



Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente solicitud y en el informe con-  
tenido de la memoria a que se refiere.

(19) ES	(21) NUMERO	(10) A I
	459.904	
(22) FECHA DE PRESENTACION	17-6-77	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO	17-6-76	Estados Unidos.
697,009		

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

(24) TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN MASA EN FASE LIQUIDA PARA LA PRODUCCION DE UN POLIMERO DE UN HALURO DE VINILO.-

(71) SOLICITANTE (S)

HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Niagara Falls, New York- ESTADOS UNIDOS.-

(72) INVENTOR (ES)

Gilbert Witschard.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.-

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Se describe un procedimiento en masa en fase líquida para mezclar aditivos con un homopolímero y copolímeros de haluros de vinilo durante el proceso de polimerización. Durante la reacción de polimerización se incorporan a las composiciones unas cantidades efectivas de agentes modificadores de los polímeros que comprenden estabilizantes, lubricantes orgánicos y auxiliares orgánicos de la elaboración.

10

La incorporación de los aditivos durante la reacción de polimerización elimina la necesidad de fundir el polímero producido a temperatura elevada para mezclar los aditivos y el polímero, siguiendo la práctica convencional de mezcla. Al evitar la fusión del polímero se elimina el problema de contaminación debido a la evaporación de las trazas de haluro de vinilo monómero que no ha reaccionado del polímero fundido caliente.

15

20

La incorporación de los aditivos antes de terminar la reacción de polimerización aumenta la estabilidad, la procesabilidad y la homogeneidad del producto sin pérdida sustancial del efecto modificador de un aditivo particular ni del rendimiento de polímero.

25

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un método de preparación de un polímero de haluro de vinilo que contiene una mezcla de estabilizante, lubricante y auxiliar de elaboración incorporada a la resina durante la polimerización en masa en fase líquida del monómero haluro de vinilo.

30

ANTECEDENTES DE LA INVENCION Y RELACION CON LA TECNICA

ANTERIOR

Los homopolímeros y copolímeros de haluro de vinilo,

1 que se caracterizan por su excelente moldeabilidad, resistencia a la corrosión, v.g. a los ácidos, y resistencia a la combustión, son muy empleados en la preparación de artículos configurados de resina tales como discos de gramófono, paneles de construcción, tuberías, botellas sopladas, películas y similares. La fabricación o transformación del polímero base en dichos artículos generalmente implica operaciones de extrusión, calandrado o moldeo de la resina fundida a temperaturas elevadas, de manera que es necesario agregar a la resina, antes de estas transformaciones, por lo menos uno de cada una de las siguientes clases de aditivos: estabilizante a la luz y/o térmico, lubricante orgánico y auxiliar orgánico de elaboración, siendo muy conocida la identidad estructural química de cada clase de aditivos en el campo de los poli(haluros de vinilo).

15 El estabilizante protege a la resina de la degradación por la luz y/o por el calor, por ejemplo por el calor utilizado en la transformación o fabricación de la resina.

20 El lubricante reduce las fuerzas adhesivas entre el fundido polimérico y las superficies del equipo transformador (lubricación externa) y/o reduce la velocidad de fusión del polímero en el equipo de transformación y disminuye la fricción interna del polímero fundido (lubricación interna).

25 El auxiliar de elaboración aumenta el alargamiento en caliente y la resistencia al desgarramiento en caliente del fundido resinoso en el equipo de transformación y elimina la formación de placas de polímero sobre las superficies del equipo transformador.

30 Los aditivos mencionados se agregan convencionalmente a la resina una vez terminada la polimerización, por métodos

1 que implican intenso esfuerzo mecánico a temperaturas ele-  
vadas, del orden de unos 80 a 180°C, por ejemplo sobre un  
mezclador de cilindros o en mezcladores de gran intensidad,  
seguido de enfriamiento. Aunque este método es muy empleado  
5 en la industria para la fabricación de composiciones de po-  
li(haluro de vinilo), presenta graves inconvenientes ya que:  
(a) es necesario someter la resina a temperaturas elevadas,  
introduciendo con ello una posible inestabilidad que puede  
aparecer durante la posterior transformación de la resina;  
10 (b) produce mezclas de resina de homogeneidad poco satisfac-  
toria; (c) crea un grave problema de contaminación ya que el  
poli(haluro de vinilo) normalmente contiene trazas de halu-  
ro de vinilo monómero que no ha reaccionado, que escapan al  
ambiente durante el trabajo a temperatura elevada del políme-  
15 ro fundido para incorporarle los aditivos.

