

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	21	448211	10	A1
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			25. MAY 1976		

PATENTE DE INVENCION

40	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	75/16579		26-5-75		Francia

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

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE CLORURO DE VINILO"	

71	SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas, Bélgica	

72	INVENTOR (ES)
Stéphane Noël	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa, que conduce a polímeros que presentan una estabilidad térmica inicial mejorada. La invención se refiere más particularmente a un procedimiento en que la polimerización se efectúa en presencia de peroxidicarbonatos de dialcohilos utilizados como iniciadores.

Los peroxidicarbonatos de dialcohilos son iniciadores conocidos como particularmente activos. Por consiguiente presentan la ventaja de mejorar la productividad de las instalaciones de polimerización. Desgraciadamente, los polímeros a que conducen dan productos configurados, tales como tubos, materiales de envasado y frascos, cuya estabilidad térmica inicial deja que desear.

La estabilidad térmica inicial es la aptitud del polímero para resistir la degradación provocada por la elevación de temperatura a la que es necesario someterle para incorporarle diversos aditivos y emplearle. Una mala estabilidad térmica inicial se acusa por una alteración de la coloración inicial, tanto más importante cuanto menor es la estabilidad.

Se ha propuesto ya mejorar esta estabilidad por un tratamiento posterior a la polimerización, que consiste en poner los polímeros en contacto con una solución acuosa alcalina que contiene, de preferencia, un antioxidante fenólico (Patente canadiense 865.802 del 9 de Febrero de 1970, a nombre de ESSO RESEARCH and ENGINEERING). Los polímeros de cloruro de vinilo que han sufrido un tratamiento tal, tienen una estabilidad térmica ligeramente mejorada para ciertas formulaciones muy particulares, tales como las que con-

5 tienen estaño. No obstante, para muchas formulaciones, la estabilidad térmica inicial es por lo general menos buena que la de los polímeros que no han sufrido el tratamiento. Por consiguiente, este tratamiento es de una eficacia y de una aplicación muy limitadas.

10 La firma Solicitante ha encontrado actualmente un tratamiento notablemente eficaz para mejorar la estabilidad térmica inicial de polímeros de cloruro de vinilo polimerizados en suspensión con la intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholes. Este tratamiento es de aplicación prácticamente general cualquiera que sea la formulación utilizada para emplear el polímero.

15 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo en el que se polimeriza el cloruro de vinilo en suspensión acuosa con intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholes, en el que se trata el polímero con un hidróxido y en el que el tratamiento del polímero se efectúa con un hidróxido monobásico al final de la polimerización, antes de que sea eliminado el cloruro de vinilo no convertido.

20 La firma Solicitante ha descubierto, en efecto, que para mejorar de manera significativa la estabilidad térmica inicial de los polímeros en cuestión, es imperioso que el tratamiento por el hidróxido se efectúe al final de la polimerización, cuando se ha alcanzado el grado de conversión deseado.

25 En general, se detiene la polimerización después de ser convertido de 90 a 95% aproximadamente del cloruro de vinilo presente en el reactor. Por tanto queda en este momento de 5 a 10% de cloruro de vinilo sin convertir. Ha-

bitualmente, una parte muy sustancial de este cloruro de vinilo sin convertir es eliminada de la suspensión acuosa por una volatilización realizada por medio de una disminución de la presión. Se designa esta operación con el nombre de desgasificación. Al término de la desgasificación, el medio no contiene más que del orden de 10 g de cloruro de vinilo no convertido por 1 kg de polímero. La mayoría de este cloruro de vinilo residual se encuentra ocluido en el interior de partículas de polímero. La firma Solicitante ha encontrado que el hecho de emplear el hidróxido antes del término de la desgasificación mejora grandemente la eficacia del tratamiento. De preferencia, el tratamiento se efectúa cuando la suspensión acuosa contiene todavía por lo menos 25 g de cloruro de vinilo sin convertir por 1 kg de polímero. Los mejores resultados se obtienen cuando este contenido es por lo menos de 50 g de cloruro de vinilo por 1 kg.

