



ESPAÑA

ES	11 21	NUMERO 442.452	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 7 Noviembre 1975	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 31) NUMERO P 24 53 909.1	32) FECHA 14 Noviembre 1974	33) PAIS República Federal Alemana
--	--------------------------------	---------------------------------------

47) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL <del>C 08 J y C 08 L</del> C 08 J, C 08 L	62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---	---------------------------------------

54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PARA SU TRANSFORMACION, A BASE DE CLORURO DE VINILO"

71) SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana

72) INVENTOR (ES)

1) Johann Döbler      3) Dr. Robert Steffen  
2) Rudolf Groh      4) Erich Zentner

73) TITULAR (ES)

La misma solicitante

74) REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBREGON

CONCEDIDA

20 DIC. 1976

POOR  
QUALITY

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PARA SU TRANSFORMACION, A BASE DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILO"

Memoria Descriptiva

El invento se refiere a un procedimiento para preparar mezclas pulverulentas listas para su transformación, a base de polimerizados de cloruro de vinilo, con un contenido de cloruro de vinilo monómero ampliamente reducido en comparación con el polimerizado de cloruro de vinilo empleado.

5 Los homo y copolimerizados de cloruro de vinilo obtenidos por procedimientos técnicos conocidos contienen cantidades más o menos grandes de cloruro de vinilo (CV), según el procedimiento de obtención. En los métodos conocidos de transformación de tales polimerizados en objetos de uso corriente mediante conformado termoplástico, por ejemplo, en el calandrado  
10 o la extrusión, únicamente escapa parte del CV, de modo que los artículos confeccionados, por ejemplo, láminas o botellas, tienen todavía un contenido relativamente alto de CV monómero. Esto lleva inherente el inconveniente de que, por ejemplo, al  
15 emplear tales artículos para el empaquetado, por ejemplo, para el empaquetado de comestibles, un tiempo prolongado de almacenaje puede, por migración del monómero al producto empaquetado, influir sobre éste en forma negativa respecto a su olor y sabor.

Además hay que tener en cuenta el hecho de que ya cantidades re-  
lativamente pequeñas de cloruro de vinilo pueden provocar efec-  
tos fisiológicos posiblemente nocivos. Existe por lo tanto el  
deseo de eliminar lo más ampliamente posible el CV monómero de  
los polimerizados en cuestión, antes de su transformación en  
objetos de uso corriente.

Es sabido que en el método usual para la preparación  
de mezclas pulverulentas listas para su transformación a base  
de policloruro de vinilo, empleando para ello mezcladoras rápi-  
das en las que el material a mezclar puede ser puesto por la  
energía de agitación a temperaturas finales de aproximadamente  
130° a 140° C, se reducen considerablemente los contenidos de  
CV monómero en los polimerizados de CV empleados. El efecto de  
este mezclado en caliente puede aumentarse todavía algo, si el  
proceso de mezcla se prosigue hasta temperaturas finales de  
150 a 160° C. Ahora bien, a temperaturas tan altas en mezclado  
rápidas tiene con las cantidades usuales de estabilizado-  
res ya lugar un esfuerzo térmico excesivo del polimerizado de  
CV, que tiene como consecuencia el que en el acabado de la mez-  
cla transformándola en piezas moldeadas, por ejemplo, en el  
calandrado en forma de láminas, las piezas moldeadas no están  
dotadas ya de la estabilidad contra la acción del calor o de  
la luz, necesaria para el uso, presentando frecuentemente to-  
nalidades amarillentas o incluso parduzcas. Es verdad que em-  
pleando cantidades elevadas de estabilizadores eficaces se pueda

45 impedir el esfuerzo térmico excesivo, pero esta forma de proce-  
der origina en cambio un encarecimiento considerable del artí-  
culo producido.

Es conocido asimismo el reducir todavía más el conte-  
nido de CV en las mezclas confeccionadas en mezcladoras rápi-  
das a temperaturas usuales, en las que todavía no tiene lugar  
50 un esfuerzo térmico excesivo del polimerizado de CV, exponien-  
do para ello las mezclas durante su acabado, a un tiempo de  
permanencia en grupos de plastificación más prolongado, y a una  
temperatura más alta que los usuales. Ahora bien, incluso em-  
pleando a este particular el vacío, no proporciona este método  
55 nada más que una disminución insignificante del contenido de  
CV. Debido al mayor esfuerzo térmico, y siendo normal la canti-  
dad de estabilizadores, existe en cambio siempre el peligro de  
perjudicar las propiedades de uso de los productos producidos.  
Debido al mayor tiempo de permanencia, hay que conformarse tam-  
60 bién con una disminución del rendimiento.

