

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

23 ENE 1978

**PATENTE DE INVENCION**

NUMERO	459.219
FECHA DE PRESENTACION	27- Mayo - 1977

10 A1

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 25 167.2	4-6-1976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L, CO8J y CO8K	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE POLICLORURO DE VINILO PULVERULENTO".

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

1) Inge König	3). Dr. Ulrich Schwenk	alemana, han cedido sus derechos a la solicitante (Ley alemana de 25-7-1957)
2) Dr. Ingolf Mielke	4). Horst Streitberger	
	1) a 4) de nacionalidad	

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

D. PABLO AGUDO OBREGON

" PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DE POLICLORURO DE VINILO PULVERULENTO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a un procedimiento para mejorar las propiedades de polimerizados pulverulentos de cloruro de vinilo, sometándose al polimerizado en presencia de un compuesto alifático orgánico con dos grupos OH y 2 a 24 átomos de carbono durante 10 a 360 minutos a un tratamiento térmico a 75 - 120°C.

En virtud de nuevas investigaciones sobre posibles efectos fisiológicos perjudiciales del cloruro de vinilo monómero que posiblemente se producen, es deseable obtener polimerizados de este monómero que presentan un contenido de cloruro de vinilo monómero considerablemente menor de lo que es usual hasta ahora.

En el caso de los conocidos procedimientos técnicos de obtención relativos al policloruro de vinilo, así como de sus copolimerizados y polimerizados por injertos con otros monómeros o polímeros, que contienen una parte predominante de cloruro de vinilo polimerizado, una vez concluida la polimerización y distensión de la mezcla de reacción se obtienen un producto que contiene hasta el 3 % de peso de cloruro de vinilo no transformado.

Mientras existen los productos de reacción como dispersión del polímero en agua a partir de la polimerización en emulsión o en suspensión, se puede reducir su contenido de monómero residual mediante tratamiento con vapor de agua o gases inertes calientes. A este respecto son conocidos diferentes procedimientos. En algunos procedimientos la dispersión acuosa se mezcla íntimamente con vapor de agua mediante conducción conjunta en un tubo o mediante pulverización de la dispersión en una atmósfera de vapor y al cabo de un tiempo de contacto más corto o más largo, eventualmente bajo calentamiento adicional a través de las paredes del recipiente, se separa nuevamente en fase gaseíforme, que contiene monómero y en dispersión acuosa de polímero con un contenido reducido de monómero. Se sabe además liberar de monómeros dispersiones acuosas de polímero en una columna por medio de vapor de agua en la contracorriente o tratar la dispersión con gas inerte en un evaporador tubular.

Se sabe además liberar dispersiones acuosas de polimerizados de cloruro de vinilo de monómeros residuales mediante evaporación de determinadas cantidades de agua durante 15 minutos por lo menos a 150 - 650 Torr. En otro procedimiento conocido o bien se calientan hasta temperaturas de 70 a 125°C suspensiones o latices de polimerizados de cloruro de vinilo o se ponen en contacto con un líquido

orgánico por lo menos a temperaturas de 25 a 125°C y se eli  
mina el monómero de las suspensiones.

Además se sabe eliminar monómeros residuales de la  
polimerización en emulsión o en suspensión mediante el trata  
50 miento con vapor de agua de los polimerizados húmedos de cló  
ruro de vinilo.

Todos estos procedimientos se refieren a mezclas  
de polimerizado y agua o bien como dispersiones acuosas, en  
las que la parte de agua es mayor que la parte de polimeriza  
55 do, o como productos húmedos, tal como se presentan después  
de la decantación de polimerizados acuosos en suspensión y  
que contienen gēneralmente un contenido de agua del 15 al  
35 % de peso.

Los procedimientos mencionados necesitan en parte  
60 un gasto considerable de aparatos. En el caso de los proce  
dimientos de breve duración (duración del tratamiento segun  
dos a unos pocos minutos) no se obtiene generalmente ningún  
efecto suficiente de eliminación de monómeros. Si se trata  
de una desgasificación de dispersiones acuosas, a causa del  
65 espumado pueden producirse dificultades, que requieren o bien  
un gasto adicional en aparatos o la adición de medios espe  
ciales, que aumentan los costes e influyen eventualmente tam  
bién sobre el producto final de forma no deseada. Todos los  
prodedimientos mencionados necesitan relativamente mucha ener  
70 gía, pues, junto al polímero, deben calentarse o evaporarse

respectivamente considerables cantidades de agua. Además son poco adecuados para polimerizados, que se producen sin agua, por ejemplo según el procedimiento de polimerización en masas o en fase gaseosa respectivamente.

75                   Para la eliminación de monómeros residuales de polimerizados secos de cloruro de vinilo, es decir de aquéllos que se han obtenido según el procedimiento de polimerización en masas o en fase gaseosa, se conoce un procedimiento según el cual se condensa vapor de agua sobre los polimerizados  
80                   secos y aquél vuelve a evaporarse al cabo de algún tiempo de acción del agua condensada en el calor. Debido a la adición de agua por medio de la condensación se inutiliza aquí una ventaja considerable del llamado procedimiento de polimerización "seco", es decir poder prescindir de la separación del agua  
85                   por medio de filtración y/o secado. Además según este procedimiento sólo se pueden obtener evidentemente polimerizados con un contenido de monómeros residuales por encima del 0,01% de peso de cloruro de vinilo que no corresponden a las ideas más recientes respecto a un cloruro de polivinilo fisiológicamente inocuo (a lo sumo 0,001% de peso de cloruro de vinilo  
90                   residual y menos).