El tratamiento según la invención puede ser realizado muy simplemente por la adición del hidróxido directamente a la suspensión acuosa mientras se encuentra todavía en el reactor de polimerización.

La cantidad de hidróxido a introducir en la suspensión acuosa no es crítica. La introducción de pequeñas cantidades de hidróxido permite ya mejorar la estabilidad térmica inicial del polímero. No obstante se prefiere utilizar una cantidad de hidróxido suficiente para llevar el pH de la suspensión acuosa a un valor por lo menos igual a 7. Igualmente se prefiere no sobrepasar durante el curso del tratamiento un pH de 12 para evitar todo riesgo de degradación del polímero, por ejemplo por deshidrocloración. De preferencia, se utiliza una cantidad de hidróxido alcalino

suficiente para llevar el pH de la suspensión acuosa a un valor comprendido entre 9 y 10,5.

5 La naturaleza del hidróxido monobásico utilizado no es crítica. Puede ser escogido entre los hidróxidos de metales alcalinos tales como los hidróxidos de sodio, de potasio y de litio y el hidróxido de amonio. Los hidróxidos hidrosolubles de los metales alcalino térreos no convienen, sin embargo, para el procedimiento según la invención.

10 Un hidróxido alcalino, muy particularmente preferido es el hidróxido de amonio. Debido al hecho de su elevada volatilidad, este hidróxido no se encuentra en el polímero final. Su empleo asegura la obtención de polímeros que presentan un conjunto de propiedades altamente deseables, poniendo de manifiesto no solamente una estabilidad térmica inicial excelente, sino igualmente una elevada
15 transparencia y buenas propiedades eléctricas.

El modo de introducción del hidróxido no es crítico en absoluto. Por ejemplo, puede ser introducido en la suspensión acuosa de una vez, por porciones o de modo continuo. El hidróxido, por otra parte, puede ser introducido
20 en forma sólida o en solución en un líquido inerte en las condiciones de la polimerización. Igualmente se puede introducir amoniaco. De preferencia, se introduce el hidróxido en la suspensión acuosa en forma de una solución, y más particularmente, de una solución acuosa. La concentración
25 de la solución acuosa de hidróxido puede ser cualquiera. Sin embargo, se utilizan generalmente por razones prácticas soluciones decinormales a decanormales, y de preferencia, normales a pentanormales.

30 Según un modo de realización particularmente pre-

ferido de la presente invención, se trata, por tanto, la sus-
pensión acuosa de polímero antes de la desgasificación to-
tal, con hidróxido de amonio en cantidad suficiente para
llevar el pH a un valor comprendido entre 9 y 10,5. En las
5 condiciones usuales de polimerización del cloruro de vinilo
en suspensión acuosa, se alcanza este objetivo utilizando
una cantidad de hidróxido de amonio que corresponde aproxi-
madamente a 0,05 a 1 parte de amoniaco por 100 partes de
cloruro de vinilo empleado al principio.

10 La duración del tratamiento según la invención
no es crítica. En la práctica, después de algunos minutos,
se obtienen ya resultados. Prolongando la duración del tra-
tamiento, se pueden mejorar estos resultados. No obstante,
con el fin de no prolongar inutilmente el ciclo completo
15 de producción del polímero, se mantiene generalmente el po-
límero en contacto con el hidróxido alcalino antes de la
desgasificación completa, durante 5 a 120 minutos aproxima-
damente, y, de preferencia, durante 5 a 20 minutos aproxi-
madamente.

20 La temperatura en el momento de comenzar el
tratamiento según la invención es habitualmente la de la
suspensión acuosa al final de la polimerización, puesto
que el tratamiento puede efectuarse después de alcanzar el
grado de conversión deseado. Sin embargo es indispensable
25 mantener la temperatura constante durante el curso del tra-
tamiento. Por consiguiente ésta puede ser bajada o subida
y, en general, se encuentra comprendida entre 20 y 140°C,
de preferencia, entre 20 y 80°C.

