

REF: Case 1740058



Int. Cl.: e08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

~~PATENTE DE INVENCION~~ 441377

SOLICITANTE: THE B.F. GOODRICH COMPANY

RESIDENCIA: 500 South Main Street, AKRON, Ohio

44318, Estados Unidos

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA CONTROLAR LA
POLIMERIZACION EN MASA POR RADICA-
LES LIBRES DE LOS MONOMEROS DE CLO-
RURO DE VINILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 509.601 del 30-9-74

**POOR
QUALITY**



1

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5

Se consigue fácilmente controlar la polimerización en masa de los monómeros de cloruro de vinilo, ya estén solos o con otros monómeros olefínicamente insaturados, mediante la adición de pequeñas cantidades de óxido nítrico a la polimerización.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

La polimerización en masa de los monómeros de cloruro de vinilo para formar poli(cloruro de vinilo) o copolímeros de cloruro de vinilo es ahora comercial. Estas polimerizaciones se realizan en ausencia de cualquier disolvente en el que sea soluble el cloruro de vinilo y/o el polímero de cloruro de vinilo o de agentes suspensores como agua, alcohol y similares. Estas polimerizaciones son iniciadas y llevadas a cabo mediante el uso de formadores de radicales libres tales como iniciadores a base de peróxidos orgánicos. Con frecuencia es conveniente o necesario controlar o detener estas reacciones de polimerización dentro de un periodo de tiempo relativamente corto.

20

25

30

Bajo una serie de condiciones, puede ser deseable interrumpir rápidamente la polimerización debido a que las propiedades físicas deseadas de los polímeros se obtienen a un porcentaje dado de conversión, inferior a la conversión completa. Bajo otras condiciones, es conveniente, aunque se obtenga una conversión sustancial del monómero en polímero, destruir completamente el catalizador. Sin embargo, de mayor importancia es el factor de seguridad. En la polimerización en masa de los monómeros de cloruro de vinilo, las reacciones pueden escapar se del control por varias razones y son necesarias condiciones de interrupción de emergencia debido al gran volumen de mate-



1 rial que es polimerizado. Estas condiciones pueden surgir co-
mo consecuencia de averías en las bombas o en otras partes
del equipo que suministran el medio refrigerante a los reac-
tores, carga de cantidades excesivas de catalizador al reac-
5 tor debido a una avería del equipo o del sistema de control
del equipo, rotura, error del operario y similares.

Aunque el óxido nítrico ha sido propuesto como "inte-
rruptor" (shortstop) para ciertas polimerizaciones en suspen-
sión acuosa de polímeros de butadieno y similares, no ha si-
do utilizado comercialmente por muchas razones. En estudios
10 relativos a la polimerización en masa de los monómeros de
cloruro de vinilo, el periodo crítico en el que es más difícil
detener la reacción de polimerización es después de haberse
producido una conversión del orden del 25 % de monómero en
15 polímero, en cuyo momento hay en el reactor una importante
masa húmeda sólida de material, contrariamente a una solu-
ción o suspensión, de polímero de cloruro de vinilo en clo-
ruro de vinilo monómero. Hasta la fecha, ninguno de los inte-
rruptores convencionales de la polimerización del cloruro de
20 vinilo ha resultado eficaz como interruptor de emergencia en
los sistemas de polimerización en masa bajo condiciones des-
controladas.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha descubierto que en la polimerización en ma-
25 sa de los monómeros de cloruro de vinilo, solos o mezclados
con otros monómeros vinilidénicos olefinicamente insaturados,
por ejemplo, cuando la conversión de monómero en polímero
ha llegado al 30 % aproximadamente y la masa de polimerización
se ha convertido en una masa húmeda con un catalizador a base
30 de un peróxido orgánico formador de radicales libres, la

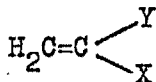


1 reacción de polimerización puede interrumpirse rápidamente
incluso bajo situaciones de emergencia y fuera de control,
con pequeñas cantidades de óxido nítrico.