                  Se ha hallado ahora un procedimiento que permite, sin los inconvenientes precedentes, llevar polimerizados de cloruro de vinilo, en gran parte secos, a contenidos residuales muy bajos de cloruro de vinilo monómero.  
95

Se trata de un procedimiento para mejorar las propiedades de homopolimerizados, copolimerizados o polimerizados por injertos, que contienen por lo menos un 50% de peso de unidades polimerizadas de cloruro de vinilo, sometiéndose a un tratamiento térmico los polimerizados después de la  
100 eliminación de la cantidad principal del monómero o de los monómeros no transformados y, si está presente, del agua en estado pulverulento y a presión atmosférica o a presión reducida, con la característica de que el tratamiento térmico se efectúa durante 10 a unos 360 minutos a 75 - 120°C en presencia de 0,01 a 5 % de peso (en relación con el polímero) de un compuesto alifático, saturado o no saturado, ramificado o no ramificado por lo menos, que contiene dos grupos hidroxilos libres y 2 a unos 24 átomos de carbono y que puede contener también por lo menos un grupo C-O-C en el caso de 4 o más  
105 átomos de carbono.  
110

La eliminación de la cantidad principal del monómero o de los monómeros no transformados tiene lugar según procedimientos conocidos mediante distensión del preparado de polimerización. Si el polímero se ha obtenido en masas o fase gaseosa y se presenta ya seco, generalmente se evacúa a continuación. Después de esto el vacío se anula con gas inerte. Si el polímero ha sido obtenido en suspensión acuosa, después de la distensión del preparado de polimerización  
115 tiene lugar la separación del agua, por ejemplo mediante decan  
120

tación y secado en la corriente de aire. En todos los casos se obtiene un polimerizado pulverulento que contiene generalmente todavía 1 a 0,1 % de peso de monómeros o de monómero residual.

125 El subsiguiente tratamiento térmico puede tener lugar bajo presión atmosférica o bajo presión reducida. Se trabaja ventajosamente a 50 - 760 Torr, especialmente a presión atmosférica. El tratamiento térmico se efectúa durante 10 a unos 360 minutos a temperaturas de 75 a 120°C. En este caso  
130 en el recipiente, en el que tiene lugar el tratamiento, circula ventajosamente uno o varios gases inertes como aire, nitrógeno o vapor de agua o una mezcla de dos de los gases por lo menos aire, nitrógeno, vapor de agua. Especialmente se utiliza aire.

135 La concentración del cloruro de vinilo monómero en el polímero disminuye al aumentar la temperatura y duración del tratamiento. Por debajo de 10 minutos de duración del tratamiento no se puede conseguir un contenido de monómero residual suficientemente bajo.

140 A temperaturas superiores y tiempos de tratamiento más prolongados aumenta el descoloramiento indeseado del polimerizado. Esto se hace notar de forma desagradable sobre todo en el caso de la elaboración termoplástica de esta clase de polimerizados, porque solo pueden producirse cuerpos  
145 moldeados con descoloramientos. Estos descoloramientos se

presentan ya tempranamente sin los compuestos utilizados según la invención con 2 grupos OH libres y 2 a unos 24 átomos de carbono, por lo que una eliminación importante de monómero residual sólo es posible de forma muy imperfecta o solo  
150 contentándose con descoloramientos indeseados. En el caso de realizarse el tratamiento térmico en presencia de los compuestos mencionados anteriormente, es posible aumentar el tiempo y la temperatura del tratamiento. Por encima de 120°C de temperatura y con una duración del tratamiento superior a 360  
155 minutos el procedimiento según la invención no proporciona prácticamente ninguna ventaja más, pues por encima de estas condiciones se presentan alteraciones granulares y descoloramientos demasiados intensos. Se obtienen resultados especialmente buenos si el tratamiento de temperatura se efectúa a  
160 80 a 100°C.

El tratamiento térmico se efectúa ventajosamente de manera que el producto de la temperatura de tratamiento (°C) y de la duración del tratamiento (horas) es de 25 a 350 (°C.h) y especialmente 50 a 260 (°C.h)

165 El tratamiento térmico se efectúa en presencia de 0,01 a 5 % de peso (en relación con polímero seco) de un compuesto alifático, saturado o no saturado, ramificado o no ramificado por lo menos, con dos grupos hidroxilos libres y 2 a unos 24 átomos de carbono, que en el caso de 4 o más átomos  
170 de carbono puede contener también por lo menos un grupo

C-O-C.

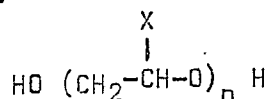
175 Por debajo de 0,01 % de peso no se observa ningún efecto más de los compuestos, por encima de una adición del 5 % de peso predominan los inconvenientes de estas adiciones debido al empeoramiento de la fluidez del polvo de polímero, reducción de la estabilidad frente al calor y de la transparencia de cuerpos moldeados obtenidos del polímero así como adherencia a las piezas de la máquina de elaboración. Se utilizan ventajosamente 0,2 a 2 % de peso y especialmente 0,5 a 180 1,5 % de peso (en relación con polímero seco)..