30 Por otra parte no es indispensable efectuar el
tratamiento con agitación. Sin embargo, con objeto de ase-

5 gurar una dispersión rápida y eficaz del hidróxido en el seno de la suspensión acuosa del polímero y, por consiguiente, acortar tanto como sea posible la duración del tratamiento, es ventajoso efectuarle con agitación. En la práctica, por tanto, se mantiene en funcionamiento durante el curso del tratamiento según la invención, el dispositivo de agitación utilizado en el transcurso de la polimerización cuando se efectúa el tratamiento en el reactor de polimerización.

10 Según una variante preferente del procedimiento según la invención, después del tratamiento por el hidróxido monobásico, el polímero se somete a un arrastre por un fluido inerte.

15 Un tratamiento semejante se describe en la Solicitud de Patente española nº 438.975 presentada el 30 de Junio de 1975 a nombre de la firma Solicitante. La firma Solicitante ha comprobado que, cuando se combina el tratamiento según la invención, con un arrastre por un fluido inerte, la estabilidad térmica inicial del polímero es
20 aumentada, todavía, de manera importante.

25 El arrastre por un líquido inerte se realiza habitualmente sobre la suspensión acuosa de polímero llevada a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de polimerización. De preferencia, este arrastre se realiza a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero. Cuando se le combina con el tratamiento según la invención, se efectúa de preferencia, antes del arrastre, una desgasificación de la suspensión acuosa de modo que se elimine la mayor parte
30 del cloruro de vinilo que se encuentra en la suspensión

acuosa al final del tratamiento por el hidróxido. El arrastre tiene por efecto principal eliminar los último indicios del cloruro de vinilo ocluidos en las partículas de polímero.

5 Tal como el tratamiento por el hidróxido, el arrastre puede ser realizado en el reactor de polimerización. También se puede utilizar otro recinto, especialmente ideado, provisto preferentemente de medios de agitación. El polímero es transferido en forma de suspensión acuosa, por ejemplo después de una desgasificación efectuada en el reactor. Igualmente se puede modificar antes del arrastre, la concentración de polímero de la suspensión acuosa. Sin embargo, se prefiere realizar el tratamiento según la invención en el reactor de polimerización, y después hacer pasar la suspensión acuosa de polímero a un recinto especial donde se efectúa eventualmente una desgasificación y el arrastre por un fluido inerte.

10 Por fluido inerte, se quiere designar los gases inertes tales como el nitrógeno y el óxido de carbono e incluso vapores de líquidos inertes y volátiles a la temperatura del arrastre, tales como, por ejemplo, el pentano, hexano, cloroformo, tetracloruro de carbono y agua. Es particularmente ventajoso utilizar el vapor de agua como fluido inerte de arrastre. Se puede generar in situ por lo menos una parte del vapor de agua que sirve como fluido de arrastre poniendo en ebullición la suspensión acuosa.

25 Sin embargo, se prefiere introducir vapor de agua de preferencia sobrecalentado, en la suspensión acuosa.

30 La temperatura a la que se lleva a cabo el arrastre por un fluido inerte puede ser del mismo orden que la

utilizada para el tratamiento por el hidróxido. No obstante es particularmente ventajoso, como se ha dicho anteriormente, efectuar el arrastre por un fluido inerte a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero. Para la determinación de la temperatura de transición vítrea, se utiliza ventajosamente el análisis térmico diferencial que proporciona una medida suficientemente precisa.

