



ESPAÑA

457832

19 ES	11 21	NUMERO 457.832	10 A2
	22	FECHA DE PRESENTACION 15-Abril-1.977	

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	P 26 17 497.0	22-Abril-1.976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C 08 L	442,452

64 TITULO DE LA INVENCIÓN

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 442.452 POR: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PAR SU TRANSFORMACION, A BASE DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILO"

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 - República Federal Alemana -

72 INVENTOR (ES)

1) Rudolf Groh	4) Erich Zentner	han cedido sus derechos a la solicitante (Ley 25-7-57)
2) Gerwald Martl	1) a 4) de nacionalidad alemana,	
3) Dr. Robert Steffen		

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante

74 R.D. REPRESENTANTE

D. Pablo Agudo Obregón

20 JUN. 1976

UNE A-4 MOD 3107

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

POOR QUALITY

" PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 442.452 POR: " PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PARA SU TRANSFORMACION, A BASE DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILO".

Memoria descriptiva

El objeto de la patente nº 442.452 es 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, procedimiento en el que el polimerizado de cloruro de vinilo se resueve intensamente por vía mecánica y se caldea al mismo tiempo, eventualmente junto con aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, plastificantes, cargas, pigmentos y agentes modificantes, calentándose el material de la mezcla hasta una temperatura final de al menos 70°C, y agregándose agua antes de ser alcanzada la temperatura final.

Como otra mejora de este procedimiento, se ha comprobado que es especialmente conveniente que el agua sea agregada escalonada o continuamente.

Se consigue con ello una eliminación todavía más efectiva del contenido residual de CV procedente de polimerizados de CV, así como de otros monómeros residuales, contenidos en copolimerizados de CV o en copolimerizados por injertos.

De acuerdo con el invento se le agrega al material de

la mezcla agua de manera escalonada o continua. En la adición escalonada, el agua es alimentada en cantidades parciales al material de la mezcla, antes de alcanzar ésta la temperatura final. Convenientemente se lleva a cabo la adición escalonada en 2 a 10 cantidades parciales, con preferencia en 2 a 4 cantidades parciales aproximadamente igual de grandes, pudiendo la primera cantidad parcial ser incorporada ya antes de mezclar los materiales, mientras que las demás cantidades parciales se agregan en intervalos mientras se efectúa la mezcla. Especialmente ventajoso ha demostrado ser dividir el agua e agregar en dos a cuatro cantidades parciales aproximadamente igual de grandes, y añadir estas cantidades parciales mientras se efectúa la mezcla, a una temperatura de ésta de aproximadamente 70 a 80°C, incorporándose la primera cantidad parcial a aproximadamente 70 a 80°C (de la mezcla), mientras que las otras cantidades parciales se agregan cada una de ellas 10 a 30°C de temperatura más alta de la mezcla, a continuación de lo cual (después de la edición de toda el agua) se sigue mezclando hasta la temperatura final.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser puesto en práctica, por ejemplo, en mezcladores rápidos, cuyos útiles de mezcla alcanzan por lo general una velocidad periférica de más de 10 m/segundo, tales como son usuales y conocidos en la elaboración de plásticos. El recipiente que contiene la mezcla puede ser estacionario o móvil, por ejemplo, puede

rotar. Es conveniente cuidar durante el proceso de mezcla que tenga lugar una evacuación buena de los gases o vapores producidos.

50 El caldeo de los materiales durante la mezcla puede tener lugar mediante calefacción indirecta de la mezcla, por ejemplo, mediante agentes de calefacción líquidos, o por medio de energía eléctrica. Puede efectuarse también mediante calentamiento directo de la mezcla, por ejemplo, mediante la energía de agitación aportada por el útil mezclador, o bien por medio de inyección de gases o vapores inertes. También pueden mezclarse dos o más clases de caldeo. El procedimiento se pone en práctica ventajosamente en los conocidos y usuales mezcladores rápidos con evacuación de aire, o sea, mezcladores con un alto número de revoluciones de los útiles de mezcla, 55 calentándose la mezcla con preferencia por la energía de agitación aportada. 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.