La misión del invento radica en encontrar un procedi-  
miento por el que de manera técnicamente sencilla, barata y rá-  
pida, y sin peligro de un deterioro térmico, resulte posible  
preparar mezclas pulverulentas listas para su transformación, a  
65 base de polimerizados de CV, que tengan un contenido de CV am-  
pliamente reducido en comparación con el polimerizado de CV em-  
pleado.

Este problema se resuelve conforme al invento por un

70 procedimiento, en el que el polimerizado de CV se remueve intensamente por vía mecánica y se caldea al mismo tiempo, siendo el material de la mezcla calentado hasta una temperatura final de al menos 70° C, y agregándose agua antes de alcanzarse la temperatura final.

75 El presente invento se refiere por lo tanto a un procedimiento para preparar mezclas pulverulentas listas para su transformación, a base de polimerizados de CV, con un contenido de CV monómero ampliamente reducido en comparación con el polimerizado de CV empleado, procedimiento en el que el polimerizado de CV se remueve intensamente por vía mecánica, eventualmente  
80 te justo con aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, plastificantes, cargas, pigmentos y agentes modificantes, y al mismo tiempo se caldea, estando caracterizado por el hecho de que el material de la mezcla se calienta hasta una temperatura final de al menos 70° C, y porque se agrega agua antes de alcanzarse la temperatura final.  
85

El procedimiento conforme al invento puede ser puesto en práctica, por ejemplo, en mezcladoras rápidas, es decir, mezcladoras cuyos útiles de mezcla alcanzan por lo general una velocidad periférica superior a 10 m/segundo, tal como son  
90 usuales y conocidas en la transformación de plásticos. El recipiente que contiene el material de la mezcla puede ser estacionario o móvil, pudiendo, por ejemplo, girar.

Es conveniente cuidar de una buena evacuación de los

gases o vapores producidos durante el proceso de mezcla. Eventualmente se puede lavar la mezcladora con un gas inerte, tal como aire, nitrógeno o anhídrido carbónico.

El calentamiento del material de la mezcla durante el mezclado puede efectuarse por calefacción indirecta del material de la mezcla, por ejemplo, mediante agentes líquidos de calefacción, o por medio de energía eléctrica. Puede efectuarse también mediante caldeo directo del material de la mezcla, por ejemplo, por medio de la energía de agitación aportada por el útil de mezcla, o bien mediante la insuflación de gases o vapores inertes calientes. También pueden combinarse dos o más clases de caldeo. El procedimiento se pone en práctica ventajosamente en las conocidas y usuales mezcladoras rápidas con evacuación de aire, o sea, mezcladoras con un alto número de revoluciones de los útiles de mezcla, siendo la mezcla calentada con preferencia por la energía de agitación producida. La energía aportada a la mezcla depende a este respecto de la magnitud del número de revoluciones de los útiles de mezcla, y de la duración del proceso de mezcla.

Por debajo de unos 700° C de temperatura del material de la mezcla, la eliminación del CV monómero discurre tan solo de manera incompleta y lenta, por lo que el procedimiento resulta poco interesante desde el punto de vista técnico. Una temperatura del material de la mezcla de por encima de 1700° C puede en realidad proporcionar a veces todavía una eliminación

buena del CV monómero, si bien tan solo bajo un esfuerzo térmico demasiado grande del material de la mezcla. Por este motivo no debe el material de la mezcla ser calentado mientras se mezcla convenientemente hasta una temperatura final superior a 170°C; preferentemente tiene lugar el caldeo del material de la mezcla hasta una temperatura final de 90 a 160°C, en especial de 100 a 140°C. En mezcladoras en las que el caldeo del material de la mezcla se consigue exclusivamente o en su mayor parte a través de los útiles de mezcla, por ejemplo, en las mezcladoras rápidas usuales, depende el tiempo de mezcla forzosamente del número de revoluciones elegido para los útiles de mezcla, y de la temperatura final deseada. Así, por ejemplo, se alcanzan en una velocidad periférica elevada de los útiles de mezcla las temperaturas finales señaladas en una rapidez mayor que en una velocidad periférica baja.

De acuerdo con el invento se agrega agua al material de la mezcla antes de que llegue a alcanzar la temperatura final. La cantidad de agua, con relación al polimerizado de CV, está limitada hacia arriba por el hecho de ser poco conveniente agregar una cantidad tal de agua, que el material de la mezcla adopte forma pastosa. El límite inferior de la cantidad de agua viene dado por el hecho de que, al ser demasiado pequeña la proporción del agua, disminuye fuertemente la efectividad de la expulsión del CV; la cantidad de agua agregada al material de la mezcla debe por lo tanto ascender preferentemente a 0,2 hasta

20 % en peso, en especial a 1 hasta 10 % en peso, con relación  
145 al polimerizado de CV existente. De manera ventajosa se proce-  
de a agregar el agua al material de la mezcla antes de dar co-  
mienzo el entremezclado mecánico.

