

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 447.126	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 17.4.76	

P.- 62.859
2743 ES

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO 75/04616	32 FECHA 18.4.75	33 PAIS Holanda
---	---------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE POLIMEROS PULVERULENTOS DE CLORURO DE VINILO"

71 SOLICITANTE (S) STAMICARBON B.V.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Geleen, Holanda
--

72 INVENTOR (ES) Löwhardt Adolf Albert Schoen, Wilhelmus Gerardus Marie Bruls y Wilhelmus Antonius Marie Debets
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

P.- 62.859

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la cloración seca de polímeros de cloruro de vinilo en polvo, por ejemplo homopolímeros de cloruro de vinilo, con cloro gaseoso.

5 Los homopolímeros de cloruro de vinilo y los copolímeros de cloruro de vinilo, con no más de 20 moles por ciento de uno o más de otros monómeros, tienen la desventaja de perder su estabilidad dimensional a una temperatura de aproximadamente 65°C, lo que se opone a su uso como recipientes o conducciones para fluidos calientes. Una medida
10 de su comportamiento la proporciona la temperatura de Vicat, es decir, la temperatura de reblandecimiento del polímero bajo una carga de 5 kg/cm², tal como se expone en las especificaciones de ensayo ISO-R 306 y ASTM-D 1525.

15 Los polímeros de cloruro de vinilo que han sido sometidos a un tratamiento de cloración tienen, en general, temperaturas de Vicat más altas, propiedades de resistencia a la combustión mejoradas y una más alta resistencia contra los productos químicos, que los polímeros no clorados, al
20 tiempo que conservan un bajo coeficiente de dilatación. Sin embargo, los polímeros de cloruro de vinilo que han sido sometidos a un tratamiento de cloración, son quebradizos y, por consiguiente, son más difíciles de transformar. Tales desventajas pueden ser evitadas mediante la incorporación a
25 los polímeros de diversos aditivos, que mejoran la fluidez o plasticidad y la resistencia al choque del polímero.

30 Si se utilizó la cloración del polímero, se desarrollaron varias técnicas. Por ejemplo, el poli(cloruro de vinilo) puede ser clorado en solución. Debido a la escasa solubilidad de los polímeros de cloruro de vinilo, tales

1 cloraciones se llevan a cabo a temperaturas por encima de
 100°C, generalmente a 120-130°C, en disolventes inertes,
 por ejemplo clorobenceno o percloroetileno. Sin embargo, ta
 les procedimientos son caros y no proporcionan un producto
 5 en polvo y, por esta razón, se utilizan solamente para apli
 caciones finales especializadas, por ejemplo, para barni
 ces, colas y preparaciones de revestimientos interiores.

Para aplicaciones en construcción, en particular
 para tuberías de agua caliente, por ejemplo para calefac
 10 ción central, marcos de ventana y secciones de placa, y pa
 ra ingeniería química, por ejemplo para recipientes y con
 ducciones para almacenamiento y transporte de líquidos ca
 lientes corrosivos y para reactores para la industria elec
 troquímica, se utilizan polímeros de cloruro de vinilo, en
 15 particular poli(cloruro de vinilo), en forma de polvos. Si
 se utilizan polímeros de cloruro de vinilo clorados, éstos
 se desean, también, en forma de polvo. En un método para la
 producción de polímero clorado de vinilo clorado en polvo,
 se suspende en agua el poli(cloruro de vinilo) en polvo y
 20 se hace pasar cloro por la suspensión, a una temperatura
 elevada, en presencia de un iniciador de radicales, transcu
 rriendo la reacción hasta que el polímero de cloruro de vi
 nilo ha obtenido el contenido de cloro necesario.

Una desventaja de este procedimiento es que el
 25 cloro no se disuelve fácilmente en agua a una temperatura
 elevada e incluso a presiones incrementadas, la cloración
 transcurre todavía lentamente. Por ejemplo, a una presión
 de 4 kg/cm², a temperaturas que van desde 35 a 85°C y utili
 zando peróxido de lauroilo o dicarbonato de peróxido de di
 30 -isopropilo como iniciador de radicales, se necesita un

1 tiempo de reacción de 12 horas y media para aumentar el
contenido de cloro del poli(cloruro de vinilo) en un 11,1%
a 67,9% en peso.

5 Los procedimientos de cloración llamados de fase
de gel no tienen la desventaja del prolongado tiempo de
reacción. Aunque los polímeros de cloruro de vinilo y los
derivados clorados son insolubles por debajo de 80°C en te
tracloruro de carbono y cloroformo, se hinchan hasta conver
tirse en productos en forma de gel.

10 En los procedimientos en fase de gel, el polímero
de cloruro de vinilo en polvo se suspende en uno de tales
disolventes y, con agitación y en presencia de un iniciador
de radicales, por ejemplo un compuesto de peróxido, e con
radiación iniciadora de radicales a 50°-60°C se hace pasar
15 cloro a través de la suspensión. Las partículas de polímero
de cloruro de vinilo se hinchan en el disolvente y la difu
sión del cloro y del iniciador progresa rápidamente dentro
de las partículas hinchadas. El cloro es fácilmente soluble
en el diluyente y, por lo tanto, se pueden alcanzar veloci
20 dades de cloración relativamente altas de 2 a 2½ horas, que
conducen a contenidos de cloro de hasta 68% en el poli(clo
ruro de vinilo) clorado final.

Como resultado del fuerte hinchamiento que tiene
lugar, solamente se pueden utilizar suspensiones diluidas de
25 no más de aproximadamente un 20% en peso de polímero de clo
ruro de vinilo, ya que, de otro modo, no sería posible agi
tar las suspensiones. Una desventaja de tales procedimientos
es, sin embargo, que el hinchamiento aumenta a medida que au
menta el contenido de cloro, y que por encima de un conteni
30 do de cloro de aproximadamente un 68% en peso, tiene lugar

1 una rápida desintegración de las partículas, no siendo en-
tonces posible ya la agitación en la práctica, de tal mane-
ra que no puede recuperarse un producto en polvo desde la
masa de gel viscosa cuando se somete ésta a tratamiento, a
5 menos que se utilicen costosos tratamientos de molienda. En
la memoria de la patente de los Estados Unidos 2.996.489 se
describe un procedimiento en fase de gel acuosa. En este
procedimiento, la cloración tiene lugar en un sistema de
10 tres fases, agitado, de partículas de polímero, tetracloru-
ro de carbono o cloroformo como disolvente, y agua. La pre-
sencia de agua reduce la cantidad de disolvente necesaria
y el sistema se agita más fácilmente, al tiempo que se pue-
den conseguir velocidades de cloración razonablemente al-
tas. Sin embargo, la cloración en exceso del 68% en peso
15 conduce a una desintegración de las partículas del políme-
ro.