60

65 Por debajo de unos 70°C de la 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 170°C puede en realidad proporcionar a veces todavía una 70 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 convenientemente hasta una temperatura final de más de 170°C, mientras es mezclado; preferentemente tiene lugar el
75 caldeo del material de la mezcla hasta una temperatura final de 90 hasta 160°C, en especial de 100 hasta 140°C. En mezcladores en los 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 los mezcladores rápidos usuales,
80 resulta el tiempo de mezcla forzosamente del número de revoluciones elegido para los útiles de mezcla y de la forma de éstos, así como de la temperatura final deseada. Así, por ejemplo, se alcanzan a una velocidad periférica elevada del útil de mezcla las temperaturas finales indicadas más rápidamente que en una velocidad periférica baja.

La cantidad de agua, con relación al polimerizado de CV, está limitada hacia arriba, por el hecho de no ser 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 de agua, disminuye fuertemente la efectividad de la expulsión del CV; la cantidad de agua agregada en total al material de la mezcla debe ascender por lo tanto preferentemente a 0,2 hasta 20 % en peso, en especial
90 a 1 hasta 10 % en peso, con relación al polimerizado de CV presente.

Por polimerizado de CV deben entenderse uno o va-
rios homopolimerizados, polimerizados por injertos o copoli-
merizados de cloruro de vinilo, con un contenido de cloruro
100 de vinilo 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 procedimientos de polimerización continuos o por cargas,
con o sin el empleo de un prepolimerizado de siembra. Puede
105 polimerizarse a estas partículas en emulsión o suspensión
acuosa, así como también 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 como, por ejemplo, diaril,
110 dialcilo-peróxidos, tales como el diacetil, acetilbenzoin, di-
lauroil, dibenzoin, bis-2,4-diclorobenzoin y bis-2-metil-
benzoinperóxido; dialcoholperóxidos como el di-terc.-butil-
peróxido; perésteres como el percarbonato terciario de pro-
pilo; peracetato terciario de butilo, peroctoato terciario
115 de butilo, perpivalato terciario de butilo; dicarbonatos
dialcoholperóxidicos como el dicarbonato diisopropílico,
el dietilhexílico, el dicitclohexílico y el dietilciclohexí-
lico; anhídridos mezclados de ácidos orgánicos, tal como el
acetilciclohexilsulfonilperóxido; azocompuestos conocidos
120 como catalizadores de la polimerización, tal como el nitró-
lo azoisobutírico, así como boroalcoholes, y además también

persulfatos, tales como el persulfato potásico, sódico o amónico; peróxido de hidrógeno, hidroperóxido terciario de butilo u otros peróxidos hidrosolubles, así como también
125 mezclas de diversos catalizadores pudiendo emplearse catalizadores peroxidicos 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, tiosulfatos, sulfoxilatos aldehydicos, por ejemplo, sulfoxilato formaldehídico. Eventualmente se puede llevar a cabo la polimerización en presencia de 0,05 a 10 ppm, con relación a metal por monómeros, de sales metálicas solubles, por ejemplo, de cobre, plata, hierro, 130 aluminio o cromo. La polimerización pueda tener lugar así mismo en presencia de 0,01 a 5 % en peso, con preferencia de 0,05 a 0,3 % en peso, con relación al monómero, de uno o varios coloides protectores, tales como, por ejemplo, polialcohol vinílico, que eventualmente contenga además hasta 140 40 % en moles de grupos acetilos, derivados de celulosa, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa hidrosolubles, así como gelatinas, y asimismo copolimerizados de ácido málico o sus emuláteras y estiroles.

Además se puede realizar la polimerización en presencia de 0,01 a 5 % en peso, con relación al monómero, de uno o varios emulgentes, pudiendo los emulgentes ser emple