Por polimerizado de CV deben entenderse uno o varios  
homopolimerizados, polimerizados por injertos o copolimeriza-  
150 dos de cloruro de vinilo, con un contenido de cloruro de vini-  
lo polimerizado de por lo menos 50 % en peso, con preferencia  
de 75 % en peso y en especial de 85 % en peso, con relación al  
polimerizado total, que pueden ser obtenidos por procedimien-  
tos de polimerización continuos o por cargas, con o sin el em-  
155 plico de un prepolimerizado de siembra. Puede polimerizarse a  
este particular en emulsión o suspensión acuosa, así como tam-  
bién en masa o en la fase gaseosa, en presencia de 0,001 a 3 %  
en peso, con preferencia de 0,01 a 0,3 % en peso, con relación  
al monómero, de catalizadores formadores de radicales, tales co-  
160 mo, por ejemplo, diaril, diacilperóxidos, tales como el diace-  
til, acetilbenzoyl, dilauril, dibenzoyl, dibenzoyl, bis-2,4-  
diclorobenzoyl y bis-2-metil-benzoylperóxido; dialcoholperóxi-  
dos como el di-terc,-butilperóxido; peróxidos como el percar-  
bonato terciario de propilo; peracetato terciario de butilo,  
165 peroato terciario de butilo, perpivalato terciario de butilo;  
dicarbonatos dialcoholperoxídicos como el dicarbonato diisopropi-  
lico, el dietilhexílico, el dicitclohexílico y el dietilciclo-  
hexílico; anhídridos mezclados de ácidos orgánicos, tal como

170 el acetilciclohexilsulfonilperóxido; azocompuestos conocidos  
como catalizadores de la polimerización, tal como el nitrilo  
azoisobutírico, así como borcoahilos, y además también per-  
sulfatos, tales como el persulfato potásico, sódico o amónico;  
peróxido de hidrógeno, hidroperóxido terciario de butilo u  
175 otros peróxidos hidrosolubles, así como también mezclas de di-  
versos catalizadores, pudiendo emplearse catalizadores peróxi-  
dos también en presencia de 0,01 a 1 % en peso, con relación  
al monómero, de una o varias sustancias reductoras apropiadas  
para la constitución de un sistema catalizador Redox, tales  
como, por ejemplo, sulfitos, bisulfitos, ditionitas, tiosulfa-  
180 tos, sulfoxilatos aldehídicos, por ejemplo, sulfoxilato formal-  
dehídico. Eventualmente se pueda llevar a cabo la polimeriza-  
ción en presencia de 0,05 a 10 ppm, con relación a metal por  
monómeros, de sales metálicas solubles, por ejemplo, de cobre,  
plata, hierro, aluminio o cromo.

185 La polimerización puede tener lugar asimismo en pre-  
sencia de 0,01 a 1 % en peso, con preferencia de 0,05 a 0,3 %  
en peso con relación al monómero, de uno o varios coloides pro-  
tectores, tales como, por ejemplo, polialcohol vinílico, que  
eventualmente contenga además hasta 40 % en moles de grupos  
190 acetilos, derivados de celulosa, tales como metilcelulosa hidru-  
ximetilcelulosa y carboximetilcelulosa hidrosolubles, así como  
gelatinas y asimismo copolimerizados de ácido maléico o sus sa-  
midatos y estiroles.

Además se puede realizar la polimerización en presen-  
195 cia de 0,01 a 5 % en peso, con relación al monómero, de uno o  
varios emulgentes, pudiendo los emulgentes ser empleados tam-  
bién mezclados con los coloides protectores citados más arriba.  
Como emulgentes pueden utilizarse aniónicos, anfóteros, catióni-  
cos, así como no iónogenos. Como emulgentes aniónicos son  
200 apropiados, por ejemplo, sales alcalinas, alcalinotérreas y amó-  
nicas de ácidos grasos tales como el ácido láurico, el palmíti-  
co o el esteárico, de ésteres alcohólicos ácidos del ácido fos-  
fórico, tal como el ácido dietilhexilfosfórico, ésteres sulfó-  
ricos ácidos de alcoholes grasos, tales como ácidos parafinsul-  
fónicos, de ácidos alcohilarilsulfónicos, tales como los ácidos  
205 dodecilsbenceno o dibutilnaftalinsulfónico, de ésteres dialcohi-  
licos del ácido sulfosuccínico, así como las sales alcalinas y  
amónicas de ácidos grasos que contengan grupos epoxi, tal como  
el ácido epoxiesteárico, de productos de la reacción entre pa-  
210 rácidos, por ejemplo, ácido paracético, con ácidos grasos no  
saturados, tales como el ácido oléico o el ácido linólico, o  
con oxilácidos grasos no saturados, tal como el ácido ricinóli-  
co. Como emulgentes anfóteros o cationactivos son apropiados,  
por ejemplo, alcohilbetainas, tal como la dodecilsbetaina, así  
215 como sales alcohilpiridínicas como el hidrocioruro laurilpiri-  
dínico, y asimismo sales alcohilamónicas como el cloruro oxietil-  
dodecilsamónico. Como emulgentes no iónogenos son apropiados, por  
ejemplo, ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes poliva