Por tanto se puede calentar la suspensión acuosa que procede del tratamiento por el hidróxido con el fin de llevarla a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero antes de someterla al arrastre por un fluido. Este calentamiento de la suspensión acuosa puede efectuarse por cualquier medio apropiado, tal como por ejemplo, por circulación de un fluido caliente en la doble envoltura del recinto en el que se mantiene la suspensión acuosa y/o por insuflación directa de un fluido inerte caliente, tal como el aire, el nitrógeno o el vapor de agua. Sin embargo se prefiere inyectar vapor de agua. El empleo de vapor de agua permite, en efecto, alcanzar la temperatura deseada y en periodos de tiempo extremadamente cortos.

El límite superior de la temperatura a la que puede ser realizado el arrastre por un fluido inerte está impuesto por la temperatura de degradación del polímero al que se puede añadir eventualmente un estabilizador térmico usual.

No obstante conviene observar que el calentamiento a temperaturas elevadas, en especial superiores a 100°C, representa un gasto energético inútil. Además, la disper-

sión acuosa tratada a temperatura elevada deberá ser enfriada a continuación, antes de poder ser sometida a filtración, lo que aumenta la duración del enfriamiento y/o el volumen de fluido refrigerante necesario.

5 Por estas razones, es preferible mantener la suspensión acuosa a una temperatura que no pase de 140°C, y de preferencia 120°C, en el curso del arrastre por el fluido inerte.

10 La temperatura del fluido inerte utilizado para el arrastre del monómero residual y eventualmente para el calentamiento previo de la suspensión acuosa, puede ser cualquiera. Es evidente que la duración total del tratamiento de las suspensiones acuosas será tanto más corto cuanto más elevada sea la temperatura del fluido utilizado para el calentamiento.

15 La duración del arrastre no constituye en absoluto un parámetro crítico.

20 En consecuencia, puede ser determinada fácilmente por vía experimental en cada caso particular. A título indicativo, bastan en general de algunos minutos a 2 horas aproximadamente, y más particularmente, de 5 a 45 minutos, para reducir el contenido de cloruro de vinilo residual a algunas decenas de partes por millón expresados en peso con respecto al polímero. Estas suspensiones proporcionan, después de filtrar y secar en las condiciones usuales, polímeros de cloruro de vinilo que contienen en los mejores casos, menos de dos partes por millón en peso, de monómero residual.

25 Finalmente puede ser ventajoso completar el arrastre por un fluido provocando, mediante un descenso de la

30

presión, la ebullición de la suspensión acuosa.

Las condiciones de polimerización de los polímeros tratados según la invención son las condiciones clásicas utilizadas en la polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa con intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholes.

Por polimerización del cloruro de vinilo, se entiende la homopolimerización y la copolimerización de cloruro de vinilo con comonomeros. De preferencia, el contenido del polímero en cloruro de vinilo es superior a 50%, y más particularmente, de 80% molar. Los comonomeros pueden ser escogidos entre los monómeros copolimerizables con el cloruro de vinilo tales como el acetato de vinilo, el propileno y el etileno.

Se efectúa la polimerización del cloruro de vinilo en presencia de los ingredientes usuales de la polimerización en suspensión acuosa, a saber, agentes de suspensión así como, llegado el caso, de aditivos diversos añadidos en un estado cualquiera de la polimerización, tales como estabilizadores (por ejemplo el aceite de soja epoxidado), plastificantes (por ejemplo los ftalatos de dialcohol), colorantes y pigmentos diversos, agentes reforzantes (por ejemplo las resinas de metacrilonitrilo-butadieno-estireno), agentes que faciliten el empleo (por ejemplo el ácido esteárico o los alcoholes grasos) o incluso agentes antioxidantes tales como los tioéteres, los fosfitos orgánicos o los compuestos fenólicos. A título de ejemplo de compuestos semejantes, se pueden citar el fenol, el bisfenol A, la hidroquinona, la p-terc-butilcatequina, el p-terc-butilcrésol, el tris(2-metil,4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, el n-oc

5 ficación o de empleo de excipientes. Por esta razón, se prefiere utilizar peroxidicarbonatos de dialcoholes cuyas cadenas alcohólicas no contengan más de 9 átomos de carbono, y de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono. Un peroxidicarbonato particularmente preferido es el peroxidicarbonato de dietilo.

