, que eventualmente llevan, en calidad de sustituyentes, radicales alcoholo con 1 hasta 10 átomos de carbono, radicales arilo, radicales aralcoholo, grupos aldehido o radicales alcoholeno, y cuya cantidad total asciende a 0,1-10%



en peso, preferiblemente a 0,5-2% en peso, referido a los monómeros.

Estas olefinas cíclicas pueden ser olefinas monocíclicas de la fórmula general

5



10

en que X, Y y R significan átomos de hidrógeno, radicales alcohilo con 1 hasta 10 átomos de carbono, radicales arilo, radicales aralcohilo, grupos aldehído o radicales alcohileno, n puede significar números de 2 hasta 20, a significa los números 1 ó 2, y el grupo $(\text{CR}_a)_n$ entre los átomos de carbono puede tener tanto enlaces simples como también enlaces dobles aislados.

15

El anillo carbonado de las olefinas puede contener más de un doble enlace olefínico, pero estos enlaces deben ser aislados y no conjugados.

20

Para el número n se prefieren los valores 3 hasta 10.

En calidad de radicales alcohilo se prefieren los de 1 hasta 4 átomos de carbono.

25

En calidad de radicales arilo y aralcohilo se prefieren los que tienen un anillo y 1 hasta 4 átomos de carbono en las cadenas laterales eventualmente presentes.

En calidad de radical alcohilo se prefiere el radical vinilo.

30

Ejemplos de esto son. además de los compuestos indicados en los ejemplos, los siguientes:

387614

20 ENM



1-etilciclobuteno-(1); $\sqrt{1}$ -metilciclohexeno-(3); $\sqrt{1}$ -etilciclopenteno(1); $\sqrt{4}$ -isopropil-1-metil-ciclohexeno(3); $\sqrt{4}$ -bencil-ciclohexeno-(1); $\sqrt{3}$ -n-propilciclo-penteno-(1); $\sqrt{3}$ -fenilciclohepteno-(1).

5 Estas olefinas pueden ser también policíclicas, preferiblemente bicíclicas o tricíclicas, pudiendo aparecer también varios dobles enlaces olefínicos y los sustituyentes citados. En compuestos con varios dobles enlaces en un núcleo o en una cadena lateral, puede estar
10 de modo que resulta una olefina policíclica con oxígeno en calidad de heteroátomo en un anillo.

Ejemplos de esto, además de los compuestos indicados en los ejemplos, son los siguientes:

15 Biciclo(2,2,2)octeno-(2); \sqrt{b} biciclo(3,3,1)noneno-(2); $\sqrt{4}$ diciclopentadieno; $\sqrt{4}$ ciclooctadienmonóxido=(5, 6-epoxi-cicloocteno-(1)).

Son posibles mezclas de cicloolefinas en calidad de agentes reguladores.

20 El efecto regulador es típico de olefinas cíclicas; así, por ejemplo, el cis-buteno-(2) acíclico no tiene ningún efecto comparable (Ejemplo 3).

25 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas entre -10 y -30°C con grados de transformación por encima de 50%. Como alcoholes inferiores se deben entender en este caso los alcoholes C₁ hasta C₃, preferiblemente metanol.

30 En el procedimiento de polimerización en masa descrito, ya cantidades significativamente inferiores, por ejemplo de 1 hasta 2% en peso, referidas al monómero, de cicloolefinas logran un efecto regulador de igual in-

387614

20 LIT



tensidad que los agentes reguladores conocidos, por ejemplo, tetrahidrofurana, acetona yoduro de etilo. Los polímeros y copolímeros tácticos obtenidos poseen un peso molecular reducido en comparación con los polímeros que habían sido preparados sin adición de agentes reguladores. Como medida del peso molecular sirve la determinación de la viscosidad relativa, correspondiendo un valor η_{rel} de 3 a un peso molecular de aproximadamente 54.000 y un valor η_{rel} de 2 a un peso molecular de aproximadamente 26.000.

La sindiotacticidad elevada del PCV preparado por debajo de 0°C en presencia de agentes reguladores requiere en comparación con el PCV atáctico habitual, una temperatura de tratamiento elevada. Así, a los polímeros de cloruro de vinilo tácticos se les exige una estabilidad elevada frente al calor, dado que en caso contrario experimentan descomposición durante el tratamiento. Esta exigencia la satisface el PCV regulado con cicloolefinas muchísimo mejor que el PCV que había sido preparado con los agentes reguladores hasta ahora conocidos. En la realidad, la estabilidad frente al calor del PCV regulado con cicloolefinas es más elevada que la de un PCV no regulado.