Se han efectuado numerosas proposiciones previas
para la cloración del polímero con cloro gaseoso. La clora-
ción se realiza, generalmente, a temperaturas comprendidas
20 entre 40 y 140°C, en presencia de radiación iniciadora de
radicales o de un iniciador que forma radicales gaseosos o
sólidos. Generalmente, tales procedimientos no son isotérmi-
cos y se inician a una temperatura moderadamente elevada,
elevándose gradualmente la temperatura, generalmente hasta
25 valores para los que tiene efecto una formación de radica-
les por iniciación térmica. Sin embargo, tal calentamiento
directo da lugar a una desintegración del polímero de cloru-
ro de vinilo todavía no convertido, y resulta extremadamen-
te difícil la regulación de la temperatura. Además, tal pro-
30 cedimiento no puede realizarse de manera continua, puesto

1 que en un procedimiento continuo la cloración debería efec-
tuarse a una temperatura definida, o efectuarse en dos o
más etapas distintas. Otra desventaja es que un polímero de
cloruro de vinilo clorado de acuerdo con un procedimiento
5 en fase gaseosa o un procedimiento en suspensión acuosa, an-
teriormente conocidos, tiene una temperatura de Vicat signi-
ficativamente más baja que un polímero de cloruro de vinilo
con el mismo contenido de cloro obtenido mediante un proce-
dimiento en fase de gel. Se considera ahora que en los pro-
10 cedimientos en fase de gas, una cloración no homogénea de
las partículas de polímero de cloruro de vinilo es la causa
de la baja temperatura de Vicat obtenida. En la cloración
en fase gaseosa las partículas de polímero de cloruro de vi-
nilo no se hinchan, excepto en la superficie y, por lo tan-
15 to, proporcionan un acceso difícil a las moléculas de cloro
y a las moléculas de iniciador. Si se utiliza la radiación
iniciadora de radicales, ésta no penetra eficazmente hasta
la parte interna de las partículas. Otras dificultades que
son evidentes es que los iniciadores en polvo no pueden pe-
20 netrar dentro de las partículas hasta que las capas exterie-
res no estén completamente cloradas, y que solamente los
iniciadores gaseosos pueden difundirse por las partículas
de polímero y mitigar, de este modo, la cloración no homogé-
nea. Como iniciador gaseoso puede utilizarse el flúor.

25 Los intentos anteriores de utilizar iniciación de
radicales térmica no han tenido éxito. La iniciación térmi-
ca solamente resulta importante a temperaturas de 75°C por
lo menos, y solamente se obtienen velocidades de cloración
razonables a una temperatura de 100°C por lo menos. A tempe-
30 raturas por encima de unos 80°C, sin embargo, tiene lugar una

1 degradación térmica de los polímeros de cloruro de vinilo y,
por esta razón, los procedimientos en fase gaseosa se rea-
lizan, generalmente, por debajo de 80°C, en presencia de un
iniciador o, parcialmente por debajo de 80°C, con un inicia-
5 dor o con una radiación formadores de radicales libres y,
parcialmente, a temperaturas más altas. El poli(cloruro de
vinilo) clorado tiene una estabilidad térmica mejor que el
poli(cloruro de vinilo) original y, después de la cloración
inicial, puede aumentarse la temperatura sin ningún riesgo
10 de desintegración del polímero de cloruro de vinilo. Sin em-
bargo, es difícil establecer con exactitud cuándo puede au-
mentarse la temperatura con seguridad, sin que ocurra la
consiguiente desintegración. Sin embargo, la principal obje-
ción a la cloración gaseosa es que las temperaturas de Vi-
15 cat permanecen considerablemente más bajas que las que se
obtienen con los procedimientos en fase de gel.

Mediante el procedimiento de la presente inven-
ción, se puede producir un producto clorado en polvo, sólido,
utilizando una técnica de cloración gaseosa, en ausen-
20 cia de iniciadores formadores de radicales y/o radiación
iniciadora de la formación de radicales.

La invención proporciona un procedimiento para la
cloración de polímeros de cloruro de vinilo en polvo, con
cloro gaseoso, que comprende poner en contacto el polímero
25 de cloruro de vinilo en polvo, en una primera etapa, a una
temperatura comprendida entre -20°C y 50°C, con una atmósfe-
ra de cloro y, subsiguientemente, en una segunda etapa, ele-
var la temperatura hasta 70°C por lo menos, pero por debajo
de la temperatura de aglomeración del polímero de cloruro de
30 vinilo, con lo que se produce la formación de radicales tér-

1 mica y tiene lugar la cloración hasta el contenido de cloro
requerido; en el cual procedimiento, el tiempo de dicho pri
mer contacto del polímero con la atmósfera de cloro, es su
ficientemente prolongado para que no tenga lugar una degra
5 dación térmica acompañada por una alteración del color, en
dicha segunda etapa.

En la práctica, el tiempo de contacto del polímero
con el cloro en dicha primera etapa, es de 30 minutos por
lo menos, preferiblemente de 45 minutos por lo menos, y la
10 temperatura es, preferiblemente, de 0°C por lo menos.

Mediante el procedimiento de la invención, se pue
den preparar polímeros de cloruro de vinilo clorados, que
tienen temperaturas de Vicat que son semejantes a las de los
polímeros de cloruro de vinilo de un contenido de cloro co
15 rrespondiente y obtenidos de acuerdo con los procedimientos
en fase de gel y, además que tienen propiedades superiores
a las de los polímeros de cloruro de vinilo clorados de
acuerdo con los procedimientos en fase gaseosa conocidos, y
que son más baratos de producir que los polímeros de cloru
20 ro de vinilo clorados de acuerdo con los procedimientos en
fase de gel.

En el procedimiento de la invención se considera
posible efectuar la estabilización del polímero del cloruro
de vinilo mediante saturación de la insaturación residual
25 presente en él, de tal manera que la cloración pueda efec
tuarse a temperaturas para las que tiene lugar la iniciación
de radicales térmica y sin que ocurra la degradación térmica
de los polímeros de cloruro de vinilo. Como la degradación
térmica produce una alteración del color del polímero, por
30 el procedimiento de la invención es posible obtener polvos

1 blancos.

Incluso a temperaturas bajas, el cloro molecular se adiciona a un doble enlace por un mecanismo iónico. Una ligera insaturación está presente invariablemente en los
5 polímeros de cloruro de vinilo. En presencia de radicales de cloro, tiene lugar la substitución en posición alílica con referencia al enlace no saturado, mientras que no tiene lugar más que una adición pequeña, o ninguna, al enlace no saturado.

10 Por lo tanto, con el fin de favorecer la reacción de adición iónica, debe suprimirse, o por lo menos no favorecerse, la formación de radicales de cloro durante el llamado periodo de estabilización. Por esta razón, no debe haber presente ningún iniciador de formación de radicales, o
15 no debe tener lugar ninguna irradiación mediante radiación iniciadora de radicales, al tiempo que la temperatura debe seleccionarse, también, de tal manera que tenga lugar una formación de radicales térmica lo más pequeña posible.

Como la adición de cloro a un doble enlace progresa
20 muy rápidamente, incluso a temperaturas por debajo de 0°C, la estabilización puede efectuarse a cualquier temperatura para la cual no tenga lugar ninguna formación de radicales significativa, es decir, a temperaturas de como máximo 50°C y, preferiblemente, como máximo 35°C. A la presión atmosférica
25 ca el cloro se licúa a -34°C y a una presión de 8 atmósferas absolutas, a 26°C aproximadamente. Para la estabilización, deben elegirse temperaturas que se encuentren por encima del punto de rocío del cloro, es decir por lo menos de -20°C a la presión atmosférica. Aunque la adición discurre
30 también rápidamente a temperaturas bajas, el desarrollo de

1 la estabilización está determinado por las velocidades de
difusión. Con el fin de no retardar ésta innecesariamente,
sin que esto se compense mediante ventajas demostrables, la
temperatura no será, preferiblemente, inferior a 0°C y, más
5 en particular, el tratamiento con cloro en la primera etapa
se inicia a temperaturas comprendidas entre 20 y 25°C, es
decir la temperatura ambiente en espacios cerrados. En dis-
posiciones abiertas, las temperaturas pueden diverger fuer-
temente y, entonces, puede ser ventajoso, por ejemplo para
10 conseguir una reproducibilidad, utilizar calentamiento o en-
friamiento hasta cierto grado, de tal manera que la estabi-
lización tenga lugar a temperaturas de 20 a 25°C. La estabi-
lización va acompañada por un ligero efecto exotérmico, au-
mentando generalmente la temperatura como máximo 10°C. Por
15 esta razón, también se prefiere una temperatura inicial de
20 a 25°C.