Antes del tratamiento térmico los compuestos mencionados pueden añadirse ya antes o durante la polimerización del cloruro de vinilo a la mezcla de reacción o después de la polimerización al polimerizado ya terminado. A fin de lograr una distribución mejor sobre el polimerizado acabado se 185 pueden añadir los compuestos, diluidos con disolventes muy volátiles, por ejemplo con agua o disueltos en ellos.

Debería evitarse una dilución excesiva con agua, pues en presencia de cantidades relativamente grandes de agua empezando por unos 5 % de peso de agua en relación con el 190 polímero seco, disminuye el efecto según la invención y se presenta cada vez más descoloramiento al aumentarse la cantidad de agua.

Los compuestos que pueden utilizarse según la invención 195 pueden contener enlaces C-O-C, es decir puentes de

éter-oxígeno. Se obtienen buenos resultados con compuestos de la fórmula.



200 en la que significan: X = H y/o CH<sub>3</sub>-  
n = 1 a 12

Son especialmente adecuados para el tratamiento térmico según la invención diglicol o triglicol o una mezcla de diglicol y triglicol.

205 Junto a estos compuestos saturados alifáticos con puentes de éter-oxígeno se obtienen también buenos resultados, si el tratamiento térmico se efectúa en presencia de compuestos alifáticos, saturados, o no saturados, no ramificados o ramificados con dos grupos hidroxilos libres y 3 a 12 átomos  
210 de carbono, que no contienen puentes de éter-oxígeno. Como ejemplos de estos compuestos pueden mencionarse: propandiol-1,3; butandiol-1,4; hexandiol-1,5; pentandiol-1,5; hexandiol-2,5; decandiol-1,10. Se obtienen resultados especialmente buenos con buten-2-diol-1,4.

215 De las sustancias que pueden utilizarse según la invención puede emplearse una sustancia individual o también mezclas de varias de estas sustancias.

220 La adición de estas sustancias antes o durante la polimerización no modifica notablemente la calidad y naturaleza granular de los polimerizados producidos, se pueden

utilizar todas las sustancias usuales y empleadas convenientemente en la polimerización juntamente con las sustancias que se pueden utilizar según la invención.

225 Para el tratamiento según la invención son adecuados homopolimerizados, copolimerizados o polimerizados por injertos de cloruro de vinilo secos, que contienen por lo menos el 50 % de peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas y que se han producido según el procedimiento de polimerización en emulsión o en suspensión. Se utilizan preferentemente los polimerizados que se han obtenido en la fase gaseosa y especialmente aquéllos que se han obtenido según el procedimiento de polimerización en masas a temperaturas de 30 a 85°C. Todos los procedimientos de polimerización mencionados se pueden llevar a cabo tanto de forma continua como también intermitente (de forma alternativa).

230

235

Son especialmente adecuados los homopolimerizados o copolimerizados de cloruro de vinilo con un contenido del 80% de peso por lo menos (en relación con el polímero total), especialmente homopolimerizados con un contenido del 98 % de peso por lo menos (en relación con el polímero total) de cloruro de vinilo polimerizado.

240

Para la copolimerización con cloruro de vinilo son adecuados por ejemplo uno o varios de los monómeros siguientes: olefinas, como etileno o propileno, éster vinílico de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 2 a 20, preferentemente

245

2 a 4 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, vinil-2-etil-hexoato, éster del ácido vinilisotridecánoico; halogenuros de vinilo, como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, éster vinílico, vinilpiridina; ácidos no saturados, como ácido maleico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus monoésteres o diésteres como monoalcoholes o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; anhídrido maleico; imida maleica así como sus productos de sustitución N con sustituyentes aromáticos, cicloalifáticos así como alifáticos eventualmente ramificados; acrilnitrilo; estireno.

Para la copolimerización por injertos se pueden utilizar por ejemplo polimerizados elastómeros, que se han obtenido mediante polimerización de uno o varios de los monómeros siguientes: dienos, como butadieno, ciclopentadieno; olefinas, como etileno, propileno; ácidos no saturados, como ácido acrílico o metacrílico así como sus ésteres con monoalcoholes o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; estireno; acrilnitrilo; compuestos vinílicos, como éster vinílico de ácidos carboxílicos lineales o ramificados con 2 a 20, preferentemente 2 a 4 átomos de carbono; halogenuros de vinilo, como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno.

La polimerización se efectúa sin o con un polimerizado de siembra en presencia de 0,001 a 3 % de peso, preferentemente 0,01 a 0,3 % de peso de catalizadores que forman radical,