5 Una ventaja inesperada de la invención es que puede
añadirse una cantidad de óxido nítrico inferior a la requere-
cida para reaccionar con la totalidad del iniciador o cata-
lizador, de manera que, cuando esta cantidad de óxido nítri-
co ha reaccionado con los radicales libres del catalizador
y la totalidad del óxido nítrico ha reaccionado o ha sido
10 utilizada, la polimerización comenzará de nuevo y puede ser
proseguida hasta completarla. El uso de óxido nítrico tiene
otra ventaja ya que no se añaden materiales sólidos al po-
límico de cloruro de vinilo que tengan que ser separados más
tarde. Asimismo, la velocidad de polimerización puede ser
15 controlada mediante el uso de pequeñas cantidades de óxido
nítrico.

DESCRIPCION DETALLADA

20 Los polímeros de esta invención se obtienen mediante
polimerización en masa de un haluro de vinilo o haluro de vi-
nilideno monómero, o mezcla de los mismos, con otros comonó-
meros vinilidénicos u olefinicamente insaturados. Los haluros
de vinilo o vinilideno monómeros corresponden a la fórmula
estructural



30 donde X es un halógeno seleccionado entre el grupo formado
por cloro, bromo o flúor e Y es hidrógeno o un halógeno igual
al definido para X. Un haluro de vinilo monómero especialmen-
te útil del tipo anterior es el cloruro de vinilo. La canti-
dad de cloruro de vinilo monómero oscilará aproximadamente

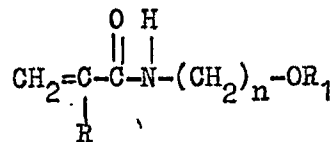


1 entre 40 % o más, preferiblemente alrededor de 55 %, a 100 %
del peso de la composición monomérica total.

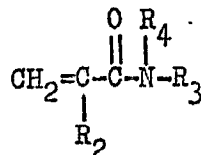
5 Además del cloruro de vinilo monómero, también pueden
emplearse otro u otros comonómeros vinilidénicos, olefínica-
mente insaturados, polimerizables, preferiblemente conteniendo
10 por lo menos un grupo metileno terminal ($H_2C=C$). Habitualmente, se emplea menos de alrededor del 50 % en peso de estos
comonómeros polimerizables. Los comonómeros copolimerizables
incluyen los dienos de 4 a 10 átomos de carbono, tales como
15 dienos conjugados como butadieno, isopreno y piperileno; etilidennorborno y diciticlopentadieno; α -olefinas como etileno,
propileno, isobutileno, buteno-1 y 4-metilpenteno-1, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono; bromuro de vinilo, cloro-
20 ruro de vinilideno, fluoruro de vinilo; ésteres vinílicos como acetato de vinilo, laurato de vinilo y cloroacetato de
vinilo; productos aromáticos vinílicos como estireno, cloro-
estireno, α -metilestireno, viniltolueno y vinilnaftaleno;
éteres y cetonas alquilvervinílicos como éter metil-vinílico,
éter isobutil-vinílico, éter N-butil-vinílico, éter cloroetil-
25 vinílico, metil-vinil-cetona y éter isobutil-vinílico; nitrilos α, β -olefínicamente insaturados como acrilonitrilo, meta-
crilonitrilo; acrilatos de cianoalquilo como acrilato de α -
cianometilo y los acrilatos de α -, β - y γ -cianopropilo; ácidos
30 carboxílicos olefínicamente insaturados como ácido acrílico,
ácido metacrílico y similares; ésteres de ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados incluidos los ácidos α, β -olefínicamente insaturados como acrilato de metilo, acrilato de etilo, donde los grupos alquilo contienen de 1 a 8 átomos de carbono, acrilato de cloropropilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ci-



1 clohexilo, acrilato de fenilo, acrilato de glicidilo, meta-
 5 crilato de glicidilo, acrilato de etoxietilo, ésteres de áci-
 do maleico y fumárico, amidas de ácidos carboxílicos α, β -ole-
 finicamente insaturados y similares; monómeros polifunciona-
 les como metilen-bis-acrilamida, dimetacrilato de etilengli-
 col, diacrilato de dietilenglicol, divinilbenceno y alilpen-
 taeritritol; fosfonatos de bis(β -haloalquil)alquenilo como
 fosfonato de bis(β -cloroetil)vinilo; N-alquilol-amidas α, β -
 olefinicamente insaturadas o N-alcoxialquil-amidas α, β -ole-
 10 finicamente insaturadas de fórmula:



15 donde R es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de
 carbono, R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos
 de carbono y n es un número entero de 1 a 4, entre las que
 se encuentran la N-metilol-acrilamida y la N-metilol-metacril-
 amida; monómeros amídicos derivados de un ácido carboxílico
 20 α, β -olefinicamente insaturado, con la siguiente fórmula es-
 tructural:



25 donde R_2 es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos
 de carbono y R_3 y R_4 son hidrógeno o un radical que contiene
 de 1 a 12 átomos de carbono y todavía mejor un grupo alquilo
 de 1 a 3 átomos de carbono, entre los que se encuentran la
 acrilamida y metacrilamida, li-propil-acrilamida, diacetona-
 acrilamida y similares. Preferiblemente, los copolímeros tie-
 30 nen un punto de ablandamiento superior a la temperatura de



1. polimerización.

Al efectuar la reacción de polimerización, se utilizan los catalizadores o iniciadores habituales que normalmente son formadores de radicales libres, incluidos los peróxidos orgánicos y los compuestos azo alifáticos. Estos materiales son, por ejemplo, α, α' -azo-di-isobutironitrilo y similares; peróxidos orgánicos como peróxidos de diacilo tales como peróxido de acetilo en ftalato de dimetilo, peróxido de benzofilo, peróxido de 2,4-diclorobenzofilo, peróxido de laurofilo y peróxido de pelargonilo; peroxiésteres como peroxiacetato de butilo, peroxi-isobutirato de terc-butilo, peroxi-isobutirato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-(2-etilhexanoato) de terc-butilo; peróxidos de alquilo como α, α' -bis-(terc-butilperoxi)-di-isopropilbenceno, 4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano-3; hidroperóxidos como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumeno, 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano e hidroperóxido de di-isopropilbenceno; peróxidos de cetona como peróxido de metil-etil-cetona; peróxidos de sulfonilacilo como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo y peróxido de acetilsec-heptisulfonilo; peroxicarbonatos como peroxicarbonato de terc-butilo e isopropilo; peroxidicarbonatos como peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicitclohexilo y peroxidicarbonato de di-isopropilo; porcentajes alquílicos terciarios como 2,2-bis(terc-butilperoxi)propano; mezclas de estos compuestos y similares. Se han encontrado útiles el peróxido de laurofilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di-etilo, peroxidi-

5
10
15
20
25
30

29 SEP 1970



1 carbonato de di-(n-propilo), peroxidicarbonato de di-isopro-
pilo, peroxidicarbonato de di-(sec-butilo) y peróxido de ace-
tilciclohexanosulfonilo.

5 De preferencia, el óxido nítrico está prácticamente
exento de dióxido de nitrógeno, es decir, contiene menos
de alrededor del 0,2 %; se agrega al reactor de polimeriza-
ción y se mezcla rápida e íntimamente con toda la masa de
10 polimerización, preferiblemente introduciéndolo en más de un
punto del sistema de reacción. Aunque incluso solo algunas
partes por millón de óxido nítrico tienen efecto sobre la ve-
locidad de reacción, normalmente se utilizan unas proporci-
ones de alrededor de 0,005 a 0,3 partes en peso por cada parte
en peso de catalizador de radical libre o una relación molar
15 de 2 milimoles a unos 2 moles de óxido nítrico por mol de ca-
talizador en forma de peróxido orgánico. Aunque pueden utili-
zarse cantidades mayores de óxido nítrico, no son necesarias
y se prefiere no emplear más de alrededor de 2 moles de óxido
nítrico por mol de catalizador peroxidado orgánico empleado.
20 En caso de emergencia pueden añadirse cantidades mayores.

25 Esta invención es útil en cualquier sistema de polime-
rización en masa, por ejemplo en tubos, autoclaves y simila-
res. Se ha encontrado especialmente útil en los sistemas don-
de la polimerización en masa se inicia en una fase y se rea-
liza hasta un bajo grado de conversión, generalmente con in-
tensa agitación y después se transfiere a otra fase con menor
agitación, donde la masa se convierte en una masa prácticamen-
te seca y se saca de esta fase en forma de partículas de
30 límero de cloruro de vinilo. Naturalmente, puede haber más
de una fase. Se encuentran ejemplos de estos sistemas, descri-
tos con detalle, en las patentes estadounidenses 3.522,227,



1 3.562.237 y 3.687.919.