Los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos de
acuerdo con procedimientos técnicos conocidos tales como
por medio de polimerización en suspensión, polimerización
20 en emulsión o polimerización en masa, poseen una cierta po-
rosidad. Tanto en la estabilización a que aquí se hace refe-
rencia, como en la cloración propiamente dicha, el cloro se
difunde a través de los poros hasta el interior de las par-
tículas de polímero. El tiempo requerido para la estabiliza-
25 ción depende de la porosidad y del tamaño de partícula y
puede determinarse fácilmente manteniendo el polímero de clo-
ruro de vinilo, primeramente en una atmósfera de cloro du-
rante diferentes periodos de tiempo a la temperatura ambien-
te o a una temperatura ligeramente elevada, y por cloración
30 subsiguiente de éste, preferiblemente a una temperatura por

1 encima de los 100°C y, más preferiblemente, a una tempera-
tura comprendida entre 110 y 130°C. Si el periodo de esta-
bilización es demasiado corto, se obtienen productos con al-
teración de color durante la cloración a temperaturas por
5 encima de los 100°C.

Por lo tanto, el periodo de estabilización debe
elegirse lo suficientemente largo para que después de la
cloración a temperaturas elevadas, se obtengan polvos blan-
cos, que no tengan alteración de color. La estabilización
10 debe durar, preferiblemente, 30 minutos por lo menos y, más
preferiblemente, 45 minutos por lo menos.

La estabilización debe tener lugar por debajo de
temperaturas para las cuales se produce una degradación tér-
mica de los polímeros de cloruro de vinilo y para las cua-
15 les la formación de radicales de cloro sea todavía tan pe-
queña que sea despreciable, es decir a temperaturas no supe-
riores a los 50°C y, preferiblemente, a temperaturas no su-
periores a los 35°C. La radiación iniciadora de radicales,
es decir la radiación de una longitud de onda de menos de
20 4.800 Angstroms, o los iniciadores de radicales libres, de-
ben estar ausentes.

Durante el periodo de estabilización, las partícu-
las de polímero de cloruro de vinilo se saturan con molécu-
las de cloro.

25 Seguidamente, el polímero de cloruro de vinilo se
calienta en la atmósfera de cloro hasta la temperatura de
reacción. El tiempo de calentamiento se mantiene, preferi-
blemente, lo más corto posible por razones prácticas.

La principal cloración conveniente en la segunda
30 etapa se lleva a cabo, entonces, preferiblemente a una tem-

1 peratura prácticamente constante. La temperatura de clora-
ción se elige lo suficientemente elevada para permitir que
la cloración del polímero de cloruro de vinilo por inicia-
ción de radicales térmica, se desarrolle a una velocidad ra-
5 zonable. Por lo tanto, la temperatura de cloración en la se-
gunda etapa es, preferiblemente, de 100°C por lo menos. Sin
embargo, la temperatura no debe ser tan elevada que tenga
lugar la aglomeración del polímero de cloruro de vinilo y,
por esta razón, se utiliza preferiblemente una temperatura
10 no superior a los 140°C y, más preferiblemente, no superior
a los 130°C.

La cloración se puede efectuar a la presión atmós-
férica, a una presión ligeramente menor o a una presión ele-
vada. Una presión ligeramente menor tiene la ventaja de que
15 el cloro no escapa cuando se producen fugas en la instala-
ción de cloración o en las conducciones de suministro y des-
carga. Sin embargo, entonces puede entrar aire en la insta-
lación cuando se producen fugas y la presencia de cantida-
des de oxígeno incluso pequeñas, será desfavorable para un
20 apropiado desarrollo de la reacción de cloración. General-
mente, la cloración se realiza a una presión de 0,8 kg/cm²
por lo menos.

En la cloración a una presión elevada, la difusión
en los poros y en las partículas progresará más rápidamente,
25 debido a la mayor concentración de cloro que sobreviene por
ello, de tal manera que la cloración en su conjunto se desa-
rrollará más rápidamente. Por razones prácticas, la presión
elegida no debe exceder de los 10 kg/cm². El equipo que re-
siste presiones de más de 10 kg/cm² es mucho más costoso que
30 el equipo en el que el tratamiento puede efectuarse a pre-

1 siones de hasta 10 kg/cm^2 . Debido a la temperatura de con-
densación del cloro, la estabilización se realiza preferi-
blemente a presiones de hasta 8 kg/cm^2 . La cloración es un
procedimiento exotérmico y no debe progresar tan rápidamen-
5 te que se produzcan localmente temperaturas que sean tan
elevadas que tenga lugar la aglomeración y/o alteración del
color del polímero de cloruro de vinilo. Por lo tanto, las
disposiciones para la eliminación de calor deben ser adecua-
das. Así, el polímero de cloruro de vinilo puede ser clora-
10 do en estado fluidificado o disponiendo los medios para un
mezclado apropiado y para una descarga de calor a través de
la pared y/o a través de los elementos de enfriamiento ins-
talados en el reactor. Para evitar el uso de grandes canti-
dades de gas se prefiere utilizar opcionalmente un mezclado
15 mecánico a fondo. Si se usa una corriente de gas para efec-
tuar el mezclado, la cantidad de gas es menor que la reque-
rida para mantener un lecho de fluidificación.

La cloración se puede efectuar en una atmósfera
de cloro puro, pero el cloro puede diluirse con un gas que
20 sea inerte para el polímero de cloruro de vinilo, lo que
puede ser ventajoso para la cloración del polímero de cloru-
ro de vinilo fluidificado.

El procedimiento de la presente invención es apli-
cable a los polímeros de cloruro de vinilo con no más de un
25 20% en peso de uno u otro monómero. Los compuestos que pue-
den ser copolimerizados con cloruro de vinilo incluyen cloru-
ro de vinilideno; ésteres vinílicos, por ejemplo acetato de
vinilo, butirato de vinilo y benzoato de vinilo; ácido acrí-
lico y ácido metacrílico; ésteres alcohólicos; amidas o ni-
30 trilos de los mismos, por ejemplo ácido etacrílico, acrilato

1 de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo,
acrilamida y acrilonitrilo; compuestos aromáticos de vini-
lo, por ejemplo estireno, cloroestireno, metilestireno,
etilestireno y vinilnaftaleno; ésteres alcohólicos de ácido
5 maleico y de ácido fumárico, por ejemplo maleato de dieti-
lo; éteres alcoholvinílicos y cetonas alcoholvinílicas; vi-
nilpiridinas; olefinas copolimerizables, por ejemplo etile-
no, propileno, butileno, isobutileno y 4-metilpenteno-1.
Pueden utilizarse mezclas de poli(cloruro de vinilo) y copo-
10 límeros de cloruros de vinilo. Los copolímeros pueden ser
copolímeros estadísticos, copolímeros de injerto o copolí-
meros de bloque.

Los polímeros de injerto particulares que pueden
ser tratados de acuerdo con la invención, son los polímeros
15 de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros de etile-
no y acetato de vinilo o etileno y acrilatos de alcohol.
Sin embargo, el procedimiento de la invención es de utili-
dad particular para la cloración de homopolímeros de cloru-
ro de vinilo. También es particularmente aplicable al poli-
20 (cloruro de vinilo) que tiene pesos moleculares fuertemente
divergentes. Los poli(cloruros de vinilo) usualmente utili-
zados tienen un índice K que se encuentra entre 45 y 80,
particularmente entre 50 y 75. El índice K, que es una medi-
da del peso molecular, lo define Fikentscher (Zelluloseche-
25 mie 13 (1932) 58).