Agentes reguladores que en concentración comparable reducen el peso molecular, (por ejemplo compuestos alfa-hidroxycarbonílicos o yoduros de alcohol secundarios) proporcionan por el contrario un PCV cuya estabilidad frente al calor es, en todo caso igual pero la mayor parte de las veces se encuentra por debajo de la del PCV no regulado (Ejemplos 4-6). La estabilidad frente al calor del PCV fue medida en películas de laminador, que habían sido preparadas con 2% en peso de un estabilizador

387614

26 ENE 68



5 orgánico de azufre-estaño (nombre comercial 17 M) y 1% en peso de cera Montana, por ejemplo cera-OP, en calidad de agente lubricante. Se midió y comparó el tiempo que resiste una de tales muestras a 185°C en aire sin recibir coloración esencial.

10 El efecto regulador de las cicloolefinas reivindicadas en la preparación de PCV por debajo de 0°C es muy sorprendente, dado que las cicloolefinas actúan como inhibidores en la polimerización en caliente tanto en suspensión como también en masa (véase ejemplo 18).

15 Para la preparación de copolímeros de cloruro de vinilo de acuerdo con el invento se utilizan en calidad de comonómeros 0,1 hasta 49,9% en peso, preferiblemente 0,1 hasta 20% en peso, de un compuesto etilénicamente insaturado, tal como viniléter, propionato de vinilo, ésteres de ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido fumárico o maleico, etileno, propileno, etc., preferiblemente acetato de vinilo. Los copolímeros se caracterizan también por viscosidades relativas reducidas, resultando
20 mejorada la estabilidad frente al calor en comparación con la utilización de los agentes hasta ahora conocidos.

25 En calidad de sistemas Redox se pueden utilizar entre otros: ácido ascórbico y ácidos reductínicos, tales como ácido metilreductínico o tetrametilreductínico, en combinación con sales de metal pesado, especialmente de hierro, níquel y cobalto, juntamente con peróxidos, tales como, peróxido de hidrógeno entre otros. Los componentes del sistema Redox son disueltos en los alcoholes alifáticos citados. En general las cantidades de los componentes del sistema Redox por cada 100 g de los monómeros
30

387614

26



se encuentran entre, por ejemplo, 0,8:0,8:0,4 y 0,2:0,2:0,1
(= g de ácido ascórbico : ml de solución acuosa al 35% de
peróxido de hidrógeno : ml de solución acuosa al 1% de sal de
metal pesado), no estando limitada sin embargo la propor-
5 ción de los componentes y pudiendo ser hecha variar por
ejemplo a 0,3:0,4:0,2. También se pueden utilizar dentro
del marco del invento otros sistemas Redox.

Como polímeros tácticos de cloruro de vinilo
deben entenderse los que tienen una ordenación sindiotác-
10 tica de los átomos de cloror mayor de 55% hasta de 80% (me-
dida de acuerdo con Germar, Makromol. Chemie, 60, 106 -
109 (1963)). En los ejemplos se midió que la sindiotac-
titud de los productos era de 68-70%.

Los polímeros obtenidos fueron lavados con
15 agua, con el fin de eliminar restos del sistema iniciador
que perjudican al color.

Siempre que no se indique otra cosa, los
datos ponderales porcentuales se refieren a % en peso.

Ejemplo 1.- (Ejemplo comparativo).

20 En un autoclave de rodadura a base de acero
resistente a la corrosión de 50 litros de capacidad, que
contiene 15 bolas llenas de plomo a base de acero V2A de
80 mm de diámetro y 10 cilindros de poliamida de 60 mm de
diámetro y 60 de longitud, 15 kg de cloruro de vinilo, 1,65
25 kg de metanol, 45 g de ácido ascórbico y 30 ml de solución
acuosa al 35% de H₂O₂ fueron enfriados a -15°C mediante un
baño de enfriamiento. El autoclave fue hecho girar dentro
del baño de enfriamiento a 25 rpm y la polimerización fue
iniciada por adición de 30 ml de solución acuosa al 1% de
30 sulfato de hierro trivalente. Después de un tiempo de po-

387614

26 EN



limerización de 1 hora, se añadieron durante 2 horas, de modo continuo, 15 ml más de solución al 35% de H_2O_2 . Después de un tiempo de polimerización de 10 horas el grado de transformación era de 65%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexa-
5 nona, (medida a 20°C) era de 3,80, la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat (carga de 5 kp) era de 97°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de
10 estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP para formar una película de laminador a 185°C en aire, era de 100 minutos.

Ejemplo 2.- Se procedió como en el Ejemplo 1, pero al comienzo de la polimerización se añadieron 225
15 g de ciclopenteno (1,5 g de ciclopenteno/100 g de CV). El grado de transformación después de 10 horas era de 66%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,07; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C y
20 la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire era de 150 minutos.