10 Además, es cuando se aplica el procedimiento según la invención a la polimerización de cloruro de vinilo en presencia de peroxidicarbonatos de dialcoholes cuyos radicales alcohólicos tienen de 1 a 9 átomos de carbono, y, de preferencia, de 1 a 4 átomos de carbono, cuando la mejora de la estabilidad térmica de los polímeros de cloruro de vinilo es más acusada.

15 Los polímeros de cloruro de vinilo tratados según la presente invención pueden ser utilizados en todas las aplicaciones clásicas de estos polímeros. Conviene en particular para ser empleados en formulaciones críticas desde el punto de vista de la estabilidad térmica inicial y en condiciones de empleo rigurosas. Los que han sido sometidos además, al arrastre por un fluido, y que no contienen prácticamente cloruro de vinilo residual, convienen especialmente bien a la fabricación de embalajes para alimentos.

20 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla no obstante. Estos ejemplos se refieren a la polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa en presencia de peroxidicarbonato de dietilo utilizado como iniciador.

25 La estabilidad térmica a corto término (coloración inicial) de los polímeros se evalúa en un látex coagulado, obtenido amasando a 180°C durante dos minutos aproxi-

30

madamente, tres composiciones que figuran a continuación (amasadora de cilindros).

<u>Composición en peso</u>		A	B	C
5	Resina seca	100	100	100
	Ftalato de dioctilo	40	30	-
	Sulfato tribásico de plomo	2	-	-
	Estearato de plomo	-	-	0,5
	Estabilizador de bario-cadmio	-	1	-
10	Carbonato básico de plomo	-	-	1,03
	Carbonato de calcio	-	-	0,6
	Cera de polietileno	0,5	-	0,2
	Acido esteárico	0,5	0,5	-

15 Ejemplo 1

En un autoclave de una capacidad de 3 litros, equipado con agitador y una doble envoltura, se introduce a temperatura ambiente y con agitación (200 revoluciones por minuto) 1500 g de agua desmineralizada, 1,2 g de poli-
 20 (alcohol vinílico) y 0,35 g de peroxidicarbonato de dietilo. Se cierra el autoclave, se detiene la agitación y se hace un vacío parcial en el autoclave (100 mm de Hg), sometiéndole después a un lavado con nitrógeno (600 mm de Hg a) antes de volver a someterle al mismo vacío parcial.
 25 Entonces se introducen 1000 g de cloruro de vinilo. Se vuelve a poner en marcha la agitación (500 revoluciones por minuto) y se calienta el medio a 60°C. Este instante, en que comienza la polimerización, se considera como el comienzo del ciclo completo de polimerización.

30 Después de 3 horas, se introducen 300 g de agua desmineralizada y se prosigue la polimerización hasta que

la caída de presión en el autoclave alcanza 3 kg/cm^2 . En este momento, se introducen en el reactor 172 cm^3 de una solución decinormal de hidróxido de amonio y se mantiene la agitación durante 10 minutos.

5 Después de este periodo de tiempo, se desgasa la suspensión acuosa haciendo descender la presión hasta 500 mm de Hg absolutos, se filtra con succión el polímero y se seca en las condiciones habituales (65°C durante dos horas).

10 La estabilidad térmica inicial del poli(cloruro de vinilo) así obtenido en las formulaciones A, B y C, figura en la Tabla que se acompaña. Su temperatura de transición vítrea, determinada por análisis térmico diferencial, se eleva a 80°C .

15 Ejemplo 2 (de referencia)

Este ejemplo se refiere a la polimerización de cloruro de vinilo en condiciones semejantes a las del ejemplo 1. Sin embargo, después que la caída de presión en el reactor alcanza 3 kg/cm^2 , se desgasa la suspensión acuosa, se filtra con succión y se seca el polímero a 65°C durante dos horas.