Se puede continuar la cloración hasta que se ha
conseguido la cloración máxima, es decir un contenido de
cloro de 73,2% en peso de cloro, lo que corresponde a 2 áto-
mos de cloro por 2 átomos de carbono. Sin embargo, será muy
30 suficiente una cloración mucho menos intensa, aplicándose en

1 tonces la cloración hasta contenidos de 65 hasta aproximada-
mente 70% en peso de cloro. Como es natural, la cloración
puede aplicarse también hasta contenidos de cloro más ba-
jos. Por ejemplo, se conocen aplicaciones de poli(cloruro
5 de vinilo) clorado con aproximadamente un 60% en peso de
cloro. Asimismo, se pueden preparar poli(cloruros de vini-
lo) clorados de esta clase, de acuerdo con la presente in-
vención, con ventaja particular.

Los polímeros de cloruro de vinilo clorados obte-
10 nidos de acuerdo con el presente procedimiento, en particu-
lar aquellos que tienen altos contenidos de cloro, son frá-
giles y difíciles de tratar, pero mezclándolos con poli(clo-
ruro de vinilo) y/o agentes mejoradores de la fluidez y/o
agentes mejoradores de la resistencia al choque, se pueden
15 mejorar significativamente la fragilidad y la aptitud para
el tratamiento. Aunque la temperatura de Vicat disminuye ge-
neralmente debido al mezclado con otros productos, su valor
final se encuentra en general considerablemente por encima
de la temperatura de Vicat del poli(cloruro de vinilo) no
20 clorado. Las composiciones así obtenidas son, por lo tanto,
de utilidad particular para aplicaciones en las que se de-
sea una temperatura de Vicat más alta, por ejemplo, conduc-
ciones de agua caliente, conducciones para calefacción cen-
tral, secciones que pueden quedar expuestas a la luz del
25 sol, y recipientes en los que se almacenan o tratan líquidos
calientes y/o corrosivos.

Los polímeros de cloruro de vinilo clorado poseen
no solamente una mejor resistencia mecánica a temperaturas
elevadas, sino que tienen también una mejor resistencia a
30 la descomposición a una temperatura elevada y, generalmente,

1 tienen al mismo tiempo una mejor resistencia a los productos químicos.

5 Como se ha mencionado en lo que antecede, los polímeros de cloruro de vinilo clorados son en general más quebradizos y más difíciles de tratar que los polímeros de cloruro de vinilo originales. Cuanto más elevado sea el contenido de cloro más frágil y más difícil de tratar será el producto. Incluso si éste está mezclado con polímero de cloruro de vinilo no clorado y si se utilizan materiales auxiliares del tratamiento conocidos como tales, será sin embargo deseable en la mayor parte de los casos para las composiciones así obtenidas, tratarlas a temperaturas más altas que para los polímeros de cloruro de vinilo normales. Generalmente, será conveniente, entonces, añadir un estabilizador, con el fin de oponerse a la descomposición durante el entremezclado de los diversos componentes.

10 El material de partida de polímero de cloruro de vinilo está en forma de polvo, generalmente de un tamaño de partícula mayor de 10 micras como promedio y, preferiblemente, la porción principal de las partículas son mayores de 50 micras. Se pueden utilizar fácilmente polímeros de cloruro de vinilo más gruesos, que tengan tamaños de partícula de hasta 0,5 mm.

25 El polímero utilizado es, preferiblemente, poroso. Los polímeros de cloruro de vinilo preparados de acuerdo con los procedimientos de polimerización en suspensión, en emulsión o en masa, generalmente conocidos, son todos porosos hasta cierto grado. La porosidad y el tamaño de partícula están entre los factores que determinan el tiempo requerido para la estabilización del polímero de cloruro de

30

1 vinilo, manteniéndolo en una atmósfera de cloro a una tempe-
ratura que es ligeramente elevada, y éstos influyen, tam-
bién, sobre la velocidad de cloración a una temperatura ele-
vada. Por lo tanto, se prefieren, en particular, los políme-
5 ros de cloruro de vinilo que tienen una porosidad compendi-
da entre 0,05 y 0,5 cm³/g de volumen de poro.

No existe una relación sencilla entre tamaño de
partícula y tiempo de estabilización. Por regla general, el
poli(cloruro de vinilo) consiste en aglomerados de partícu-
10 las muy pequeñas denominadas primarias. El tamaño de partí-
cula, tal como se determina por ejemplo por análisis granu-
lométrico, se refiere a los aglomerados. Durante el periodo
de estabilización el cloro puede penetrar en los aglomera-
dos y, seguidamente, difundirse en las partículas primarias
15 muy pequeñas. El tiempo de estabilización requerido parece
ser, en realidad, poco dependiente del tamaño de los aglome-
rados.

La cloración de acuerdo con el presente procedi-
miento debe realizarse en ausencia de oxígeno. El cloro téc-
20 nico contiene trazas de monóxido de carbono, dióxido de car-
bono, nitrógeno y oxígeno. Es particularmente utilizable el
cloro que contiene hasta 60 partes por millón de oxígeno,
pero cantidades mayores de oxígeno tienen una influencia
perceptiblemente desventajosa sobre la calidad de los produc-
25 tos post-clorados y, por lo tanto, no se consideran permisi-
bles. El cloro técnico, contiene, también, pequeñas cantida-
des de compuestos de hierro, los cuales pueden acelerar más
o menos la cloración en fase gaseosa de los polímeros de clo-
ruro de vinilo. Los compuestos de hierro pueden influir per-
30 judicialmente sobre la reproducibilidad del procedimiento y

1 preferiblemente se eliminan del gas cloro por esta razón,
por ejemplo, por lavado con agua, pero, preferiblemente con
un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico o, preferiblemente,
con ácido sulfúrico concentrado, ya que entonces el gas clo
5 ro permanece seco. También es posible diluir el cloro con
un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o cloruro de hidróge-
no, y utilizar una atmósfera de cloro que contenga de 30 a
100% en volumen de cloro. Puede ser ventajosa la dilución,
si el polímero de cloruro de vinilo se mantiene en estado
10 fluidificado durante las operaciones de cloración, a cuyo
fin se requieren grandes cantidades de gas. Sin embargo, se
prefiere el uso de cloro no diluido.

En la cloración de polímeros de cloruro de vinilo,
se libera cloruro de hidrógeno. Después de completada la clo
15 ración, el polímero contiene todavía cloro y cloruro de hi-
drógeno, y el cloro y el cloruro de hidrógeno pueden expul-
sarse del polímero clorado, mediante lavado, a una tempera-
tura elevada, con una fuerte corriente de nitrógeno. Si es
necesario, después del lavado con nitrógeno, se pueden con-
20 vertir en no perjudiciales cualesquiera trazas de cloro y
cloruro de hidrógeno todavía presentes, lavando primeramen-
te el polímero clorado con metanol, el cual reacciona con el
cloro para formar formaldehído y cloruro de hidrógeno, y por
lavado subsiguiente de aquél con una solución de bicarbonato
25 sódico o con otra solución alcalina, para fijar el cloruro
de hidrógeno.