220 lentas, tales como el monoestearato de glicerina y el monooleato, monooleato o monopalmitato de sorbita; poliésteres oxietilénicos de alcoholes grasos o de hidroxí-compuestos aromáticos; poliésteres oxietilénicos de ácidos grasos, así como productos de condensación a base de óxido de polipropileno y óxido de polietileno.

225 Además de catalizadores, eventualmente coloides protectores y/o emulgentes, puede la polimerización tener lugar en presencia de sustancias tampón, por ejemplo, acetatos alcalinos, bórax; fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, amoníaco o sales amónicas de ácidos carboxílicos, así como de reguladores de tamaño de moléculas, tales como, por ejemplo, aldehídos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, di y tricloroetileno, cloroformo, cloruro de metileno, mercaptanos y propano.

235 Para la copolimerización con el cloruro de vinilo son apropiados, por ejemplo, los monómeros siguientes: Olefinas como el etileno o el propileno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados con 2 a 20, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono, tales como acetato, propionato, butirato y 2-etilhexano vinílicos, ésteres de ácidos vinílicos tridecánico; halogenuros vinílicos como el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el cloruro de vinilideno, éster vinílico, vinilpiridina, ácidos no saturados, tales como el maleico, el fumarico, el acrílico o el metacrílico, y sus mono o diésteres

240

res con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; anhí-  
245 drido maléico, imida del ácido maléico, así como sus productos  
N-sustituídos con sustituyentes aromáticos, cicloalifáticos, así  
como alifáticos eventualmente ramificados; nitrilo acrílico,  
estireno.

Para la copolimerización por injertos pueden emplear  
250 se, por ejemplo, polimerizados elastómeros obtenidos mediante  
polimerización de uno o varios de los monómeros siguientes:  
Díenos tales como butadieno, ciclopentadieno; olefinas tales co-  
mo etileno, propileno; estireno, ácidos no saturados como el  
acrílico o metacrílico, así como sus ésteres con mono o dial-  
255 coholes con 1 a 10 átomos de carbono, nitrilo acrílico, compues-  
tos vinílicos tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxíli-  
cos de cadena recta o ramificados con 2 a 20, preferentemente  
2 a 4 átomos de carbono, halogenuros vinílicos, tales como el  
cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno.

260 Después de la polimerización pueden agregarse a los  
polimerizados, obtenidos en forma de dispersión acuosa o de  
polvos, otras sustancias destinadas a estabilizar y respectiva-  
mente mejorar sus propiedades de acabado.

Para la puesta en práctica del procedimiento de acuer-  
265 do con el invento, el polimerizado de CV se emplea por lo gene-  
ral en forma de polvo bien seco. Ahora bien, puede contener to-  
davía hasta 20 % en peso de agua con relación al polímero de CV,  
procedente de su obtención, por ejemplo, por el procedimiento

270 de polimerización en suspensión. La cantidad de agua contenida en el polimerizado se tiene en cuenta en este caso para la cantidad de agua que ha de ser agregada conforme al invento.

Al polimerizado de CV se le agregan eventualmente sustancias auxiliares para el acabado, tales como estabilizadores frente al calor y a la luz, lubricantes, plastificantes, cargas, 275 pigmentos, agentes modificantes, tales como agentes para mejorar la tenacidad a la percusión, la calidad óptica, las propiedades antiestáticas o antiempañantes, así como la incombustibilidad.

Como estabilizadores frente al calor y a la luz son 280 apropiados, por ejemplo, compuesto mono y dialcohólicos de estaño con 1 a 10 átomos de carbono en el radical alcohol, en los que las restantes valencias del estaño están ligadas a través de átomos de oxígeno y/o de azufre con otros sustituyentes; ésteres aminocrotónicos, ureas y derivados de tiourea, tales como 285 monofenilureas y difeniltioureas,  $\alpha$ -fenilindol, sales de los metales alcalinotérreos, así como de cinc, cadmio o plomo, con ácidos carboxílicos alifáticos o ácidos oxicarboxílicos, con hidroxí-compuestos aromáticos eventualmente alcoholados, sales de plomo básicas y neutras de ácidos inorgánicos, tales como 290 el ácido sulfúrico, el fosfórico o el fosforoso. Los estabilizadores se emplean en cantidades de 0,2 a 5 % en peso con relación a la mezcla total, y pueden emplearse también mezclados entre sí, así como con antioxidantes, tales como con compuestos