en relación con monómeros, como por ejemplo, peróxidos diarli  
licos, peróxidos diaclilicos, como peróxido diacetlilico, pero  
xido acetilbencnico, peróxido dilaurolilico, peróxido dibenz  
zolilico; peróxido bis-2,4-di-clorbenzolilico, peróxido bis-2-  
275 metilbenzolilico; peróxidos dialqulilicos, como peróxido di-  
terc.-butlilico; per-ésteres, como terc.butilpercarbonato, terc.  
butilperacetato, terc.-butilperoctoato, terc.-butilperpivalato  
dialqulilperoxidicarbonatos, como diisopropilperoxidicarbonatos,  
dietilhexilperoxidicarbonatos, dicitclohexilperoxidicarbonatos,  
280 dietilciclohexilperoxidicarbonatos; anhídridos mixtos de ácidos  
persulfúricos orgánicos y ácidos orgánicos, como peroxido ace  
tilciclohexilsulfonlilico; compuestos azóicos conocidos como ca  
talizadores de polímerización, como nitrilo del ácido azoisobu  
trico; además para la polímerización, utilizando fases acuosas  
285 añadidas a los catalizadores mencionados anteriormente, peroxi  
disulfatos, peroxidifosfatos o perbonatos del potasio, del so  
dio o del amonio, peróxido de hidrógeno, terc.-butilhidropero  
xido u otros peróxidos solubles en agua así como mezclas de di  
ferentes catalizadores, pudiendo utilizarse también catalizado  
290 res peróxidicos en presencia de 0,01 a 1 % de peso, en relación  
con monómeros, de una o de varias sustancias reductoras, que son  
adecuadas para la construcción de un sistema de catalizadores  
redox como por ejemplo sulfitos, bisulfitos, ditionitas, tiosul  
fatos, aldehido-sulfoxilatos, como por ejemplo sodio-formaldehi  
295 dosulfoxilato. Eventualmente la polímerización puede efectuarse

en presencia de 0,005 a 10 partes de metal por 1 millón de partes de monómeros de sales metálicas fácil o difícilmente solubles, por ejemplo del cobre, de la plata del hierro o del cromo.

300                    Antes o durante la polimerización se pueden añadir reguladores de la magnitud de la molécula como por ejemplo aldehidos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, hidrocarburos clorados o bromados, como por ejemplo dicloretileno y tricloretileno, cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno así como mercaptanos, además otras sustancias auxiliares de polimerización, como antioxidantes, por ejemplo 2,6-di-terc.-butil-4-metil-fenol, trisnonil-fenilfosfito u otras sustancias accesorias, como aceites epoxidizados, por ejemplo aceite de haba de soja; alcoholes grasos y ésteres del ácido graso o sustancias auxiliares para el acabado del polimerizado, como por ejemplo conocidos deslizantes, cera, termoestabilizadores así como estabilizadores a la luz, plastificantes, pigmentos. Las sustancias auxiliares para el acabado, mencionadas en último lugar, se pueden añadir también, después de  
305  
310  
315 concluida la polimerización, eventualmente en estado disuelto fundido o dispersado.

                  Si se polimeriza utilizando un baño acuoso, este puede contener 0,01 a 1 % de peso, preferentemente 0,05 a 0,3 % de peso, en relación con monómeros, de uno o de varios coloides protectores, como por ejemplo polialcohol vinílico, o eventualmente hasta 70% mol de grupos acetilos; derivados  
320

de celulosa, como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, éter mixto de la celulosa, por ejemplo metilhidroxipropilcelulosa; así como gelatinas, además copolimerizados del ácido maleico, o sus semiésteres y estirenos.

325 Además la polimerización puede efectuarse en baño acuoso en presencia de 0,01 a 5 % de peso, en relación con monómeros, de uno o varios emulgentes, utilizándose los emulgentes mezclados con los coloides protectores mencionados anteriormente. Como emulgentes se pueden utilizar emulgentes aniónicos, anfóteros, catiónicos así como no ionógenos. Como emulgentes aniónicos son adecuados por ejemplo sales alcalinas, sales alcalinotérras, sales amónicas de ácidos grasos, como ácido laúrico, ácido palmítico o esteárico, de ésteres ácidos del ácido sulfúrico de alcohol graso, de ácidos parafinsulfónicos, de ácidos alquilarilsulfónicos, como ácido dodecilben335 cénico o ácido dibutilnaftalinsulfónico, de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico así como las sales alcalinas y amónicas de ácidos grasos que contienen grupos epoxi, como ácido epoxiesteárico, de productos de transformación de perácidos, por ejemplo ácido perácético con ácidos grasos no saturados, como ácido oléico o linólico, o de oxiácidos grasos no saturados, como ácido ricinólico. Como emulgentes anfóteros o cationactivos son adecuados por ejemplo: alquilbetainas, como dodecilbetaina así como sales alquilpiridínicas, como el cloruro de oxetildodecilamónio. Como emulgentes no ionógenos son340  
345

adecuados por ejemplo: éster del ácido parcialmente graso de  
alcoholes polivalentes, como el glicerínmonoestearato, sorbit  
monolaurato, sorbitmonoleato o sorbitmonopalmitato, éster po  
lioxiéfílico de alcoholes grasos o compuestos hidroxí aromá-  
350 ticos; éster polioxiéfílico de ácidos grasos así como produc  
tos de condensación del óxido de polipropileno y del óxido de  
polietileno.

Después de la polimerización se pueden añadir a los  
polimerizados resultantes otras sustancias, por ejemplo las  
355 sustancias auxiliares de acabado, mencionadas anteriormente,  
para la estabilización o para el mejoramiento de sus propie  
dades de acabado, eventualmente antes o después de la separa  
ción del baño acuoso.