Se proporcionan los siguientes ejemplos de la in-
vención. Los ensayos descritos en los ejemplos se realizaron
en una instalación que se muestra esquemáticamente en el di-
30 bujo que se acompaña, en el cual: 1) es un cilindro de gas

1 con cloro a la temperatura ambiente (aproximadamente 22°C);
2) es un medidor de caudal de gas; 3) es un recipiente de
lavado de gas con ácido sulfúrico concentrado; 4) son reci-
5 recipientes purgadores; 5) es un tambor rotatorio; 6) es un re-
cipiente lavador de gas con una solución de hidróxido sódico en agua; 7) es un termopar (chrome alumel) conectado con un registrador y 8) es un calentador de baño de aceite controlado mediante termostato.

10 El tambor de vidrio, rotatorio, tiene un espesor de pared de 2 a 3 mm, una longitud de aproximadamente 15 cm, y un diámetro interior de aproximadamente 15 cm. La velocidad de rotación ascendía a 60 r.p.m. aproximadamente. El tambor estaba lleno con 100 a 150 g de polvo de poli(clo-
15 ruro de vinilo). Antes de la cloración, se lavó primeramente el equipo con un chorro de nitrógeno, con el fin de expulsar el aire, especialmente el oxígeno que éste contiene. Seguidamente, a la presión atmosférica, se suministró un flujo continuo de gas cloro a aproximadamente 22°C, que ascendía a $44,25 \times 10^{-5}$ kg de cloro por segundo y por kilogra-
20 mo de poli(cloruro de vinilo).

El periodo de estabilización, el periodo durante el cual se mantuvo el poli(cloruro de vinilo) en una atmósfera de cloro a una temperatura de 50°C como máximo -durante los ensayos ésta era la temperatura ambiente- ascendió
25 a una hora. Aunque se produjo alguna elevación de temperatura, la temperatura permaneció por debajo de 35°C. Para un llenado con 150 g de poli(cloruro de vinilo), la elevación de temperatura más alta medida, ascendió a 10°C aproximadamente.

30 Después del periodo de estabilización, el tambor

1 y su contenido se calentaron hasta la temperatura de reac-
ción requerida T, por medio del baño de aceite en el cual
giraba el tambor. Con el fin de mantener la temperatura de
reacción requerida durante el periodo de reacción, la tem-
5 peratura del baño de aceite hubo de mantenerse a aproximada-
mente $T + 5^{\circ}\text{C}$.

Después del periodo de reacción requerido, se in-
terrompió el suministro de cloro, después de lo cual se ex-
pulsaron fuera del equipo, por soplado, el cloro y el cloru-
10 ro de hidrógeno, y, hasta el mayor grado posible, fuera del
producto clorado, por medio de una fuerte corriente de ni-
trógeno. El producto clorado se recogió seguidamente en me-
tanol, el cual reacciona con las trazas de cloro sin reac-
cionar todavía presentes, para formar formaldehído y cloru-
15 ro de hidrógeno. Una vez salido de la filtración, el poli-
(cloruro de vinilo) clorado se lavó con una solución de bi-
carbonato sódico diluida, en agua, (50 g de $\text{NaHCO}_3/1$), con
agua y, finalmente, con metanol, después de lo cual se efec-
tuó un secado a 40°C , en un desecador de vacío, hasta peso
20 constante. El análisis de cloro de los productos así obteni-
dos se calculó tanto mediante análisis elemental, como me-
diante la determinación del aumento de peso del poli(cloruro
de vinilo) utilizado. El método mencionado últimamente, pro-
porcionó los resultados más exactos (hasta 0,10%).

25 Ejemplo 1.

Se efectuaron una serie de ensayos sobre Varlan
5900, Varlan 6600 y Varlan 7100. Estos son poli(cloruros de
vinilo) de la compañía DSM preparados de acuerdo con el mé-
todo de polimerización en suspensión. La distribución de ta-
30 maños de partícula de estos tres tipos de poli(cloruros de

1 vinilo) que tienen índices K de 59, 66 y 71 respectivamente, se estableció por medio de un análisis granulométrico, sobre la base del cual se calculó el tamaño de partícula medio (d_{50}).

5 Asimismo, se determinaron la densidad aparente, la porosidad y la superficie BET. Las características se representan en la Tabla 1.

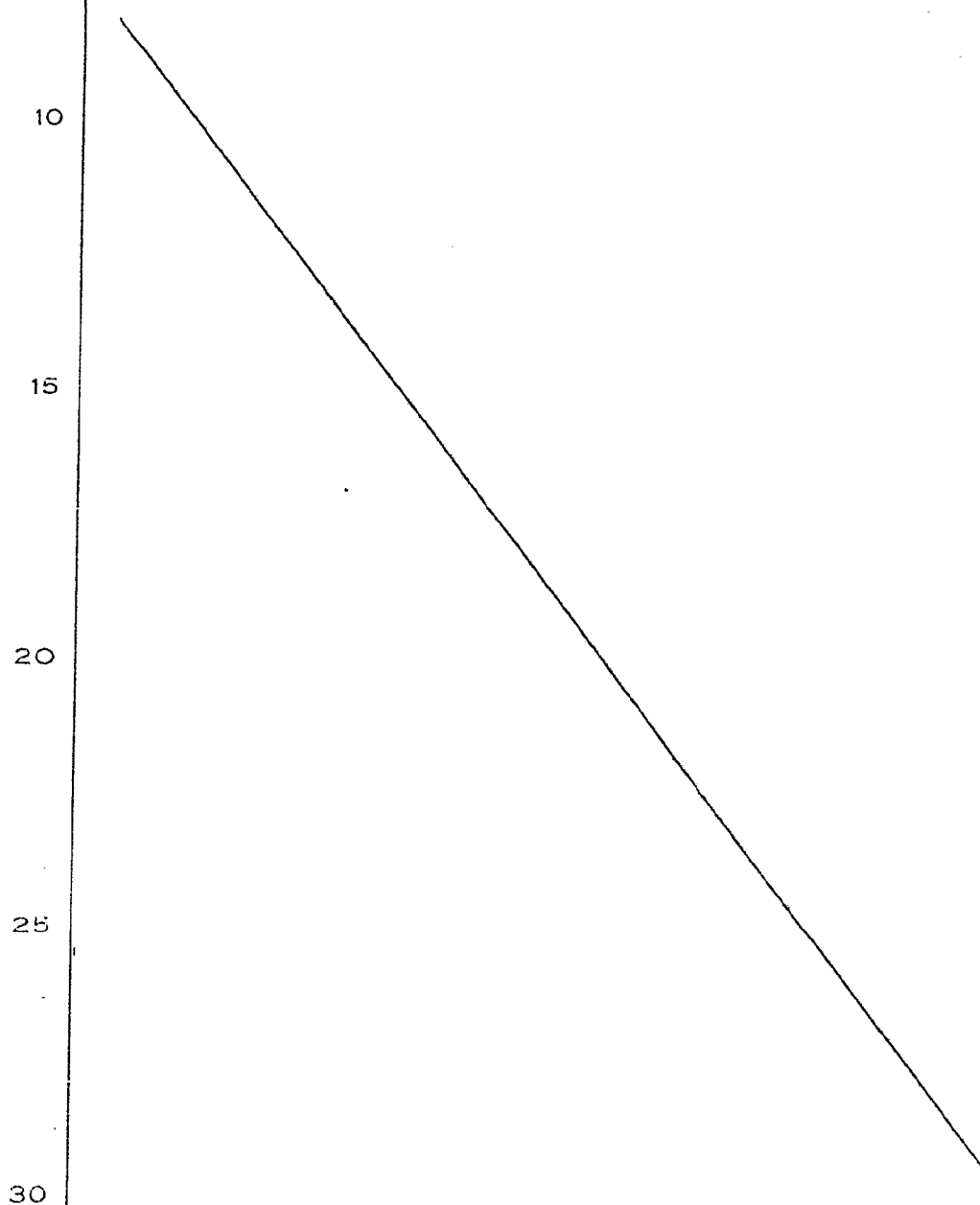


Tabla 1.