hidróxilos sustituidos por alcoholo, por ejemplo, para-cresol  
295 diterciobutílico, hidroxinaftalina dibutílica, hidroxianisol  
terciobutílico, y asimismo ésteres organo-fosforosos, por ejem-  
plo, fosfitos tri-(mono o di)fenílicos. Para mejorar la  
solidez a la luz, se pueden agregar a las mezclas sustancias  
absorbentes de la luz ultravioleta, tales como derivados de la  
300 benzofenona o del benzotriazol, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-  
metilfenil)-benzotriazol ó 2-(2'-hidroxi-3'-terciobutil-5'-me-  
tilfenil)-5-cloro-benzotriazol.

Como lubricantes se pueden emplear uno o varios áci-  
dos carboxílicos alifáticos superiores y ácidos oxicarboxíli-  
cos, así como sus ésteres y amidas, tales como el ácido esteárico  
305 co, el montánico, monooleato de glicerina, bis-estearil o bis-  
palmitoil-etilendiamina, ésteres montánicos de estandiol ó 1,3-  
butandiol, alcoholes grasos con más de 10 átomos de carbono,  
así como sus ésteres, poliolefinas de bajo peso molecular, para  
310 finas duras, en cantidades de 0,1 a 6 % en peso, con relación  
a la mezcla total.

Como plastificantes pueden emplearse, por ejemplo,  
uno o varios ésteres de ácidos di y tricarboxílicos aromáticos  
o alifáticos, de ácidos alcohilsulfónicos superiores y del áci-  
do fosfórico, tales como dibutil-di-2-etil-hexil, didecil, di-  
315 ciclohexil, butilbencil-ftalato, di-n-hexil-acetal, dibutilse-  
baceato, di-2-etilhexiladipato, acetiltributil o acetiltri-2-  
etilhexilcitrato, ésteres alcohilsulfónicos del fenol o cresol,

320 difenil-2-etilhexil o tricresil-fosfato, aceites de soja o de ricino epoxidados, y asimismo plastificantes polímeros, por ejemplo, poliésteres adipínicos con dioles alifáticos, cuyos grupos hidroxilo libres están eventualmente acetilados, en cantidades de 1 a 50 % en peso, con relación a la mezcla total.

325 Como cargas se pueden emplear, por ejemplo, uno o varias óxidos inorgánicos, carbonatos o silicatos, tales como, óxido de aluminio, dióxido de silicio, carbonato cálcico o silicato de aluminio. Como pigmentos son utilizables además de los citados más arriba, por ejemplo, el dióxido de titanio, el óxido de cinc, el sulfato de bario, negro de humo, así como  
330 otros pigmentos colorantes inorgánicos y orgánicos, resistentes al calor.

Como agentes modificantes para mejorar la resistencia al choque se pueden emplear, por ejemplo, uno o varios polimerizados de dienos, tales como butadieno o ciclopentadieno, con  
335 ácidos acrílico y metacrílico, sus ésteres con alcoholes alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono, tales como el butil-2-etilhexilacrilato o el metilmetacrilato, sus amidas, nitrilos como el nitrilo acrílico, así como con estireno y estirenos sustituidos, y asimismo polimerizados a base de olefinas como el etileno o el propileno, eventualmente mezcladas con ésteres vinílicos de alcoholes alifáticos, tal como el acetato vinílico, con halogenuros vinílicos como el cloruro de vinilo o el cloruro de vinilideno, y además poliolefinas cloradas, tal como el po-  
340

etileno clorado.

345

A las mezclas se les pueden agregar asimismo medios para el blanqueo óptico, para mejorar las propiedades antiestáticas, así como las antiempañantes, la incombustibilidad, así como el flujo en el acabado termoplástico de productos semiacabados, y para mejorar otras propiedades de uso.

350

Con respecto a la adición de otras sustancias que no han sido mencionadas aquí, consúltese la monografía de Helmut Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", editorial Springer, Berlin, Heidelberg, Nueva York, 1965, páginas 209 a 258 y 275 a 329.

355

La puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento se realiza de modo que el polimerizado de CV se carga por lo pronto, eventualmente con las sustancias auxiliares para el acabado, en una mezcladora dotada de útiles de mezcla que garanticen una mezcla intensiva, preferentemente en una mezcladora rápida usual provista de dispositivo de purga de aire.