dos también mezclados con coloides protectores como los citados más arriba. Como emulgentes se pueden utilizar aniónicos, anfóteros, catiónicos, así como no iónicos. Como emulgentes aniónicos son apropiados, por ejemplo, sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos grasos tales como el ácido láurico, el palmítico o el esteárico, de esteres alcohólicos ácidos del ácido fosfórico, tal como el ácido dietilhexilfosfórico, de ésteres sulfúricos ácidos de alcoholes grasos, de ácidos parafinsulfónicos, de ácidos alcohilarsulfónicos, tales como los ácidos dodecibenceno o dibutilnaftalinsulfónico, de ésteres dialcohólicos 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 reacción de perácidos, por ejemplo, del ácido peracético con ácidos grasos no saturados, tales como el ácido oléico o el ácido linólico, o con oxiacidos no saturados, tal como el ácido ricinólico. Como emulgentes anfóteros o cationectivos son apropiados, por ejemplo, alcohilbetainas, tal como la dodecilibetaina, así como sales alcohilpiridínicas, tal como el hidrocloruro laurilpiridínico, así como también sales alcohilamónicas, tal como el cloruro oxietildodecilamónico. Como emulgentes no iónicos son apropiados, por ejemplo, ésteres parciales de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, tales como el monoestearato de glicerina y el monoaurato, monooleato o

monopalmitato de sorbita; poliésteres oxietilénicos de alcoho-
les grasos o de hidroxí-compuestos aromáticos; poliésteres
oxietilénicos de ácidos grasos, así como productos de con-
175 densación a base de óxido de polipropileno y óxido de polie-
tileno.

Además de catalizadores, eventualmente coloides
protectores y/o emulgentes, puede la polimerización tener
lugar en presencia de sustancias tampón, por ejemplo, acetat-
180 tos alcalinos, bórax, fosfatos alcalinos, carbonatos alcali-
nos, amoniaco o sales amónicas de ácidos carboxílicos, así
como de reguladores de tamaño de moléculas, tales como,
por ejemplo, aldehidos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbó-
no, hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, di y
185 tricloroetileno, cloroformo, cloruro de metileno, mercapta-
nos y propano.

Para la copolimerización con cloruro de vinilo son
apropiados, por ejemplo, los monómeros siguientes: Olefinas,
tales como etileno o propileno; ésteres vinílicos de ácidos
190 carboxílicos de cadena recta o ramificados con 2 a 20, pre-
ferentemente 2 a 4 átomos de carbono, tales como acetato,
propionato, butirato, y 2-etilhexoato vinílicos, ésteres del
ácido vinilicotridecánico; halogenuros vinílicos como el fluo-
ruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el cloruro de vi-
195 nilo; éter vinílico, vinilpiridina; ácidos no saturados, ta-
les como el maléico, el fumarico, el acrílico, el metacríli-

co, y sus mono o diésteres con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; nitrilo acrílico, estireno.

200 Para la copolimerización por injertos pueden emplearse, por ejemplo, polimerizados elastómeros obtenidos mediante polimerización de uno o varios de los monómeros siguientes: Dienos, tales como el butadieno o el ciclopentadieno; olefinas, tales como el etileno o el propileno; estireno; ácidos no saturados, tales como el acrílico o metacrílico, 205 así como sus ésteres con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; nitrilo acrílico; compuestos vinílicos tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados con 2 a 20, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono; halogenuros vinílicos, tales como el cloruro de 210 vinilo o el cloruro de vinilidano.

Después de la polimerización se pueden agregar a los polimerizados, obtenidos en forma de dispersión acuosa o de polvos, otras sustancias destinadas a estabilizar y respectivamente mejorar sus propiedades de acabado.

215 Para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con el invento, se emplea el polimerizado de CV por lo general en forma de polvo bien seco. Al polimerizado de CV se les agregan eventualmente sustancias auxiliares para el acabado, tales como estabilizadores frente al calor o a 220 la luz, lubricantes, plastificantes, cargas, pigmentos, agentes modificantes, tales como agentes para mejorar la tenacidad

a la percusión, la calidad óptica, las propiedades antise-
táticas o antiempañantes, así como la incombustibilidad.