	Varlan 5900		Varlan 6600		Varlan 7100	
	Fracción de tamiz d (micras)	Contenido, %	Fracción de tamiz d (micras)	Contenido, %	Fracción de tamiz d (micras)	Contenido, %
1	63	1,5	63	1,0	63	2,5
5	88	8,0	88	7,8	88	11,3
10	125	37,5	125	31,6	125	45,7
	177	91,2	177	83,1	177	94,6
	250	99,7	250	99,6	250	99,9
	-	-	-	-	-	-
d_{50} (micras)	138		145		130	
Densidad aparente	0,590		0,520		0,490	
V (g/cm^3)						
Porosidad (cm^3/g)	0,09		0,21		0,27	
Superficie BET (m^2/g)	0,1		0,8		1,1	

20

25

30

1 Tabla 1.

	Varlan 5900		Varlan 6600		Varlan 710
5	Fracción de tamiz d (micras)	Contenido, %	Fracción de tamiz d (micras)	Contenido %	Fracción de tamiz d (micras)
	63	1,5	63	1,0	63
	88	8,0	88	7,8	88
	125	37,5	125	31,5	125
10	177	91,2	177	83,1	177
	250	99,7	250	99,6	250
	-	-	-	-	-
	d_{50} (micras)	138	145		130
15	Densidad aparente V (g/cm ³)	0,590	0,520		0,490
	Porosidad (cm ³ /g)	0,09	0,21		0,27
	Superficie BET (m ² /g)	0,1	0,8		1,1

20

25

30

04056

Hoja núm.

6600

Varlan 7100

Contenido (%)	Fracción de tamiz d (mi- cras)	Contenido %
1,0	63	2,5
7,8	88	11,3
31,6	125	45,7
82,1	177	94,6
99,6	250	99,9
-	-	-

520

130

0,490

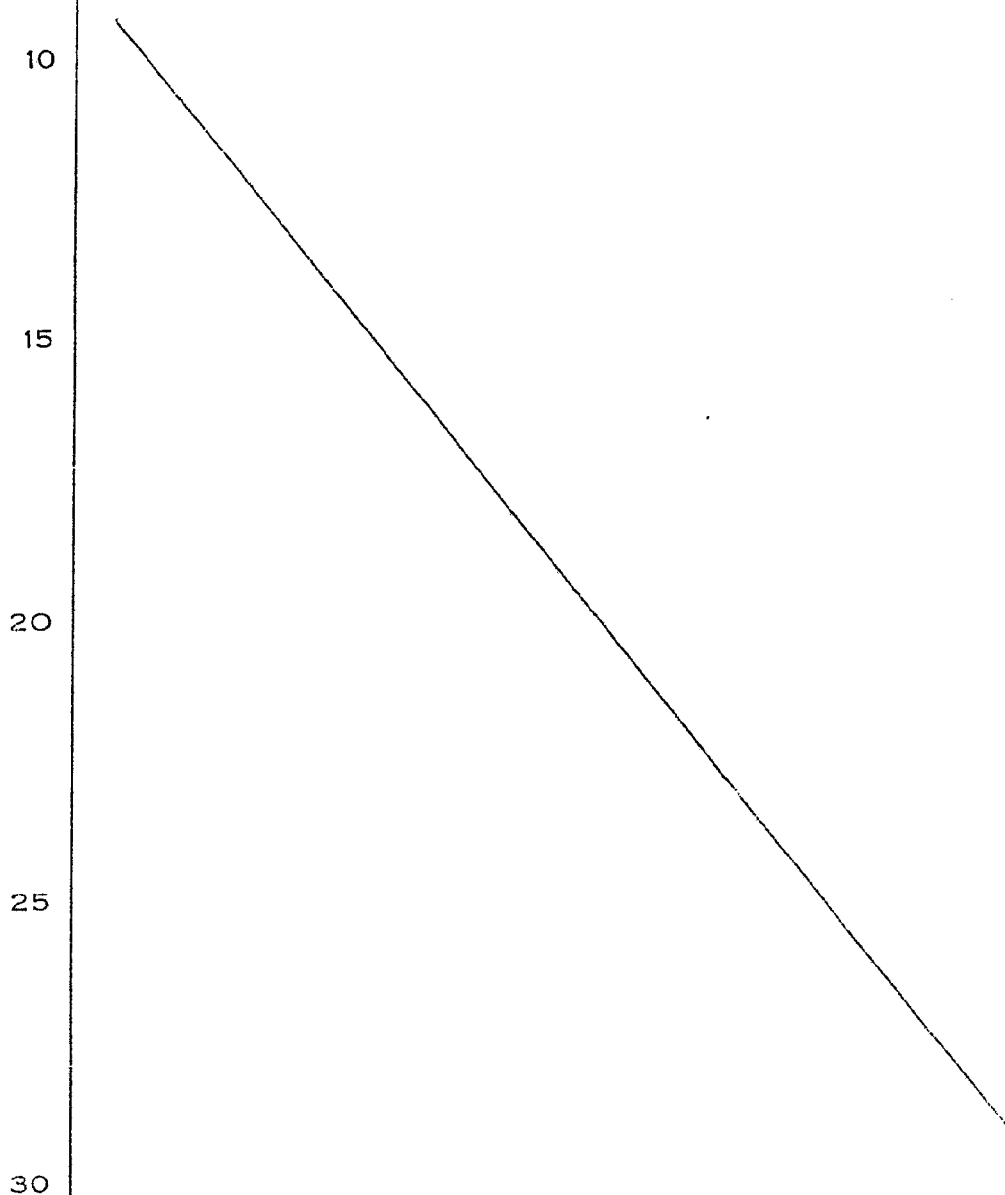
21

0,27

3

1,1

1 Estos 3 tipos de poli(cloruro de vinilo) se clora
ron de acuerdo con el procedimiento de la invención, en el
cual se mantuvieron primeramente durante una hora en una at
mósfera de cloro a la temperatura ambiente y, subsiguiente-
5 mente, se cloraron a 125°C durante periodos que variaban
desde 20 minutos a 4 horas. Los resultados se muestran en
la Tabla 2. Los tiempos de reacción son tiempos totales, es
decir incluyen la estabilización de 60 minutos.

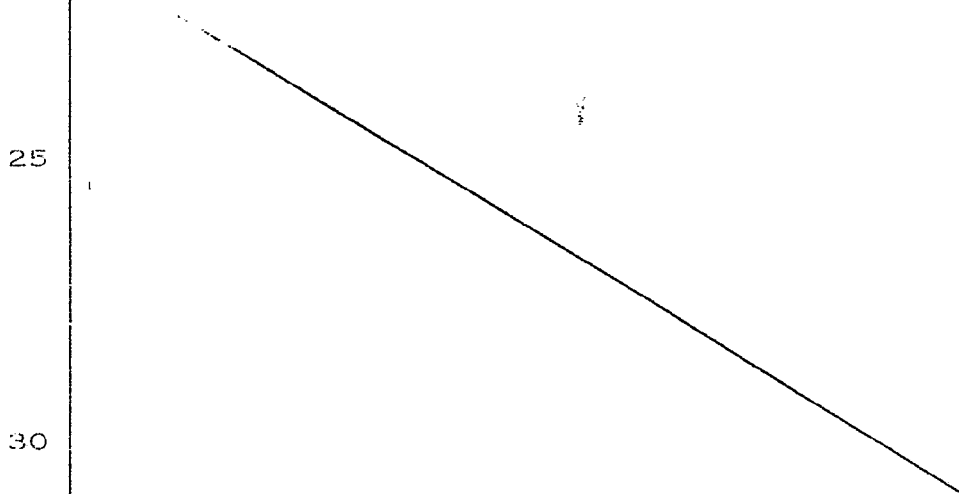


1 Tabla 2

	Varlan 5900		Varlan 6600		Varlan 7100	
5	Tiempo de reacción, minutos	% en peso cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en peso cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en peso cloro
	0	56,8	0	56,8	0	56,8
	60	57,1	60	57,1	60	58,0
	80	59,6	80	61,8	80	63,0
10	90	61,3	90	63,7	90	64,8
	100	62,9	100	65,1	100	66,2
	120	65,0	120	66,8	120	67,5
	180	66,9	150	68,4	150	69,2
	240	67,4	180	68,7	180	70,1
15	300	67,8	240	69,6	300	72,0
			300	70,2		

Ejemplo 2.