20 La estabilidad térmica inicial del poli(cloruro de vinilo) así obtenido en las formulaciones A, B y C, figura en la Tabla que se acompaña.

25 Ejemplo 3

Las condiciones de polimerización y de tratamiento de la suspensión acuosa con el hidróxido de amonio son semejantes a las del ejemplo 1. No obstante, después de desgasar, se hace pasar la suspensión acuosa desgasada a

30

un recipiente de 7,5 litros equipado con un tubo de llegada de vapor que se sumerge en el recipiente mantenido a la presión atmosférica. Se toma una muestra de la suspensión acuosa con el fin de determinar su contenido en cloruro de vinilo: éste se eleva a 12.000 mg de cloruro de vinilo por kg de poli(cloruro de vinilo). Por el tubo sumergido se introduce en la suspensión acuosa vapor de agua sobrecalentado a 152°C. La suspensión acuosa que se encontraba inicialmente a 60°C aproximadamente, se calienta rápidamente por contacto con el vapor que se condensa. Cuando la suspensión acuosa alcanza la temperatura de 100°C (ebullición), el vapor de agua no se condensa prácticamente más y se elimina directamente arrastrando el cloruro de vinilo residual. Se corta la llegada de vapor sobrecalentado después de haber mantenido la suspensión acuosa durante 15 minutos a 100°C en arrastre con vapor de agua y se toma una segunda muestra de la suspensión acuosa antes de enfriado, filtrado con succión y secado del polímero.

Después del arrastre con vapor de agua, el contenido de la suspensión acuosa en cloruro de vinilo se eleva a 10 mg de cloruro de vinilo por kg de poli(cloruro de vinilo) y el polímero seco contiene menos de 1 mg de cloruro de vinilo por kg de polímero seco.

La estabilidad térmica inicial del poli(cloruro de vinilo) en las formulaciones A, B y C se indica en la tabla que se acompaña.

Ejemplo 4 (de referencia)

Este ejemplo es semejante al ejemplo 1, salvo que el tratamiento por el hidróxido de amonio se efectúa después

del desgasado de la suspensión acuosa.

La estabilidad térmica inicial del poli(cloruro de vinilo) en las formulaciones A, B y C, se indica en la Tabla que se acompaña.

5

Ejemplo 5 (de referencia)

Este ejemplo se refiere a la polimerización del cloruro de vinilo en las condiciones del ejemplo 2 en el que se somete, sin embargo, la suspensión acuosa desgasada a un arrastre con vapor de agua en las condiciones descritas en el ejemplo 3.

10

La estabilidad térmica inicial del poli(cloruro de vinilo) figura en la Tabla que se acompaña.

15

La comparación del ejemplo 1 con los ejemplos 2 y 4 muestra que el tratamiento alcalino de la suspensión acuosa antes de desgasar mejora sensiblemente la coloración inicial de las resinas de poli(cloruro de vinilo) (ejemplo 2), y ésto, en una proporción netamente superior al procedimiento de la técnica anterior (ejemplo 4).

20

El ejemplo 3 muestra que la estabilidad térmica inicial puede ser mejorada todavía sometiendo la suspensión acuosa tratada según la invención a un arrastre por un fluido inerte.

25

Finalmente, el ejemplo 5, de referencia, se proporciona para mostrar que la mejora de la estabilidad térmica inicial resultante del tratamiento alcalino según la invención, asociado a un arrastre por un fluido inerte (ejemplo 3), es superior a lo que se habría podido pensar anticipadamente (ejemplo 1 y 5).

30

El tratamiento alcalino de la suspensión acuosa

antes del desgasado constituye, por tanto, un medio particularmente eficaz y simple de mejorar la coloración inicial de los polímeros de cloruro de vinilo.