Para el tratamiento según la invención los polime  
360 rizados de cloruro de vinilo pueden contener hasta un 20 %  
de peso, en relación con la totalidad de la sustancia, de  
compuestos que no comprenden cloruro de vinilo polimerizado.  
Esta clase de compuestos pueden ser por ejemplo: cloruro de  
vinilo monómero así como otros monómeros utilizados para la  
365 polimerización, sustancias auxiliares de polimerización así  
como eventualmente sustancias auxiliares de acabado, por  
ejemplo, las mencionadas anteriormente; polímeros que no con  
tienen cloruro de vinilo, como modificadores de la resisten  
cia al choque, cargas polímeras para mejorar las propiedades  
370 de fluidez o elaboración y/o de la estabilidad frente al calor,

pigmentos.

El tratamiento térmico se realiza en presencia de uno de o varios gases inertes, como por ejemplo el aire, ni trogeno o vapor de agua.

375

Durante el tratamiento térmico es conveniente mover el polvo del polimerizado y/o la fase gaseosa para lograr un contacto intenso de ambas fases entre si. Para esto son adecuados medios mecánicos o neumáticos, por ejemplo la agitación, la fluidización, atomización del polvo en la cámara del gas, pudiéndose dar eventualmente al gas una velocidad relativa adicional respecto a las partículas de sustancia sólida, por ejemplo de forma que el gas atravesase una ca pa de polvo más o menos esponjada, preferentemente de abajo hacia arriba.

380

385

El tratamiento según la invención se puede efectuar ya por ejemplo ventajosamente en el recipiente de polimeriza ción después de eliminar la cantidad principal de los compues tos reaccionantes líquidos o gaseiformes o en uno o varios dispositivos conectados a continuación, por ejemplo en un tu bo de bajada o tubo de circulación, en un mezclador rápido, en un tubo giratorio provisto convenientemente en su interior de paletas o en un ciclón, pudiéndose conducir eventualmente en el circuito tanto el gas como también el polímero. Se uti liza ventajosamente un dispositivo en el que se conduce el

390

395

polímero en un recipiente simétrico rotativo mediante

introducción tangencial de gas por medio de estructuras internas adecuadas en varios anillos de corriente superpuestos o un lecho fluidizado.

400 El procedimiento según la invención permite someter a un tratamiento intensivo de temperatura polimerizados de cloruro de vinilo y especialmente aquéllos que se obtuvieron a 30 - 85 °C según el procedimiento de polimerización en masas, tal como se requiere para la eliminación de monómeros residuales perjudiciales sin tener que admitir descoloramientos considerables del material, que perjudican su capacidad de utilización ulterior. En comparación con los polimerizados no tratados, los polimerizados tratados no experimentan en modo alguno un empeoramiento de propiedades que son importantes para la elaboración y aplicación. El procedimiento se puede llevar a cabo continuamente y es poco propenso a averías.

410 La temperatura se puede ajustar de forma óptima al efecto de tratamiento deseado, por lo que está garantizado un tratamiento intenso pero cuidadoso. Los dispositivos requeridos están contruidos de forma relativamente sencilla, son robustos y se pueden instalar en un espacio reducido. Especialmente el tratamiento del polímero en el recipiente de polimerización sólo requiere gastos de inversión muy pequeños.

420 Los ejemplos siguientes servirán para explicar más detalladamente la invención. Los resultados de medición citados en ellos se averiguaron como sigue:

Indice K: Según DIN 53 726, disolvente ciclohexanona.

Contenido de monómero residual de cloruro de vinilo: Por cromatografía de gases según el método "head-space" (Revista de química analítica, 255(1971), página 345 a 350).

425 Prueba de descoloramiento:

Polimerizado	100 partes
éster étilhexílico del ácido Di-n-octil-estaño-bis-tioacético	1,5 partes

430 Mezcla de deslizantes, que comprende aceite de ricino endurecido, triglicérido y monoglicérido (que se puede obtener bajo la designación de Loxiol GH 4) 0,7 partes

Ester del ácido montánico de 1,3-butandiol 0,3 partes

435 Los componentes de la receta se mezclan intensamente sin calentamiento por procedimientos mecánicos y 300 g de esta mezcla se plastifican durante 3 minutos en un laminador de laboratorio de dos cilindros bajo calentamiento formando una hoja homogeneizada de 3 mm de espesor.

Datos técnicos: Diámetro del cilindro: 150 mm

Velocidad del cilindro: 11 R/min

440 Temperatura del cilindro: 175 °C

Después de haberse enfriado la hoja homogeneizada se recortan fragmentos rectangulares de 10 x 12 cm de tamaño. 12 de estos fragmentos se introducen en un molde de dimensiones internas de 11 x 12,5 cm, que se encuentra en una prensa de platos múltiples calentada hasta 175°C. Bajo una ligera

445

presión se precalientan los recortes de hoja homogeneizada durante 3,5 min, a continuación se aplica dentro de medio minuto toda la presión de moldeo de  $40 \text{ N/cm}^2$ , al cabo de otros 4 minutos se enfrían con agua bajo presión hasta llegar a la temperatura ambiente, se relaja la presión, la placa moldeada se retira del molde y se averigua visualmente contemplando el canto de la placa contra un fondo blanco neutro, de claridad homogénea, el índice de color según una escala de notas dividida en cinco unidades:

- 455 Nota 1: Color como patrón (por lo regular ligeramente amarillento)
- Nota 2: ligeramente descolorado(amarillento)
- Nota 3: claramente descolorado(intensamente amarillo o de color rojizo amarillo)
- 460 Nota 4: intensamente descolorado(amarillo parduzco a amarillo naranja)
- Nota 5: muy intensamente descolorado(marrón claro o rojo naranja)

Como patrón se utilizó un homopolimerizado de cloruro de vinilo obtenido según el procedimiento en masas del índice K 57, tal como resulta después de la polimerización sin subsiguiente tratamiento térmico del polimerizado con un contenido de cloruro de vinilo residual de 1% de peso( en relación con el polímero).