20 El Varlan 6600 se cloró de una manera similar a la del Ejemplo 1. Se midieron las temperaturas de Vicat de los productos clorados. Los resultados se dan en la Tabla 3.



1 Tabla 3

	Tiempo de reacción, minutos	% en peso, cloro	Vicat °C
5	0	56,8	85
	60	57,4	87
	80	62,7	107
	100	64,6	114
	120	66,4	124
10	150	67,6	135
	180	67,8	134
	240	69,0	146
	300	70,0	151

15

Ejemplo 3.

Seguidamente, como comparación con los productos obtenidos en el Ejemplo 2, se cloró el Varlan 6600 de acuerdo con un procedimiento en fase de gel. A este fin, se utilizó un reactor provisto de un agitador, en el cual se introdujeron 500 g de Varlan 6600 y 3 litros (4,8 kg) de tetracloruro de carbono. Se agitó la suspensión y, a la temperatura ambiente, es decir a aproximadamente 25°C, se añadió 0,5% en peso de di-isopropil-peroxidicarbonato con relación al poli(cloruro de vinilo). Seguidamente, mientras se hacía pasar cloro a través de la suspensión de poli(cloruro de vi-

25 nilo), se aumentó gradualmente la temperatura de la suspensión hasta 50°C. El tiempo de calentamiento fué de aproximadamente 15 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 4. Los tiempos de reacción incluyen el tiempo de calentamiento.

30 to.

1 Tabla 4.

	Tiempo de reacción, minutos	% en peso, cloro	Vicat °C
5	45	58,9	89
	60	62,0	101
	75	64,9	119
	105	68,3	143
	120	69,2	148

10

Se efectuó la misma serie de ensayos, con 0,5% en peso de azobisisobutironitrilo como iniciador de la formación de radicales, en los cuales se llevó la temperatura de la suspensión a 70°C. Los resultados se muestran en la Ta-

15

Tabla 5.

	Tiempo de reacción, minutos	% en peso, cloro	Vicat °C
20	45	65,0	119
	60	66,8	138
	90	70,5	149

25 Ejemplo 4.

Como comparación, se efectuó una serie de ensayos en el tambor rotatorio, de acuerdo con la descripción del procedimiento que precede a los ejemplos, entendiéndose que el Varlan 6600, sin haber sido puesto en contacto previamente con una atmósfera de cloro a la temperatura ambiente o a

30

una temperatura ligeramente elevada, fue calentado direc-

1 tamente hasta 75°C en unos 10 minutos y que como iniciador
de formación de radicales, se añadió 0,5% en peso de azobi-
sisobutironitrilo, con relación al poli(cloruro de vinilo).
Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5 Tabla 6.

Tiempo de reacción, minutos	% en peso, cloro	Vicat °C.
60	62,0	92
90	62,8	99
180	64,5	104
300	66,2	100

15 Estos ensayos muestran que en el caso de la clora-
ción en fase gaseosa con un iniciador de radicales sin un
periodo de estabilización previo, se obtienen productos clo-
rados cuya temperatura Vicat es claramente inferior que la
de los productos clorados preparados de acuerdo con un pro-
cedimiento en fase de gel o que la de los productos clora-
dos de acuerdo con el presente procedimiento, que tienen un
20 contenido de cloro correspondiente.

Ejemplo 5.

25 Se cloró el Varlan 6600 a diferentes temperaturas
de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1. Los resulta-
dos se dan en la Tabla 7.

30



1 Tabla 7

	Temperatura de reacción 125°C		Temperatura de reacción 100°C		Temperatura de reacción 75°C	
5	Tiempo de reacción, minutos	% en peso cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en peso cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en pe- so, clo- ro
	0	56,8	0	56,8	0	56,8
	60	57,1	60	57,1	60	57,1
	80	61,8	80	60,9	80	58,3
10	90	63,7	90	62,0	90	58,8
	100	65,1	100	62,6	100	59,8
	120	66,8	120	64,5	120	60,4
	150	68,4	150	66,0	150	61,8
	180	68,7	180	66,4	180	62,8
15	240	69,7	240	67,4	240	63,8
	300	70,2	300	68,2	300	65,0

Ejemplo 6.

20 Se comprobó en varios ensayos la influencia de la
concentración de cloro sobre la velocidad de cloración. De
una manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1, se efectuó
la cloración con un flujo de cloro, bajo la presión atmosfé-
rica y a una temperatura de aproximadamente 22°C, que ascen-
día a $44,25 \times 10^{-5}$ kg de cloro por segundo y por kg de poli-
25 (cloruro de vinilo) introducido en el reactor. Para obtener
diferentes concentraciones de cloro, este flujo de cloro
constante se mezcló con un flujo de nitrógeno. El flujo de
nitrógeno se eligió de tal modo que se obtuvo una concentra-
ción de cloro de 66% en volumen de cloro y, respectivamente,
30 una concentración de cloro de 34% en volumen de cloro. Los

1 resultados de estos ensayos a la presión atmosférica, en los que la cloración se realizó a 125°C, se dan en la Tabla 8.

Tabla 8.

5

$C_{Cl_2} = 100\%$ en volumen de Cl_2		$C_{Cl_2} = 66\%$ en volumen de Cl_2		$C_{Cl_2} = 34\%$ en volumen de Cl_2	
Tiempo de reacción, minutos	% en peso de cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en peso de cloro	Tiempo de reacción, minutos	% en peso de cloro
0	56,8	0	56,8	0	56,8
60	57,1	60	57,1	60	57,1
80	61,8	80	60,5	80	59,6
90	63,7	90	61,4	90	60,0
100	65,1	100	63,0	100	60,9
120	66,8	120	64,6	120	62,5

10

20 Aunque la cantidad absoluta de cloro que se hizo pasar fue idéntica en todos los casos, parece que la dilución con un gas inerte provoca que la cloración transcurra más lentamente. Puede calcularse que: $\log K_{125^\circ C} = n \log C_{Cl_2} + C$; n parece ser igual en este caso a 0,74.

Ejemplo 7

25 El tiempo mínimo durante el cual ha de estar en contacto el polímero con el cloro en la primera etapa, puede ser determinado fácilmente sobre la base de unos pocos experimentos.