Además, cuando se asocia a este tratamiento alcalino según la invención un arrastre del monómero residual por un fluido inerte, se obtienen polímeros de cloruro de vinilo que presentan una coloración inicial todavía mejorada y que están prácticamente exentos de monómero residual,

Ejemplo 6

Este ejemplo es semejante al ejemplo 1, salvo que se hace preceder a la introducción de la solución de hidróxido de amonio la inyección de 0,5 g de tris(2-metil, 4-hidroxi, 5-terc-butilfenil)butano disuelto en 0,5 g de diclorometano.

La estabilidad térmica inicial del policloruro de vinilo así obtenido en las formulaciones A, B y C, se indica en la Tabla que figura a continuación.

TABLA

Nº del ejemplo	Estabilidad térmica inicial de los látices amasados		
	A	B	C
1	blanco	muy ligeramente rosa	beige
2 (ref.)	rosa + algunos puntos rojos	rosa oscuro + <u>numerosos</u> puntos rojos	pardo
3	blanca	incolore	beige claro
4 (ref.)	rojizo + puntos rojos	rosa oscuro	pardo
5 (ref.)	rosa	rosado	beige oscuro
6	blanco	muy ligeramente rosa	beige claro

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 las que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo en el que se polimeriza el cloruro de vinilo en suspensión acuosa con intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholes y en el que se trata el polímero con un hidróxido, caracterizado porque se trata el polímero con un hidróxido monobásico al final de la polimerización y antes de que el cloruro de vinilo sin convertir sea eliminado.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza una cantidad de hidróxido monobásico tal que el pH de la suspensión acuosa es por lo menos igual a 7.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza una cantidad de hidróxido monobásico tal que el pH de la suspensión acuosa no sobrepasa de 12.

25 4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utiliza una cantidad de hidróxido monobásico tal que el pH de la suspensión acuosa está comprendido entre 9 y 10,5.

30 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidroxido monobásico se escoge

entre los hidróxido de amonio, de litio, de potasio y de sodio.

5 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el hidróxido monobásico es el hidróxido de amonio.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidróxido monobásico se emplea en forma de una solución acuosa.

10 8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque se trata la suspensión acuosa que contiene todavía por lo menos 10 g de cloruro de vinilo por 1 kg de polímero.

15 9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la duración del tratamiento de la suspensión acuosa por el hidróxido monobásico está comprendida entre 5 minutos y 120 minutos.

20 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque se incorpora un agente antioxidante a la suspensión acuosa.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente antioxidante se incorpora al final de la polimerización y antes de que el cloruro de vinilo sin convertir sea eliminado.

25 12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la incorporación del agente antioxidante precede al tratamiento del polímero con un hidróxido monobásico.

30 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el agente antioxidante es un

compuesto fenólico.

5 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se somete la suspensión acuosa tratada por el hidróxido monobásico a un arrastre por un fluido inerte.

15ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque el fluido inerte es el vapor de agua.

10 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque se desgasifica la suspensión acuosa tratada antes de someterla al arrastre.

15 17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado porque se calienta la suspensión acuosa tratada a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero y porque se la mantiene a una temperatura por lo menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero en el curso del arrastre por un fluido inerte.

20 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se trata el polímero con hidróxido de amonio en una cantidad tal que el pH de la suspensión está comprendido entre 9 y 10,5 mientras la suspensión acuosa contiene todavía por lo menos 25 g de cloruro de vinilo por 1 kg de polímero.

25 19ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado porque se aplica a suspensiones acuosas de polímeros de cloruro de vinilo polimerizados con intervención de peroxidicarbonatos de dialcoholes cuyas cadenas alcohólicas contienen de 1 a 9 átomos de carbono.

30

20ª.- Un procedimiento según la reivindicación 19ª, caracterizado porque las cadenas alcoholos contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

21ª.- Un procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo.

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

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAY 1976

P.A.

Alberto de Cid
For Poder.

5

10

15

20

25

30

CMA.