- Ejemplo 1:
- 470 10 kg de un homopolimerizado de cloruro de vinilo, obtenido mediante polimerización en masas a  $69^{\circ}\text{C}$ , de un índice K de 57

y con un contenido de cloruro de vinilo residual de 1% de peso (en relación con el polímero) se mezclan en un mezclador rápido durante 3 minutos con una mezcla de 100 g de diglicol y 500 g de agua y a continuación se trata durante 3 horas en un armario desecador de aire circulante, a 85°C y a continuación se enfria. Una vez concluido el tratamiento térmico se obtienen 10093 g de polimerizado.

Una muestra del polvo resultante después del tratamiento térmico se disolvió en tetrahidrofurano, se sometió a una reacción de sililación con bis-trimetilsilil-trifluoracetamida de forma análoga a la descrita en el libro de Allan E. Pierce "Silylation of organic compounds", Editorial Pierce Chemical Comp., Rockford/III. Estados Unidos 1968, página 72 ss., después de esto el polímero se precipitó a partir de la solución con metanol y se analizó mediante cromatografía de gases la mezcla de tetrahidrofurano-metanol. En este caso no se pudo comprobar la existencia de un producto de sililación del diglicol.

La determinación de contenido de cloruro de vinilo residual se averigua mediante cromatografía de gases según el método "head-space" (ver anteriormente) respecto a 7 partes por 1 millón de partes de polimerizado seco. El ensayo de descoloración proporciona la nota 1,5.

Para una comparación mejor los valores averiguados se presentan a continuación en una tabla.

Ensayo comparativo A:

Se procede como en el ejemplo 1, utilizando el mismo polimerizado en masas, con la diferencia de que no se añade ninguna mezcla de diglicol-agua. Los valores averiguados se presentan en la tabla siguiente.

500

Ensayo comparativo B:

Se procede como en el ejemplo 1, utilizando el mismo polimerizado en masas, con la diferencia de que solo se añaden 500 g de agua sin diglicol a 10 kg de polimerizado.

505

Ensayo comparativo C:

Se procede como en el ejemplo 1, utilizando el mismo polimerizado en masas, con la diferencia de que en lugar de la mezcla de diglicol y agua se añade una mezcla de 100 g de fenol y 500 g de agua a 10 kg de polimerizado. Los valores averiguados se presentan en la tabla que viene a continuación.

510

Ejemplo 2:

Se obtiene un polimerizado en masas de cloruro de vinilo según la técnica de siembra en 2 fases, añadiéndose antes de la polimerización principal(segunda fase) a la mezcla de reacción 1% de peso(en relación con el cloruro de vinilo utilizado en conjunto en las dos fases) de diglicol y a continuación se polimeriza a 62°C. El polimerizado acabado se libera de la cantidad principal de cloruro de vinilo excedente, no transformado, mediante triple evacuación a unos 50 Torr. Después de este tratamiento el polimerizado contiene todavía

515

520

0,2 % de peso de cloruro de vinilo monómero y tiene un índice K de 60. 10 kg del polímero obtenido de esta manera se tratan ahora en el armario de secador, de aire circulante, a 85°C bajo presión normal durante 300 minutos y a continuación se enfrían. Los valores medidos se citan en la tabla siguiente.

530

Ejemplos 3 - 5:

se ponen en práctica igual que el ejemplo 1, pero se añaden al polimerizado cantidades diferentes de mezcla de diglicol-agua.

535

En el ejemplo 3: 400 g de diglicol y 1.000 g de agua,

en el ejemplo 4: 10 g de diglicol y 100 g de agua

en el ejemplo 5: 5 g de diglicol y 100 g de agua.

Ejemplo 6:

540

10 kg de un homopolimerizado de cloruro de vinilo obtenido a 55°C mediante polimerización en masas con un índice K de 67 y con un contenido de cloruro de vinilo residual de 0,3% de peso (en relación con el polímero seco) se mezclan con una mezcla de 100 g de hexandiol-1,6 y 500 g de agua en un mezclador rápido durante 3 minutos, después de esto se tratan a 92°C durante 50 minutos en un armario de secado de aire circulante y a continuación se enfrían. Los valores medidos se presentan en la tabla que viene a continuación.

545

Ejemplo 7:

550

10 kg de un homopolimerizado de cloruro de vinilo obtenido mediante polimerización en masas a 62 °C con un índice K de 60

y con un contenido de cloruro de vinilo residual de 0,2 % de peso (en relación con el polímero seco) se adicionan con una mezcla de 100 g de buten-2-diol-1,4 y 500 g de agua.