5 En esencia, estos métodos se basan en la preparación de polímeros y copolímeros en masa de cloruro de vinilo, en forma de gránulos o esferas, por polimerización de los monó-
10 meros en una multiplicidad de fases, en general consecuti- vamente, que pueden realizarse bajo condiciones similares o variables de presión, temperatura y catálisis. En cualquier caso, por lo menos hay una primera fase donde la conversión de los monómeros se efectúa hasta alrededor del 7 al 12%, preferiblemente con intensa agitación o con una agitación de gran turbulencia y después por lo menos una fase adicional durante la cual la polimerización se efectúa generalmente en presencia de catalizador adicional y con frecuencia de di-
15 ferentes tipos y a una velocidad de agitación menor o en ausen- cia de elevada turbulencia, hasta completar la reacción. En la patente estadounidense 3.562.237, la segunda fase se rea- liza en un autoclave provisto de un activador de paletas de cinta, que se extiende helicoidalmente alrededor de su eje de rotación, contiguo a las paredes del autoclave y separa-
20 do radialmente de dicho eje.

25 Normalmente, no hay necesidad de interrumpir la poli- merización del cloruro de vinilo en las primeras fases, por ejemplo antes del 12 al 15 % de conversión de los monómeros en polímero, si no se producen graves averías mecánicas o una sobrecarga de catalizador. Más habitualmente, la reacción incontrolada puede producirse en las últimas fases, cuando la conversión está pasando desde alrededor del 12 al 15 % hasta cualquier grado subsiguiente de conversión, incluso hasta el
30 100 % de conversión. Si, en cualquier punto durante esta par- te de la reacción, es necesario reducir la velocidad de poli-



SEP. 1976

1 merización o detenerla, se agrega óxido nítrico en ciertos
puntos del sistema para obtener la máxima rapidez de mezcla
y de contacto, como resultará evidente para los expertos en
la técnica, lo que depende fundamentalmente del tipo de equipo
5 que está siendo utilizado. Para ser más eficaz, la masa de
óxido nítrico se dispersa preferiblemente en el seno de la
masa de cloruro de vinilo monómero y cloruro de vinilo polí-
mero. La reacción entre el óxido nítrico y el iniciador es
rápida en los sistemas adecuados con una distribución efi-
10 ciente del óxido nítrico en puntos adecuados de entrada y/o
agitación. Naturalmente, es evidente que la disponibilidad
de mayor agitación durante la introducción del óxido nítrico
resultará ventajosa.

15 Se prefiere utilizar un sistema de polimerización prác-
ticamente exento de oxígeno, aparte del oxígeno originado
por el catalizador que es mínimo. Las precauciones habitua-
les de exclusión de oxígeno de los sistemas de polimeriza-
ción de cloruro de vinilo son generalmente adecuadas para
evitar la formación de cantidades excesivas de dióxido de
20 nitrógeno indeseable.

25 Después de la polimerización, la masa puede ser expul-
sada del sistema de reacción y el óxido nítrico y el cloruro
de vinilo que no han reaccionado pueden ser evacuados en las
condiciones apropiadas de seguridad, antes de someter a nue-
va transformación el cloruro de vinilo polímero. Cuando se
añaden cantidades mínimas de óxido nítrico solamente para re-
ducir la velocidad de polimerización hasta el grado deseado
o se ha añadido una cantidad exactamente equimolecular para
reaccionar con el catalizador, la polimerización puede ser
30 iniciada de nuevo bajo condiciones controladas, añadiendo



EP-1976

1 los catalizadores deseados de radicales libres para continuar la polimerización, si así se desea.

5 Puede añadirse a una polimerización particular óxido nítrico suficiente para producir un tiempo de retraso previamente calculado en la polimerización. Para determinar la cantidad de óxido nítrico necesaria para este retraso, se calcula la cantidad de iniciador que se descompone durante el tiempo de retraso o, en otras palabras, se calcula la cantidad de óxido nítrico requerida para reaccionar cuantitativamente con los radicales libres formados durante un periodo dado de tiempo.