Ejemplo 3.- (Ejemplo comparativo).
25 Se procedió como en el Ejemplo 1, pero al comienzo de la polimerización se añadieron 225 g de cis-buteno-(2) (1,5 g de cis-buteno-(2)/100 g de CV). El grado de transformación después de 15 horas era de 55%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV
30 obtenido en ciclohexanona era de 3,00, la estabilidad di-



26 FEB 1971

5 dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 97°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 120 minutos.

10 Ejemplo 4.- En un autoclave vertical de 100 litros con agitador de bandas que se mueven sobre los bordes y refrigerador de reflujo, se mezclaron y enfriaron a -15°C 35 kg de cloruro de vinilo, 3,85 kg de CH₃OH, 525 g de ciclohexeno (1,5 g de ciclohexeno/100 g de CV), 105 g de ácido ascórbico y 105 ml de solución acuosa al 35% de H₂O₂. La polimerización fue iniciada por adición de 70 ml de solución acuosa al 1% de sulfato de hierro trivalente. Después de 15 horas el grado de transformación era de 55%,
15 la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,15; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 95°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador
20 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 150 minutos.

Ejemplo 5.- (Ejemplo comparativo.)

25 Se procedió como en el Ejemplo 4, pero en lugar de ciclohexeno se añadieron 525 g de yoduro de isopropilo (1,5 g/100 g de CV). Después de 15 horas el grado de transformación era de 56%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,20; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C y la estabilidad frente
30 al calor de una muestra lavada en agua, que había sido

387614

26



transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 90 minutos.

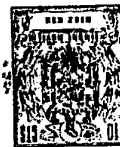
Ejemplo 6.- (Ejemplo comparativo).

5 Se procedió como en el Ejemplo 4, pero en lugar del ciclohexeno se añadieron 875 g de acetol (acetonalcohol) (2,5 g de acetol/100 de CV). La concentración de iniciador era de 140 g de ácido ascórbico, 260 ml de solución acuosa al 35% de H₂O₂ y 88 ml de solución al 1% de sulfato de hierro trivalente. Después de 15 horas el
10 grado de transformación era de 56%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,35; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C y la estabilidad
15 frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire fue de 90 minutos.

 Ejemplo 7.- En un autoclave de rodadura de
20 2 litros a base de acero estable frente a la corrosión, que contiene 7 bolas de acero V2A de 35 mm de diámetro y una barra de poliamida colocada a lo largo del eje longitudinal, se mezclaron y enfriaron a -15°C 500 g de ácido ascórbico, 3 ml de solución acuosa al 35% de H₂O₂ y 55 g
25 de metanol. La polimerización fue iniciada por adición de 1,5 ml de solución acuosa al 1% de sulfato de hierro trivalente. Después de hacer girar durante 10 horas el autoclave a 50 rpm se obtiene polvo de PCV con un grado de transformación de 55%. La viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona es
30

387614

26 E



de 2,16; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat es de 97°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, es de 180 minutos.

5

Ejemplo 8.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 5 g de 1-metilciclohepteno-(1). El grado de transformación después de 10 horas era de 60%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,12; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 97°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante de cera-OP en una película del laminador a 185°C en aire era de 140 minutos.

10

15

Ejemplo 9.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 5 g de 1-vinilciclohexeno-(3). El grado de transformación después de 10 horas era de 45%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,30; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C, la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 150 minutos.

20

25

Ejemplo 10.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 10 g de 3-ci-

30

387614

26 EN



5 clohexen-1-carboxaldehido. El grado de transformación después de 10 horas era de 80%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,45; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 120 minutos.

10 Ejemplo 11.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 5 g de ciclooctadieno-(1,5). Después de 10 horas el grado de transformación era de 55%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,15, la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 96°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 180 minutos.

20 Ejemplo 12.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 10 g de cis-, trans-, trans-dodecatrien-(1,5,9). Después de 10 horas el grado de transformación era de 54%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,35, la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 97°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en

387614

26 ENE 1971



aire, era de 150 minutos.

5 Ejemplo 13.- Se procedió como en el Ejem-
plo 7, pero el ciclohepteno fue reemplazado por 7,5 g de
biciclo(2,2,1)-hepteno-(2). Después de 10 horas el grado
de transformación era de 45%, la viscosidad relativa de
una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexa-
nona era de 2,30; la estabilidad dimensional en caliente
de acuerdo con Vicat era de 96°C y la estabilidad frente
10 al calor de una muestra lavada con agua que había sido
transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente
lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C
en aire, era de 100 minutos.

15 Ejemplo 14.- Se procedió como en el Ejem-
plo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 5 g de 1-me-
tilciclobuteno-(1). Después de 10 horas el grado de trans-
formación era de 56%, la viscosidad relativa de una solu-
ción al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era
de 2,48; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo
20 con Vicat era de 96°C y la estabilidad frente al calor de
una muestra lavada con agua, que había sido transformada
con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante ce-
ra-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de
140 minutos.