360

A continuación se agrega, antes o durante el mezclado, con anterioridad a alcanzarse la temperatura final del material de la mezcla, agua en una cantidad de preferentemente 0,2 a 20 % en peso, en especial de 1 a 10 % en peso, con relación al polimerizado de CV, se remueve intensamente al material de la mezcla por vía mecánica, y se caldea al mismo tiempo, ascendiendo las temperaturas finales con preferencia a 90 hasta 160° C, y en especial a 100 hasta 140 ° C. Es conveniente enfriar seguida -

365

370 ments la mezcla caliente, que ya contiene tan solo poco agua,  
por lo general menos de 1 % en peso; ésto se efectúa normalmen  
te mediante refrigeración indirecta en una mezcladora separada,  
cuyas paredes están refrigeradas mediante un agente líquido.  
El contenido residual de CV en la mezcla tratada conforme al  
invento depende del contenido de CV en la mezcla de partida;  
375 en mezclas de partida con contenido de CV ya relativamente ba-  
jo, el contenido residual de CV en la mezcla tratada es corres  
pondientemente menor que en una mezcla de partida con un conte  
nido muy alto de CV. En casos especiales se recomienda que, a  
efectos de hacer descender lo más ampliamente posible el conte  
380 nido residual de CV, se repita una o varias veces el proceso  
de mezcla conforme al invento, agregando cada vez de nuevo 0,2  
hasta 20 % en peso de agua, con relación al polimerizado de CV.

El procedimiento conforme al invento representa un  
método técnicamente sencillo, barato y efectivo, para eliminar  
385 el contenido residual de CV de polimerizados de CV. Puede ser  
puesto en práctica en fabricas dedicadas a la transformación  
de polimerizados de CV, empleando para ello los grupos mixtos  
de mezcla en caliente o en frío, existentes frecuentemente en  
ellas, sin gasto adicional de aparatos. Lo que caracteriza en  
390 especial al procedimiento conforme al invento, es el efecto sor  
prendentemente alto en cuanto a la eliminación del CV conteni  
do en polimerizados de CV. Es verdad que, tal como se ha men  
cionado al principio, también en la usual mezcla rápida en ca -

395       liente (sin adición de agua) de polimerizados de CV hasta las  
temperaturas finales indicadas más arriba se pueden conseguir  
ya contenidos residuales de CV relativamente bajos; ahora bien,  
por el procedimiento conforme al invento pueden los contenidos  
residuales de CV de las mismas mezclas de partida ser de mane-  
ra inesperada reducidos en forma sustancialmente mayor, sin que  
400       al mismo tiempo haya que conformarse con un tiempo más largo  
de mezcla o con temperaturas elevadas e, inherente a ello, con  
el peligro de un esfuerzo térmico excesivo del polimerizado de  
CV en una estabilización normal.

405       Por el procedimiento de acuerdo con el invento pueden  
por consiguiente prepararse de manera barata, técnicamente sen-  
cilla y rápida, mezclas pulverulentas listas para su transfor-  
mación, a base de polimerizados de CV, con un contenido de CV  
monómero reducido ampliamente en comparación con el polimeriza-  
do de CV empleado. Estas mezclas pueden en forma de polvos, o  
410       bien después de granuladas, ser transformadas directamente en  
productos semiacabados o en artículos de consumo, por ejemplo,  
mediante moldes por inyección, calendrado o extrusión, caracte-  
rizándose dichos productos semiacabados y artículos por un con-  
tenido extremadamente bajo de CV. Los productos semiacabados y  
415       artículos de consumo así obtenidos, tienen los mismos valores  
físicos y las mismas propiedades de uso que los obtenidos a ba-  
se de mezclas no tratadas de acuerdo con el invento. Debido al  
bajo contenido de CV de las mezclas, se mejora su transformabi-

420 lidad y se reduce el peligro de que se produzcan faltas de homogeneidad del material, tales como burbujitas o rechupes, en el producto acabado. El invento será explicado con más detalle a base de los ejemplos siguientes.

425 Las mezclas se realizan en una mezcladora rápida Henschel dotada de calefacción o refrigeración. La mezcladora con calefacción tiene una capacidad de 75 l, está equipada con un útil agitador muy revolucionado, y posee una camisa doble calefaccionable. La mezcladora de refrigeración tiene una capacidad de 150 l y una camisa doble a efectos de refrigeración por agua. Contiene una paleta agitadora que gira lentamente.

430 El contenido residual de CV de las mezclas enfriadas nuevamente se determina por vía de cromatografía de gases según el método "head-space" (Zeitschrift fuer analytische Chemie", 255 (1971), págs. 345 a 350).

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación)

435 En la mezcladora rápida se cargan  
100,0 partes de homopolimerizado de cloruro de vinilo con un contenido de 1000 ppm de CV monómera, obtenido por el procedimiento de polimerización en masa,  
440 1,5 partes de mercaptido de estaño dioctílico,  
0,5 partes de éster de ácido montánico,  
mezclándose a un número de revoluciones del útil agitador de 1500 r.p.m. hasta alcanzarse una temperatura final de 140°C;

445 a continuación se enfría la mezcla hasta 400 C en la parte de refrigeración de la mezcladora. El contenido de CV residual en la mezcla pulverulenta se determina por vía de cromatografía con gases, y asciende a 12 ppm.