225 Como estabilizadores frente al calor o a la luz
son apropiados, por ejemplo, compuestos mono y dialcohólicos
de estaño con 1 a 10 átomos de carbono en el radical alcohí-
lo, en los que las restantes valencias del estaño están
ligadas, a través de átomos de oxígeno y/o de azufre, con
230 otros sustituyentes; ésteres aminocrotónicos, urea y deriva-
dos de la tiourea, tales como monofenilurea y difeniltiou-
rea; *o*-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
235 y neutras de ácidos inorgánicos, tales como el 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 ser empleados también mezclados entre sí,
así como con antioxidantes, tales como compuesto hidroxílico
240 sustituidos por alcoholo, por ejemplo, paracresol diciterciar-
butílico, hidroxinaftalina dibutílica, hidroxianisol terciar-
butílico, y asimismo ésteres organofosforosos, por ejemplo,
tris- (mono o di) nonilfenílicos. Para mejorar la solidez
a la luz, se pueden agregar a las mezclas sustancias absor-
245 bentes de la luz ultravioleta, tales como derivados de la
benzofenona o del benzotriazol, por ejemplo, 2-(2'-hidroxí-

5'-metilfenil)-benzotriazol ó 2-(2'-hidroxi-3'-terciarbutil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol.

250 Como plastificantes pueden emplearse, por ejemplo, uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos superiores y ácidos oxicarboxílicos, así como sus ésteres y sales, tales como el ácido esteárico, el montánico, monooleato de glicerina, bis-estearil o bis-palmitoil-etilendiamina, ésteres montánicos de estandiol ó 1,3-butandiol; alcoholes grasos con
255 más de 10 átomos de carbono, así como sus ésteres, poliolefinas de bajo peso molecular, parafinas duras, en cantidades de 0,1 a 6 % en peso, con relación a la mezcla total.

260 Como plastificantes se pueden emplear, por ejemplo, uno o varios ésteres de ácidos di y tricarboxílicos aromáticos o alifáticos, de ácidos alcohilsulfónicos superiores y del ácido fosfórico, tales como dibutil-di-2-etil-hexil, dicitclohexil, didecil, butilbencilftalato, di-n-hexil-acetal, dibutylsebacato, di-2-etilhexiladipato, acetiltributil, acetil-tri-2-etilhexiladipato; ésteres alcohilsulfónicos
265 del fenol o cresol; difenil-2-etilhexil- tricresil-fosfato; aceites de soja o de ricino epoxidados, y así como plastificantes poliméricos, por ejemplo, poliésteres adipínicos con dióles alifáticos, cuyos grupos hidroxil libres están eventualmente acilados, en cantidades de 1 a 50 % en peso, con relación a la mezcla total.
270

Como cargas se pueden emplear, por ejemplo, uno o

275 varios óxidos inorgánicos, carbonatos o silicatos, tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, carbonato cálcico, 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, el negro de humo, así como otros pigmentos colorantes inorgánicos y orgánicos, resistentes al calor.

280 Como agentes modificantes para mejorar la resistencia al choque se pueden emplear, por ejemplo, uno o varios polimerizados de dienos, tales como butadieno, ciclopentadieno, con ácidos acrílico y metacrílico, sus ésteres con alcoholes alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono, tales como butil-2-etilhexilacrilato o metilmetacrilato; sus amidas; 285 nitrilos como el nitrilo acrílico, así como con estireno y estirenos sustituidos, y asimismo polimerizados de olefinas, tales como etileno y propileno, eventualmente en mezcla 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 polietileno clorado.

290 A las mezclas se les pueden agregar asimismo aditivos 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.

300 Con respecto a la adición de otras sustancias que no han sido mencionadas aquí, consúltase la monografía de Helmut Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Bleichpolymerisate", editorial Springer, Berlin, Heidelberg, Nueva York, 1968, páginas 209 a 258 y 275 a 329.

305 El contenido residual de CV, así como el contenido residual de otros monómeros (comonómeros) de la mezcla tratada de acuerdo con el invento, depende del contenido de CV y respectivamente de comonómeros en la mezcla de partida; en mezclas de partida con un contenido de CV o de comonómeros ya en sí relativamente bajo, el contenido residual de monómeros de la mezcla tratada es correspondientemente menor que en una mezcla de partida con un contenido muy alto de CV o de comonómeros.