10 Se utiliza una sencilla ecuación basada en la cinética de descomposición de primer orden para estos sencillos cálculos y solamente se requiere la concentración inicial de catalizador, el tiempo de polimerización, el tiempo de retraso inducido por el óxido nítrico y el semi-periodo de duración del iniciador en el fluoruro de vinilo a la temperatura de polimerización. Así, la cantidad utilizada depende del semi-periodo del iniciador y de la concentración, la temperatura, el tiempo en el que se inicia el retraso de la polimerización y la magnitud de este retraso. Cada molécula de iniciador en descomposición produce dos radicales libres y, por lo tanto, se requieren dos moles de óxido nítrico para reaccionar completamente con un mol de catalizador. Naturalmente, con fines de control, puede utilizarse mucho menos de dos moles de óxido nítrico, según el grado de control y el tiempo de retraso deseados.

15
20
25
30 Para mostrar el procedimiento de esta invención, se han efectuado polimerizaciones en vasijas a presión de acero inoxidable, de 30 galones (113,4 litros), provistas de doble pared y equipadas con un agitador de ancla vertical y un refri-



1 gerante enfriado con salmuera. Un controlador de la presión
regula el caudal de salmuera al refrigerante, controlando la
presión interna del reactor. El aumento de temperatura en
5 el reactor, medido a presión constante, se utiliza como in-
dicación de que se ha iniciado una caída de presión. Se em-
10 plea un cromatógrafo de gases para seguir la conversión en
el reactor. Como material de referencia se utiliza una peque-
ña cantidad de n-butano, alrededor de 1 parte por 100.

En una realización de la invención, se cargan en el
10 reactor 100 partes en peso de cloruro de vinilo monómero, 43
partes en peso de poli(cloruro de vinilo) con un diámetro de
200 micras aproximadamente y una viscosidad en ciclohexano de
0,96, 0,07 partes en peso de peroxidicarbonato de sec-butilo
y el sistema se lava con 1,42 partes de n-butano. Unos 35 mi-
15 nutos después de iniciarse la reacción, a una temperatura de
58°C, al cabo de cuyo tiempo la conversión de monómero en po-
límero ha llegado al 66 % aproximadamente, se añaden 0,0039
partes en peso de óxido nítrico (0,436 moles por mol de cata-
lizador) a la reacción de polimerización y se mide la conver-
20 sión a intervalos de 15 minutos desde ese momento. El grado
de conversión de la polimerización permanece constante alre-
dedor de 66 % durante una hora y 3/4. Al cabo de una hora y
45 minutos, la reacción de polimerización comienza de nuevo y
llega hasta un grado de conversión superior al 80 % en menos
25 de 4 horas. Se recupera el poli(cloruro de vinilo) resultante,
se libera del monómero y se seca, encontrándose que es de ca-
lidad aceptable para uso comercial y tiene una viscosidad en
0,95 aproximadamente. La velocidad de polimerización antes de
agregar el interruptor a esta reacción es del 80 % por hora y
30 después de las 2 horas de retraso, la velocidad después de



1 iniciarse de nuevo la reacción es del 36 % por hora, aumentando rápidamente por adición de iniciador adicional a la reacción.

5 En otra demostración de la práctica de la invención en el mismo equipo, se cargaron en el reactor 100 partes en peso de cloruro de vinilo monómero, 1,2 partes de dodecilsulfonato sódico, 0,05 partes en peso de peroxidicarbonato de sec-butilo y 1,0 partes de n-butano. En este ejemplo, se
10 utilizaron 50 libras (22,7 kg) de cloruro de vinilo monómero. Después de estarse produciendo la polimerización durante 1,5 horas, se cargaron directamente en el polimerizador 20,6 milimoles (0,0027 partes en peso o 0,425 moles por mol de iniciador) de óxido nítrico y la polimerización se interrumpió inmediatamente, permaneciendo interrumpida durante
15 2 horas. A continuación se inició de nuevo la polimerización y alcanzó un grado de conversión del 66 % al cabo de un total de 7 horas aproximadamente. En este ejemplo, el óxido nítrico fué agregado a la fase de vapor del polimerizador y se observó una interrupción inmediata de la polimerización en masa
20 del cloruro de vinilo. Además de la cifra de conversión constante observada durante el periodo de retraso, la interrupción de la polimerización también se reflejó en la súbita reducción de las necesidades de refrigeración y en la caída de temperatura y presión en el interior del polimerizador. El
25 óxido nítrico puede ser agregado por debajo del nivel máximo de la masa de reacción siempre que se adopten las precauciones adecuadas para evitar el bloqueo de cualquiera de los puntos de entrada de este tipo. El óxido nítrico también puede ser
30 inyectado en el reactor colocándolo en el agua selladora del agitador y sobrepresurizando el sistema de manera que el agua



1 conteniendo el óxido nítrico sea introducida en el reactor.
Los expertos en la técnica advertirán que hay otros muchos
puntos de entrada adecuados para obtener una rápida mezcla
en el sistema de polimerización.