Ejemplo 2 (conforme al invento)

450 A los componentes del ejemplo 1 cargados en la mezcladora se les agrega 1 parte de agua. Después de mezclar lo mismo que en el ejemplo 1, resulta un contenido residual de CV en la mezcla de 3,0 ppm.

Ejemplo 3

455 A la mezcla del ejemplo 1 se le agregan dos partes de agua; después de tratada como en el ejemplo 1, resulta un contenido residual de CV de 2 ppm.

Ejemplo 4

460 A la mezcla del ejemplo 1 se le agregan diez partes de agua. Después de tratada lo mismo que en el ejemplo 1, resulta un contenido residual de CV de 1 ppm.

Ejemplo 5 (ejemplo de comparación)

En la mezcladora rápida se cargan

465 100,0 partes de homopolimerizado de CV con un contenido de 1000 ppm de CV monómero, obtenido por el procedimiento de polimerización en suspensión,

1,5 partes de mercaptido de estaño dibutílico,  
0,6 partes de monooleato de glicerina,

470 y se mezclan a un número de revoluciones del órgano agitador de 1500 r.p.m., hasta alcanzar una temperatura final de 140° C; a continuación se enfría la mezcla hasta 40° C en la parte de refrigeración de la mezcladora. El contenido de CV residual en la mezcla pulverulenta (determinado por vía de cromatografía con gases) asciende a 12 ppm.

475 Ejemplo 6 (conforme al invento)

A los componentes del ejemplo 5 cargados en la mezcladora se les agrega una parte de agua. Después de mezclar lo mismo que en el ejemplo 5, resulta un contenido residual de CV en la mezcla de 3 ppm.

480 Ejemplo 7

A la mezcla del ejemplo 5 se le agregan dos partes de agua. Después de tratada lo mismo que en el ejemplo 5, el contenido residual de CV en la mezcla asciende a 2 ppm.

Ejemplo 8

485 A la mezcla del ejemplo 5 se le agregan diez partes de agua. Después de tratada lo mismo que en el ejemplo 5, el contenido residual de CV en la mezcla asciende a 1 ppm.

Ejemplo 9

490 Se procede del mismo modo que en el ejemplo 8, si bien la mezcla se practica solamente hasta alcanzarse una temperatura final de 130° C. El contenido residual de CV en la mezcla asciende a 2,5 ppm.

Ejemplo 10

Se procede lo mismo que en el ejemplo 8, si bien la  
495 mezcla se practica tan solo hasta alcanzarse una temperatura  
final de 120° C. El contenido residual de CV en la mezcla as-  
ciende a 5 ppm.

Ejemplo 11 (ejemplo de comparación)

En la mezcladora rápida se cargan.

500 50,0 partes de un copolimerizado de CV con 10 % de  
acetato vinílico en calidad de monó-  
mero, y con un contenido de 200 ppm de  
CV monómero, obtenido por el procedi-  
miento de polimerización en suspensión,

505 50,0 partes de un homopolimerizado de CV con un  
contenido de 400 ppm de CV monómero,  
obtenido por el procedimiento de poli-  
merización en masa,

2, 0 partes de éster amino-iso-crotonico,

510 0, 5 partes de una mezcla de alcoholes grasos con  
un largo de cadena de C<sub>15-18</sub>

y se mezclan a un número de revoluciones del útil agitador de  
1500 r.p.m. hasta alcanzarse una temperatura final de 140° C; a  
continuación se enfría la mezcla hasta 40° C en la parte de re-  
515 frigeración de la mezcladora. El contenido de CV residual en la  
mezcla pulverulenta se determina por vía de cromatografía con  
gases, y asciende a 4 ppm.

Ejemplo 12 (conforme al invento)

520 A los componentes del ejemplo 1 cargados en la mezcladora se les agrega una parte de agua. Después de mezclar lo mismo que en el ejemplo 1, resulta un contenido residual de CV en la mezcla de 1 ppm.

Ejemplo 13

525 A la mezcla del ejemplo 11 se le agregan dos partes de agua; después de tratada del mismo modo que en el ejemplo 11, resulta un contenido residual de CV en la mezcla de 0,7 ppm.

Ejemplo 14

530 A la mezcla del ejemplo 11 se le agregan 10 partes de agua. Después de tratada lo mismo que en el ejemplo 11, resulta un contenido residual de CV de 0,5 ppm.