310 El procedimiento conforme al invento representa un método técnicamente sencillo, barato y especialmente efectivo, para eliminar monómeros residuales de polimerizados de CV. Los contenidos residuales de CV son sí conseguibles, así como de otros monómeros (comonómeros de CV), son del todo inesperadamente bajos, en comparación con el breve tiempo de mezcla (por lo general 1 a 10 minutos) y con las temperaturas relativamente bajas del material de la mezcla. Debido a la adición escalonada o continua del agua, se favorecen y aceleran en medida inesperadamente grande los procesos de difusión en
315
320

residuales. Asimismo se evita que el agua escape sin aprovechar lo que si puede ser el caso al agregarse todo el agua al material de la mezcla antes de efectuarse la mezcla, mientras se pone en marcha el mezclador; por el contrario, toda el agua empleada es aprovechada de manera en extremo efectiva.

Otra ventaja muy importante del procedimiento de acuerdo con el invento estriba en que durante casi todo el proceso de mezcla reina en el mezclador una atmósfera de vapor de agua, con lo que se excluye el peligro de explosión, dado por los monómeros fácilmente inflamables. La existencia de una atmósfera de vapor de agua en el mezclador hace por lo tanto innecesario el lavado con gas inerte, preciso de otro modo.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser puesto en práctica en industrias elaboradoras de polimerizados de CV, con los grupos mezcladores en caliente o frío allí frecuentemente existentes, sin un mayor gasto adicional por aparatos.

Por él se pueden por consiguiente preparar de manera barata, técnicamente sencilla y rápida, mezclas pulverulentas listas para su transformación, a base de polimerizados de CV, con un contenido de CV monómero reducido simplemente en comparación con el polimerizado de CV empleado, así como también de otros monómeros (comonómeros). Estas mezclas pueden en forma de polvos, o bien después de granuladas, ser

transformadas directamente en productos semiacabados o en
artículos de consumo, por ejemplo, mediante moldeo por inyec
ción, calandrado o extrusión, caracterizándose dichos produc
tos semiacabados y artículos por un contenido extremadamente
350 bajo de CV. Los productos semiacabados y artículos de consu
mo así obtenidos, tienen los mismos valores físicos y las mis
mas propiedades de uso que los obtenidos a base de mezclas no
tratadas de acuerdo con el invento. Debido al bajo contenido
355 de CV de las mezclas, se mejora su transformabilidad y se re
duce el peligro de que se produzcan faltas de homogeneidad
del material, tales como burbujitas o rechupos, en el pro
ducto acabado. Los ejemplos siguientes servirán para expli
car el invento con más detalle.

360 La mezcla se realiza en un mezclador rápido Henschel
dotado de calefacción y refrigeración. El mezclador con cale
facción tiene un contenido de 75 l, está equipado con un útil
mezclador muy revolucionado, y posee una camisa doble calefag
cionable. El mezclador de refrigeración tiene un contenido
365 de 150 l y una camisa doble a efectos de refrigeración por
agua. Contiene una paleta agitadora, que gira lentamente.

El contenido residual de CV, y eventualmente el con
tenido residual de otros monómeros de las mezclas enfriadas
de nuevo, se determina por vía de cromatografía de gases se
gún el método "head-space" ("Zeitschrift für analytische
370 Chemie", 255 (1971), páginas 345 a 350).

Ejemplo 1

En el mezclador rápido se cargan

375

50,0 partes de un copolimerizado de CV con 10 % de acetato de vinilo (como comonomero), con un contenido de 200 ppm de CV monómero y 1000 ppm de acetato de vinilo monómero, obtenido por el procedimiento de polimerización en suspensión,

380

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,

385

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

0,5 partes de una mezcla de alcoholes grasos con un largo de cadena de C_{16-18}

390

y se mezcla a un número de revoluciones del mecanismo agitador de 1500 R.p.m., hasta alcanzarse una temperatura final de 140°C. Al mismo tiempo se agregan al material de la mezcla en total 2 partes de agua; la adición se lleva a cabo de modo que una mitad (de la totalidad del agua) se agrega en el momento en que el material de la mezcla ha alcanzado los 80°C, y la otra mitad, cuando se encuentra a 105°C. Después de alcanzado la temperatura final, se enfría la mezcla a 40°C en la parte refrigeradora del mezclador. El contenido de monómeros residuales en la mezcla pulverulenta se determina

395

por vía de cromatografía de gases, y asciende a 0,4 ppm para el cloruro de vinilo, y a 30 ppm, para el acetato de vinilo.