555 En una caldera cilíndrica resistente a la presión y de 40 l de contenido con doble envoltura calentada por aceite y un agitador de ancla que se adapta a las paredes, cuyas hojas curvadas en forma de hélice tienen una anchura aproximada de 5 cm y baten todo el fondo y un 80% aproximadamente de las paredes laterales de la caldera y giran a 60 Rpm, el polímero 560 adicionado con la mezcla descrita anteriormente se trata durante 90 minutos a una presión de 250 Torr. La temperatura del aceite caliente alcanzó 92°C, la temperatura del polímero se midió con 85°C. Durante el tratamiento se conduce una corriente de aire débil a través de la caldera. 565

Una vez transcurridos los 90 minutos se eleva la presión negativa y se enfría. Los valores medidos se presentan en la tabla que viene a continuación.

Ejemplo 8:

570 En el mismo aparato como el que se describe en el ejemplo 7, 10 kg de un homopolimerizado de cloruro de vinilo obtenido mediante polimerización en masas a 69°C se adiciona con una mezcla de 200 g de decandiol-1,10 y 500 g de etanol y se tratan durante 120 minutos a 97°C de temperatura del producto, 100 Torr. 575 de presión y una velocidad del agitador de 60 Rpm bajo paso de una débil corriente de aire, a continuación se eleva la

presión negativa y se enfría. Los valores medidos están presentados en la tabla que viene a continuación.

Ejemplo 9:

580 10 kg de un homopolimerizado de cloruro de vinilo de un índice K de 60 y un contenido de cloruro de vinilo de 0,2% de peso, (en relación con el polímero seco), obtenido mediante polimerización en masas a 62°C se adicionan con una mezcla de 200 g de un poliglicol con la fórmula media  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1,1}\text{H}$  y 500 g de agua, se mezclan durante 3 minutos en un mezclador rápido, a continuación se tratan a 75°C durante 280 minutos en un armario desecador, de aire circulante, y a continuación se enfrían. Los valores medidos se citan en la tabla que viene a continuación.

590 Ejemplo 10:

Se procede como en el ejemplo 1, utilizando el mismo polimerizado, al que se añaden no obstante en lugar de diglicol-agua una mezcla de 50 g de propandiol -1,3 y 500 g de agua. El tratamiento térmico a 85°C sólo se efectúa durante 120 minutos.

595 Los valores medidos se citan en la tabla siguiente.

Ejemplo 11:

600 Se procede como en el ejemplo 8, utilizando el mismo polimerizado, al que se añaden no obstante en lugar de decandiol-etanol una mezcla de 100 g de butandiol-1,4 y 500 g de agua. El tratamiento térmico tiene lugar a 90°C de temperatura del producto. Los valores medidos se citan en la tabla siguiente.

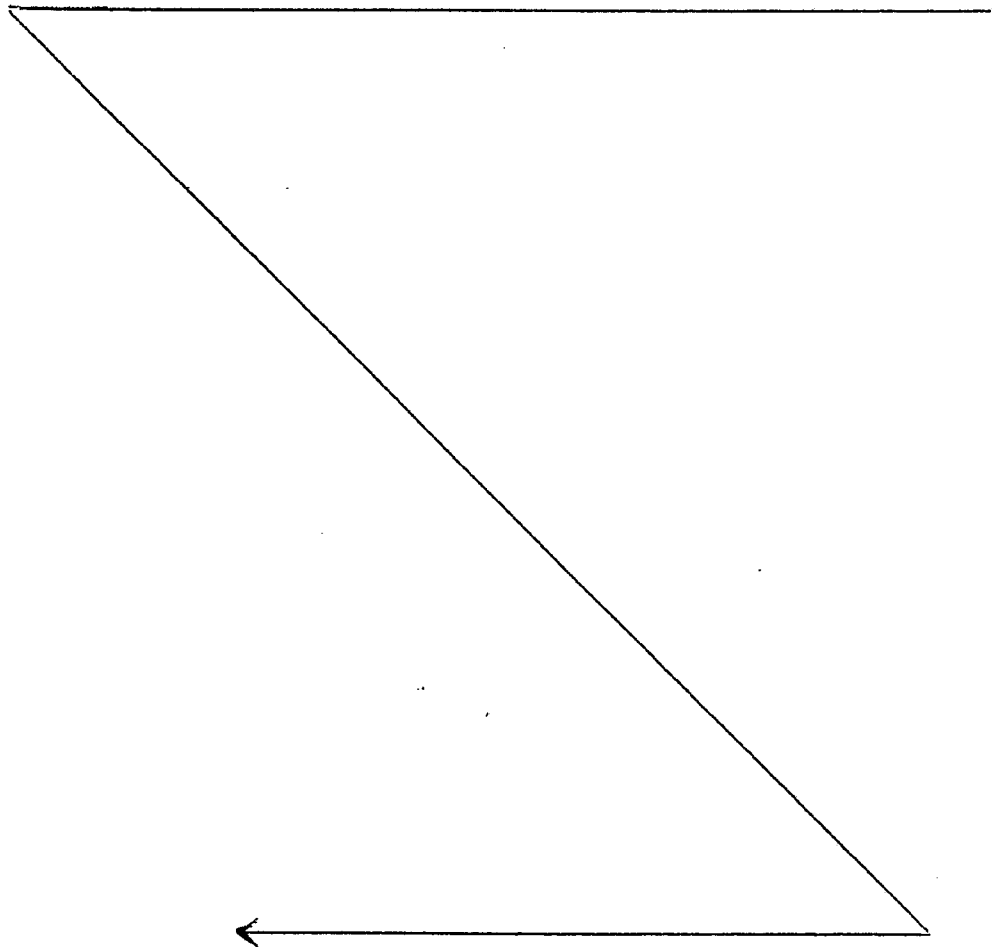
Ejemplo 12:

Se procede como en el ejemplo 1, utilizando el mismo polimeri-  
zado al que sin embargo en lugar de diglicol-agua se añaden una  
605 mezcla de 200 g de neopentilglicol y 500 g de agua. Los valores  
medidos se citan en la tabla siguiente.