Ejemplo 15 (ejemplo de comparación)

En una mezcladora rápida se cargan

535 50,0 partes de un copolimerizado de CV con 10 % de acetato vinílico en calidad de comonomero y un contenido de 200 ppm de CV monómero, obtenido por el procedimiento de polimerización en suspensión,

540 50,0 partes de un homopolimerizado de CV con un contenido de 400 ppm de CV monómero, obtenido por el procedimiento de polimerización en masa,

1,5 partes de laurato de bario-cadmio,

0,5 partes de una mezcla de alcoholes grasos con

un largo de cadena de  $C_{16-18}$   
545 y se mezclan a un número de revoluciones del útil agitador de  
1500 r.p.m. hasta alcanzarse una temperatura final de 130° C;  
a continuación se enfría la mezcla hasta 40° C en la parte de  
refrigeración de la mezcladora. El contenido de CV residual en  
la mezcla pulverulenta se determina por vía de cromatografía  
550 con gases, y asciende a 7 ppm.

Ejemplo 16 (conforme al invento)

A los componentes del ejemplo 15 cargados en la mez-  
cladora se les agrega una parte de agua. Después de mezclar del  
mismo modo que en el ejemplo 15, resulta un contenido residual  
555 de CV en la mezcla de 3 ppm.

Ejemplo 17

A la mezcla del ejemplo 15 se le agregan dos partes  
de agua; después de tratada lo mismo que en el ejemplo 15, re-  
sulta un contenido residual de CV de 2 ppm.

560 Ejemplo 18

A la mezcla del ejemplo 15 se le agregan diez partes  
de agua; después de tratada lo mismo que en el ejemplo 15, re-  
sulta un contenido residual de CV de 0,7 ppm.

Ejemplo 19 (ejemplo de comparación)

565 En una mezcladora rápida se cargan  
100,00 partes de un copolimerizado por injertos en  
emulsión de CV, con un valor K de 60 y  
con 21 % en peso (con relación al CV

570

de un copolimerizado en emulsión elastó-  
mero compuesto por 52 partes de butadieno,  
31 partes de estireno y 17 partes de me-  
tilmetacrilato, con un contenido de 250  
ppm de CV monómero,

0,5 partes de difoniltiouraa,

575

2,0 partes de ozoquerita

y se mezclan a un número de revoluciones del útil agitador de  
1500 r.p.m. hasta alcanzarse una temperatura final de 95° C; a  
continuación se enfría la mezcla hasta 40° en la parte de refri-  
geración de la mezcladora. El contenido de CV residual en la  
mezcla se determina por vía de cromatografía con gases, y as-  
ciende a 60 ppm.

580

Ejemplo 20 (conforme al invento)

A los componentes del ejemplo 19 cargados en la mez-  
cladora se le agrega una parte de agua. Después de mezclar lo  
mismo que en el ejemplo 19, resulta un contenido residual de  
CV en la mezcla de 30 ppm.

585

Ejemplo 21

A la mezcla del ejemplo 19 se le agregan dos partes  
de agua; después de tratada lo mismo que en el ejemplo 19, re-  
sulta un contenido residual de CV de 18 ppm.

590

Ejemplo 22

A la mezcla del ejemplo 19 se le agregan diez partes  
de agua. Después de tratada lo mismo que en el ejemplo 19, re-

sulta un contenido residual de CV de 6 ppm.

595

REIVINDICACIONES

\*\*\*\*\*

600

1).- Procedimiento para preparar mezclas pulverulentas listas para su transformación, a base de polimerizados de cloruro de vinilo CV, con un contenido de CV monómero reducido ampliamente en comparación con el polimerizado de CV empleado, procedimiento en el que el polimerizado de CV, eventualmente junto con los aditivos usuales, se remueve intensamente por vía mecánica y se calienta con ello al mismo tiempo, caracterizado porque el material de la mezcla se calienta hasta una temperatura final de por lo menos 70° C, agregándose agua antes de alcanzarse la temperatura final.

605

2).- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de la mezcla se calienta hasta una temperatura final de 90 a 160° C.

610

3).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se agregan a la mezcla 0,2 hasta 20 % en peso de agua, con relación al polimerizado de CV.

615

4).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se agregan a la mezcla 1 hasta 10 % en peso de agua, con relación al polimerizado de CV.

5).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el proceso de la mezcla se repite una o varias veces después de enfriar y de agregar en cada caso a la

mezcla nuevamente agua en cantidades de 0,2 hasta 20 % en peso, con relación al polimerizado de CV.

620. 6).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea polimerizado de CV húmedo como consecuencia de su obtención en suspensión acuosa, teniéndose en cuenta la cantidad de agua contenida ya en el polimerizado para la cantidad de agua que ha de ser agregada.

625 7).- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el caldeo del material de la mezcla tiene lugar principalmente o respectivamente en su totalidad mediante la energía conferida por el útil agitador al material de la mezcla.

630 8).- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PARA SU TRANSFORMACION, A BASE DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILO"

Esta memoria consta de 26 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 7 de Noviembre de 1976