25 Ejemplo 15.- Se procedió como en el Ejem-
plo 2. No obstante, la temperatura de polimerización era
de -25°C. El grado de transformación después de 10 horas
era de 31%, la viscosidad relativa de una solución al 1%
del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,40; la
estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat
30 era de 100°C y la estabilidad frente al calor de una mues-

387614

26 E



tra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 150 minutos.

5 Ejemplo 16.- Copolimerización (Ejemplo comparativo)

Se copolimerizaron, bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 1, 13,5 kg de cloruro de vinilo y 1,5 kg de acetato de vinilo. El grado de transformación en la polimerización después de 10 horas era de 62%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 3,0; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 85°C, y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 40 minutos.

15 Ejemplo 17.- Copolimerización.

Se copolimerizó bajo las condiciones del Ejemplo 15 con adición de 150 g de ciclopenteno. El grado de transformación después de 10 horas era de 55%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,10; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 86°C, la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador a 185°C en aire, era de 80 minutos.

25 Ejemplo 18.- (Ejemplo comparativo).

30 En un autoclave de vidrio de 1,5 litros de

387614 26 ENE



capacidad con doble envolvente y agitador de bandas que se mueve sobre los bordes (a 250 rpm) se inició la polimerización de 375 g de cloruro de vinilo a 60°C mediante 375 g de azodiisobutironitrilo. Después de un tiempo de polimerización de 7 horas, el grado de transformación en polvo de PCV era de 85%. Cuando se repitió la polimerización con adición de 5,6 g de ciclohexeno (1,5 g/100 g de cloruro de vinilo), el grado de transformación después de 7 horas era de solo 12%.

Ejemplo 19.- Se procedió como en el Ejemplo 7, pero se reemplazó el ciclohepteno por 20 g de 9,10-epoxiciclododecadieno-(1,5). Después de 10 horas el grado de transformación era de 65%, la viscosidad relativa de una solución al 1% del polvo de PCV obtenido en ciclohexanona era de 2,12; la estabilidad dimensional en caliente de acuerdo con Vicat era de 95°C y la estabilidad frente al calor de una muestra lavada con agua, que había sido transformada con 2% de estabilizador 17 M y 1% de agente lubricante cera-OP en una película de laminador en aire a 185°C, era de 150 minutos.

Las viscosidades relativas determinadas en los ejemplos corresponden aproximadamente a los siguientes pesos moleculares medios (valores numéricos)

	Ejemplo	1:	61 000
25	"	2:	32 000
	"	3:	54 000
	"	4:	36 000
	"	5:	38 000
	"	6:	43 000
30	"	7:	36 000

38761426 ENE. 51



	Ejemplo	8:	34 000
	"	9:	41 000
	"	10:	45 000
	"	11:	36 000
5	"	12:	43 000
	"	13:	41 000
	"	14:	46 000
	"	15:	44 000
	"	16:	54 000
10	"	17:	34 000

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en República Federal Alemana, con fecha 27 de
Enero de 1970, bajo el número P 20 03 485.9, se acoge a
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto Sobre
Propiedad Industrial:

REIVINDICACIONES

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

1.- Procedimiento para la preparación de
poli(cloruro de vinilo) o de copolímeros de cloruro de vi-
nilo con peso molecular reducido por polimerización en

ly.



masa de cloruro de vinilo, o de cloruro de vinilo y un comonomero, mediante sistemas Redox solubles en agua a temperaturas entre 0 y -60°C en presencia de alcoholes alifáticos inferiores usuales para este fin, en cantidades de 8-20% en peso, referidas a los monómeros, caracterizado porque se lleva a cabo la polimerización en presencia de olefinas cíclicas con uno o varios dobles enlaces que eventualmente contienen como sustituyentes radicales alcohol con 1 hasta 10 átomos de carbono, radicales arilo, radicales aralcoholo, grupos aldehído o radicales alcoholeno, y cuya cantidad total asciende a 0,1-10% en peso, preferiblemente 0,5-2% en peso, referida a los monómeros.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se llevan a cabo las polimerizaciones y copolimerizaciones a temperaturas entre -10 y -30°C.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se llevan a cabo las polimerizaciones y copolimerizaciones en recipientes cilíndricos rotatorios horizontales, que contienen cuerpos de acero, o en recipientes con mecanismos de agitación cortantes, con grados de transformación por encima de 30%.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque las copolimerizaciones se llevan a cabo con acetato de vinilo en calidad de comonomero.

hafi

387614

26 ENE 51



5.- Procedimiento para la preparación de poli(cloruro de vinilo) o de copolímeros de cloruro de vinilo.

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

La presente Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 ENE 51

P.A.

Alberto de Lindorff
Por Poderes

19.1.71

A.A.B.

- 19 -

uf