Ejemplo 2

400

En el mezclador rápido se cargan los componentes de la mezcla del ejemplo 1, y se mezclan a un número de revoluciones del mecanismo agitador de 1500 r.p.m., hasta alcanzarse una temperatura final de 140°C. Al mismo tiempo se agregan al material de la mezcla un total 5 partes de agua;

405

la adición se efectúa de modo que 2,5 partes se agregan al encontrarse el material de la mezcla a 70°C, y las 2,5 partes restantes, cuando se halla a 100°C. Después de alcanzarse la temperatura final, se enfría la mezcla a 40°C en la parte refrigeradora del refrigerador. El contenido de monómeros residuales en la mezcla pulverulenta se determina por vía

410

de cromatografía de gases, y asciende a 0,2 ppm para el cloruro de vinilo, y a 20 ppm, para el acetato de vinilo.

415

En este ejemplo se midió durante el proceso de mezcla la inflamabilidad de la mezcla de gases existente en la cámara mezcladora del mezclador dotado de calefacción, empleando para ello el medidor de explosiones Ex-Meter T2 de la casa Auer, Berlin. La indicación del aparato ascendió a este particular hasta 35 unidades de la escala graduada, mientras que al agregarse todo el agua antes del proceso de mezcla y sin lavado con nitrógeno, la indicación ascendió a 65 unidades de la escala. La escala graduada de 0 a 100 del Ex-Meter T2

420

está dividida en tres zonas: 0 a 35 unidades de la escala (zona blanca), no existe peligro de explosión; 35 a 70 unidades de la escala (zona rosa), zona de peligro; 70 a 100 unidades de la escala (zona roja), peligro elevado de explosión.

Ejemplo 3

En el mezclador rápido se cargan los componentes del ejemplo 1, y se mezclan como en el ejemplo 1 (1500 r.p.m., temperatura final 140°C). Al mismo tiempo se agregan continuamente al material de la mezcla 5 partes de agua, ajustándose la alimentación del agua de tal modo, que de comienzo a 70°C de temperatura del material de la mezcla, y queda finalizada a 105°C de temperatura del material de la mezcla.

La determinación por vía de cromatografía de gases de los monómeros residuales da como resultados 0,2 ppm para el cloruro de vinilo, y 18 ppm para el acetato de vinilo.

REIVINDICACIONES

1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 442.452 por: "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, procedimiento en el que el polimerizado de cloruro de vinilo,

eventualmente junto con aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, plastificantes, cargas, pigmentos y agentes modificantes, se remueve intensamente por vía mecánica y se calienta al mismo tiempo, calentándose el material de la mezcla hasta una temperatura final de al menos 70°C, y agregándose agua antes de ser alcanzada la temperatura final, caracterizado por que el agua se agrega escalonada o continuamente.

2). Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de la mezcla se le agrega 1 a 10 % en peso de agua, con relación al polimerizado de cloruro de vinilo, y porque el material de la mezcla se calienta hasta una temperatura final de 140° C.

3). Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el agua se agrega en 2 a 4 cantidades parciales aproximadamente igual de grandes, siendo alimentada la primera cantidad parcial a aproximadamente 70 a 80° C de temperatura del material de la mezcla, mientras que las otras cantidades parciales se alimentan en cada caso después de una temperatura aproximadamente 10 a 30°C más alta del material de la mezcla, dentro de una gama de temperaturas comprendida entre aproximadamente 80 y 120°C.

4). Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el agua se agrega continuamente, de tal modo que la adición de comienzo a aproximadamente 70°C de temperatura del material de la mezcla, y queda fina-

lizada a aproximadamente 120°C de temperatura del material de la mezcla.

475 5). Perfeccionamientos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el calentamiento del material de la mezcla tiene lugar principal o totalmente a base de la energía aportada por el útil de mezcla.

480 6). " PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 442.452 POR: " PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS PULVERULENTAS LISTAS PARA SU TRANSFORMACION, A BASE DE POLIMERIZADOS DE CLORURO DE VINILO".

Esta memoria consta de 20 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 15 de Abril de 1.977