30 En el caso del Varlan 6600, este tiempo se determinó para una estabilización bajo presión atmosférica a 25°C. A este fin, se puso en contacto Varlan 6600 a 25°C, de acuer

do con el procedimiento descrito anteriormente, con cloro bajo la presión atmosférica en un tambor rotatorio y, después de períodos de tiempo que variaban entre 0 minutos y 120 minutos, se calentó hasta 130°C y se cloró a esta temperatura durante 2 horas. Los 0 minutos del primer ensayo significan que en el momento en que se empezó a pasar el cloro, se inició también el calentamiento a 130°C. Los resultados se mencionan en la Tabla 9.

Tabla 9

Periodo de estabilización a 25°C (minutos)	Tiempo de reacción a 130°C (minutos)	Aspecto del producto final.	% en peso de cloro
0	120	oscuro a	
15	120	menos oscuro	
30	120	alteración del color	
45	120	polvo blanco y fino	69,7
60	120	polvo blanco y fino	69,6
120	120	polvo blanco y fino	69,7

La tabla muestra que en el caso del Varlan 6600, en las condiciones de reacción que aquí se describen, es suficiente un periodo de 45 minutos durante la primera etapa.

25

30

1

REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la cloración de polímeros pulverulentos de cloruro de vinilo, con cloro gaseoso, que comprende poner en contacto el polímero de cloruro de vinilo en polvo, en una primera etapa, a una temperatura comprendida entre -20°C y 50°C, con una atmósfera de cloro y, subsiguientemente, en una segunda etapa, aumentar la temperatura hasta 70°C por lo menos, pero por debajo de la temperatura de aglomeración del polímero de cloruro de vinilo, con lo que tiene lugar la formación de radicales térmica y tiene lugar la cloración hasta el contenido de cloro requerido; en el que el tiempo de dicho primer contacto del polímero con la atmósfera de cloro, es suficientemente prolongado para que no tenga lugar ninguna degradación térmica acompañada por alteración del color, en dicha segunda etapa, realizándose dicha primera y segunda etapas en ausencia de iniciadores formadores de radicales y de radiación iniciadora de la formación de radicales.

20

25

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el polímero se pone en contacto con el cloro en dicha primera etapa, durante 30 minutos por lo menos.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-

1 cación 2ª, en el que el tiempo de dicho contacto es de 45 minutos por lo menos.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el polímero se
5 pone en contacto con el cloro en dicha primera etapa, a una temperatura de 0°C por lo menos.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que dicha primera etapa se realiza a una temperatura no superior a los 35°C.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que dicha primera etapa se inicia a una temperatura comprendida entre 20 y 25°C.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
15 de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que la cloración en dicha segunda etapa se realiza a una temperatura de 100°C por lo menos.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que la cloración en
20 dicha segunda etapa se realiza a temperaturas no superiores a los 140°C.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 8ª, en el que la cloración en dicha segunda etapa se
realiza a una temperatura comprendida en el margen de 110 a
25 130°C.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que dichas primera y/o segunda etapa(s) se efectúa (n) a una presión de 0,8 kg/cm² por lo menos.

30 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera

1 de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que dicha primera
etapa se efectúa a una presión de cloro no superior a los
8 kg/cm².

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que, en dicha segun
da etapa, la cloración se realiza a una presión no superior
a los 10 kg/cm².

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que se utiliza una
atmósfera que contiene cloro para llevar a efecto la clora
ción, que contiene de 30 a 100% en volumen de cloro.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que dicho polímero
de cloruro de vinilo tiene un índice K de 45 a 80.

15 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi
cación 14ª, en el que dicho polímero de cloruro de vinilo es
un homopolímero.

20 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi
cación 14ª o reivindicación 15ª, en el que se utiliza un po
límero de cloruro de vinilo obtenido por polimerización en
suspensión.

25 17ª.- Un procedimiento para la cloración de políme
ros pulverulentos de cloruro de vinilo.

25

30

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. MAY 1976

P. A.

10

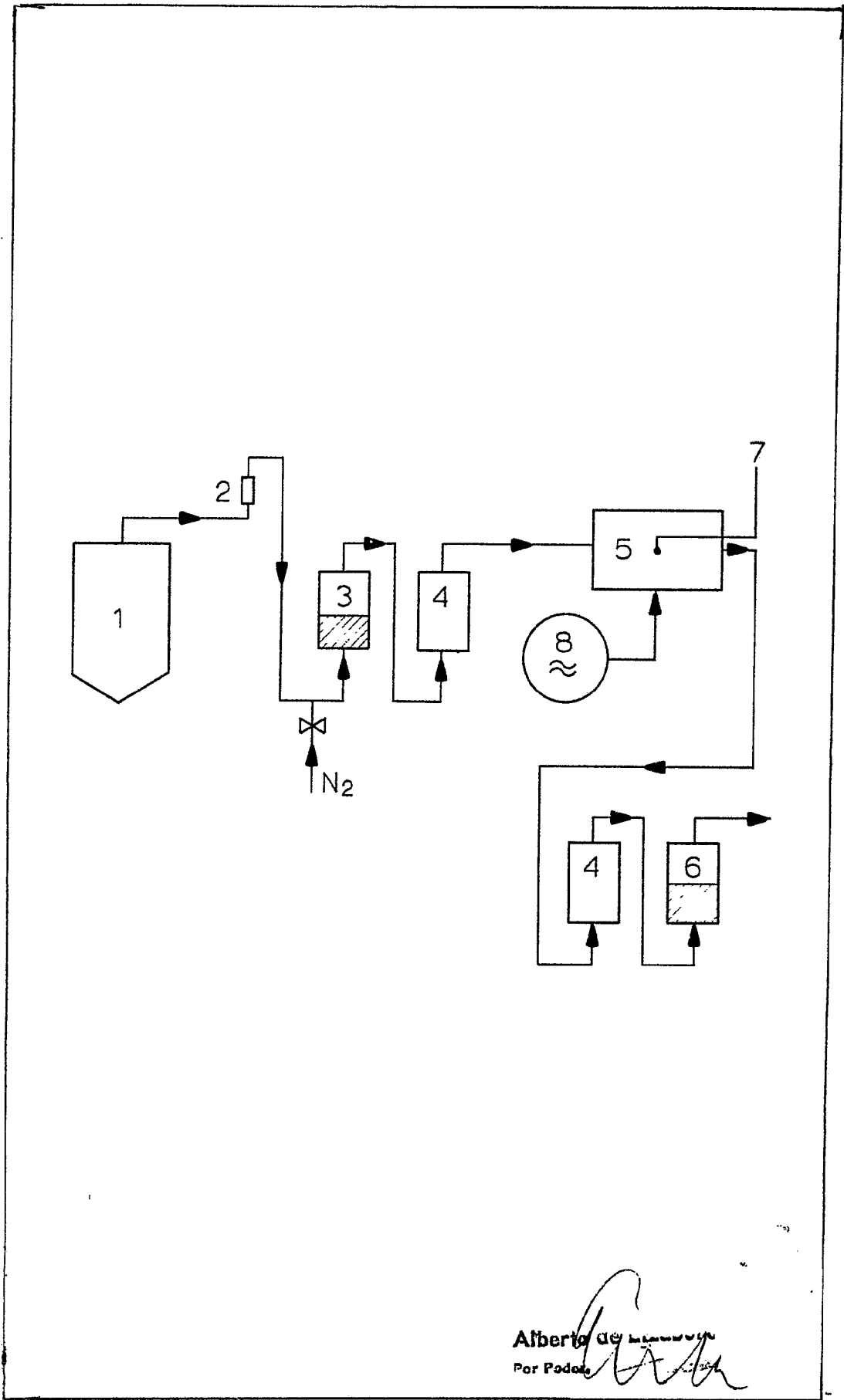
Alberto de Eizaguirre
Por Poder

15

20

25

30



Alberto de ...
Por Poder ...