En la tabla significan: VC = Cloruro de vinilo

min = minutos

610 TPM = Partes por 1 millón de partes de  
polimerizado seco.



TABLA

Ejemplo o ensayo comparativo	Polimero Índice K	Compuesto añadido	Cantidad % de peso	Temp. °C	Tratamiento térmico			Contenido de VC residual TPM	Índice de color
					Presión	Duración min.	Producto °C. h		
615				85	1 atm	180	255	10	4
	57	Agua	5	85	1 atm	180	255	8	4
	57	Fenol	1	85	1 atm	180	255	11	4
	57	Diglicol	1	85	1 atm	180	255	7	1,5
	60	"	1	85	1 atm	300	425	1	1
	57	"	4	85	1 atm	180	255	5	2,5
	57	"	0,1	85	1 atm	180	255	6	2,5
	57	"	0,05	85	1 atm	180	255	8	3
	67	Hexándiol-1,6	1	92	1 atm	50	77	15	1,5
625	60	Buten-2-diol-1,4	1	85	250 Torr	90	127,5	21	1
	57	Decandiol-1,10	2	97	100 Torr	120	194	9	2
	60	Poliglicol n = 11	2	75	1 atm	280	350	6	2,5
	57	Propan-diol-1,3	0,5	85	1 atm	120	170	24	2
	57	Butandiol-1,4	1	90	100 Torr	120	180	10	1,5
	57	Neopentil-glicol	2	85	1 atm	180	255	7	2

REIVINDICACIONES

635 1). Procedimiento para mejorar las propiedades del  
policloruro de vinilo pulverulento en homopolimerizados, co-  
polimerizados o polimerizados por injertos, que contienen por  
lo menos 50% de peso de unidades de cloruro de vinilo poli-  
640 méricas, siendo sometido el polimerizado a un tratamiento  
térmico después de la eliminación de la cantidad principal  
de monómeros no transformados y, si está presente, del agua  
en estado pulverulento a presión atmosférica o a presión re-  
ducida, que se caracteriza por el hecho de que el tratamiento  
645 térmico se efectúa durante 10 a unos 360 minutos a 75 - 120°C  
en presencia de 0,01 a 5 % de peso (en relación con el polí-  
mero) de un compuesto alifático saturado o no saturado, rami-  
ficado o no ramificado por lo menos, que contiene dos grupos  
hidroxilos libres y 2 a unos 24 átomos de carbono y que en el  
650 caso de 4 o más átomos de carbono puede contener también por  
lo menos un grupo C-O-C.

2). Procedimiento según reivindicación 1, que se  
caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa a una presión de 50 a 760 Torr.

655 3). Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, que  
se caracteriza por el hecho de que durante el tratamiento té-  
mico en el recipiente en el que tiene lugar el tratamiento  
circula aire, nitrógeno o vapor de agua o una mezcla de dos  
de los gases aire, nitrógeno y vapor de agua por lo menos.

4). Procedimiento según reivindicaciones 1-3, que

660 se caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa a 80 - 100°C.

5). Procedimiento según reivindicaciones 1-4, que  
se caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa de manera que el producto de la temperatura de trata  
665 miento en °C y de la duración del tratamiento en horas alcan  
za 25 a 350 (°C.h).

6). Procedimiento según reivindicaciones 1 - 5, que  
se caracteriza por el hecho de que se trabaja en presencia  
de 0,2-2% de peso (en relación con el polímero) de los com  
670 puestos descritos en la reivindicación 1.

7). Procedimiento según reivindicaciones 1 - 6, que  
se caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa en presencia de un compuesto, por lo menos, de la fó  
mula



en la que pueden ser, X = H o CH<sub>3</sub>- y n = 1 - 12.

8). Procedimiento según reivindicaciones 1 - 7, que  
se caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa en presencia de diglicol o triglicol o de una mezcla  
680 de diglicol y triglicol.

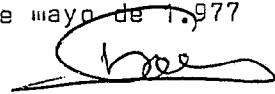
9). Procedimiento según reivindicaciones 1 - 7, que  
se caracteriza por el hecho de que el tratamiento térmico se  
efectúa en presencia de buten-2-diol-1,4.

10). Procedimiento según reivindicaciones 1 - 9,

685 que se caracteriza por el hecho de que un producto obtenido  
mediante polimerización en masas a 30 - 85°C, que contiene  
por lo menos 80% de peso de unidades de cloruro de vinilo  
polimerizadas, se somete a tratamiento térmico.

690 11) = PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES  
DE POLICLORURO DE VINILO PULVERULENTO".

Madrid, 27 de mayo de 1977

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, located below the date.