5 En una polimerización a mayor escala en una planta co-
mercial, en la reacción de unas 20.000 libras (9080 kg) de
cloruro de vinilo conteniendo alrededor de 0,068 partes en
peso de iniciador, después de haberse polimerizado el cloru-
ro de vinilo durante 2 horas y 15 minutos, que es el tiempo
10 dentro del cual se han producido muchas de las reacciones
incontroladas, se añadieron a la reacción 165 g (0,002 par-
tes en peso por cada 100 partes en peso de cloruro de vinilo
monómero, alrededor de 0,36 moles por mol de iniciador). Una
vez realizada la adición, la reacción se interrumpió inmedia-
15 tamente. Antes de la adición, el autoclave estaba tomando to-
do el agua de refrigeración y tan pronto como se añadió el
óxido nítrico, el controlador de presión cortó el abasteci-
miento de agua de refrigeración y resultó incapaz de mantener
la presión en el reactor ya que estaba disminuyendo rápida-
20 mente. Esta polimerización y su interrupción fueron repetidas
con solamente 68 g de óxido nítrico y de nuevo esta cantidad
de óxido nítrico, una parte en peso por 100 partes en peso
de iniciador, resultó más que suficiente para interrumpir com-
pletamente la reacción que no comenzó de nuevo. El polímero
25 recuperado en estos reactores, aunque con mayor porosidad de-
bido a que la conversión no había llegado a ser esencialmen-
te completa, resultaba por lo demás satisfactorio para su
transformación en artículos útiles.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para controlar la polimerización en masa por radicales libres de los monómeros de cloruro de vinilo, que consiste en añadir óxido nítrico a dicho cloruro de vinilo.

5

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 para controlar la polimerización en masa por radicales libres de los monómeros de cloruro de vinilo, que consiste en agregar óxido nítrico al cloruro de vinilo que está polimerizándose después de que por lo menos el 12 % de los monómeros se han convertido en polímero.

10

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde se añaden alrededor de 0,001 a 2 moles de óxido nítrico por mol de iniciador de radicales libres.

15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde se utiliza por lo menos un 55 % de cloruro de vinilo, estando constituido el resto por otro u otros monómeros vinilídénicos copolimerizables que contienen por lo menos un grupo metileno terminal $\text{CH}_2=\text{C}$.

20

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde el catalizador formador de radicales libres es un peróxido orgánico y el óxido nítrico se añade después de que se han convertido en polímero por lo menos un 30 % de los monómeros.

25

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde se utilizan alrededor de 0,005 a 0,3 partes en peso de óxido nítrico por parte en peso de peróxido orgánico catalizador.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde el peróxido orgánico catalizador está seleccionado entre el grupo formado por peróxido de laurilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dietilo, peroxidicar-

Handwritten signature or initials in the bottom left corner of the page, consisting of a stylized 'P' and 'R' followed by the number '30'.



1 bonato de di-(n-propilo), peroxidicarbonato de di-isopropilo,
peroxidicarbonato de di-(sec-butilo) y peróxido de acetilci-
clohexano-sulfonilo.

5 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde
la polimerización en masa del cloruro de vinilo monómero se
realiza como mínimo en dos fases consecutivas, que comprenden
una primera fase en un aparato con una gran velocidad de agi-
tación, donde se efectúa la conversión de los monómeros has-
ta un grado del 7 al 15 % aproximadamente y una segunda fase
10 en la que puede incluso completarse la polimerización, contro-
lando la polimerización de dichos monómeros por adición a di-
cha segunda fase de óxido nítrico en cantidad suficiente pa-
ra interrumpir la reacción de polimerización.

15 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde
el óxido nítrico se agrega en más de un punto de la masa de
polimerización y se mezcla íntimamente con ella.

20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde
se añade un exceso de relación molar de óxido nítrico a cata-
lizador a la masa de polimerización.

25 11. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA CONTROLAR LA POLIMERIZACION EN MASA
POR RADICALES LIBRES DE LOS MONOMEROS DE CLORURO DE VINILO.