Se ha descrito la adición de uno o más de la presen-  
te combinación de aditivos a la reacción de polimerización  
para compensar los efectos perjudiciales antes mencionados  
de la adición del estabilizante, lubricante y auxiliar de  
20 elaboración después de la polimerización. Sin embargo, la  
técnica anterior no ha considerado o sugerido la adición de  
esta mezcla de aditivos a una polimerización en marcha de  
haluro de vinilo, que se realiza mediante una forma de poli-  
25 merización constituida exclusivamente por reacción en masa  
en fase líquida, es decir, polimerización sin adición de di-  
solvente, como en la polimerización en solución, ni de dilu-  
yente, v.g. agua, como en la polimerización en suspensión  
o emulsión acuosa y sin utilizar un espacio vacío como en  
30 el método de polimerización en fase de vapor. Como indica  
R.W. Lenz, "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers",

1 Interscience Publishers, 1967, pág. 359, está bien estable-  
cido el hecho de que el comportamiento de una reacción de  
polimerización y las propiedades del polímero resultante  
5 pueden variar considerablemente con la naturaleza del siste-  
ma físico, es decir, con la forma en que se lleva a cabo la  
reacción de polimerización. Así, no es posible predecir los  
resultados de una polimerización en masa en fase líquida de  
un haluro de vinilo mediante los resultados de una reacción  
10 correspondiente o similar mediante un método de polimeriza-  
ción no en masa.

W.M. Reiter y colaboradores, patente estadounidense  
3.862.066, describe la polimerización en fase líquida de un  
haluro de vinilo, v.g. cloruro de vinilo, por el método de  
reacción en suspensión acuosa, en presencia, como aditivos,  
15 de un lubricante y un estabilizante disueltos o dispersos y  
por lo menos otro aditivo seleccionado entre el grupo forma-  
do por un pigmento disperso y un modificador del polímero  
que, de acuerdo con la referencia citada, incluye un auxiliar  
de elaboración orgánico para el poli(haluro de vinilo) y un  
20 modificador orgánico de la resistencia al impacto del poli(ha-  
luro de vinilo). En esta referencia no se indica ni sugiere  
la polimerización en masa en fase líquida del haluro de vini-  
lo en presencia de estabilizante, lubricante orgánico y auxi-  
liar orgánico de elaboración, ya que la polimerización en  
25 suspensión, aunque es una reacción en fase líquida, se distin-  
gue de la polimerización en masa en fase líquida en su cinéti-  
ca, en la morfología del producto y en la estructura del mis-  
mo, como han señalado J.H.L. Henson y colaboradores, "Deve-  
lopments in PVC Technology", J. Wiley and Sons, 1973, págs.  
30 18-26 y pág. 38, última línea.

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

B.E. Johansson, patente estadounidense 3.899.473, describe la polimerización de un haluro de vinilo en presencia de aditivos sólidos, es decir, estabilizantes térmicos constituidos por jabones de ácidos grasos y metales pesados, pigmentos y/o agentes copulantes que son auxiliares apropiados para el poli(haluro de vinilo). En el procedimiento patentado, la polimerización se lleva primero a cabo en una fase en masa hasta que se obtiene una conversión del 20 % del monómero y después se completa en presencia de agua y agentes suspensores solubles en agua por el método de polimerización en suspensión. Esta patente no describe la polimerización en presencia de la mezcla de estabilizante, lubricante y auxiliar de elaboración y es esencialmente una polimerización en suspensión donde la fase en masa se realiza antes de la introducción del agua y de los agentes suspensores con objeto de omitir ciertos agentes tensoactivos, que son necesarios cuando se cargan aditivos sólidos a una polimerización en suspensión convencional. Por consiguiente, el autor no describe ni sugiere la polimerización en masa en fase líquida de un haluro de vinilo, descrita en la presente invención.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero o copolímero de haluro de vinilo, incluidos los copolímeros de injerto, al que se ha incorporado una mezcla de una cantidad pequeña y efectiva de por lo menos un estabilizante orgánico o inorgánico frente al calor y/o la luz para el poli(haluro de vinilo), una cantidad pequeña y efectiva de por lo menos un lubricante orgánico para el poli(haluro de vinilo) y una cantidad pequeña y efectiva de por lo menos un auxiliar orgánico de elaboración para el

1 poli(haluro de vinilo) y opcionalmente también otros aditi-  
vos utilizados en los compuestos de haluros de vinilo. Sorpren-  
dentemente, se ha encontrado que la incorporación de estas  
5 mezclas de aditivos al polímero cuando se realiza la polimeri-  
zación en masa en fase líquida del monómero haluro de vinilo  
en presencia de estas mezclas de aditivos, no reduce sustan-  
cialmente el rendimiento de producto polimérico ni disminuye  
el efecto funcional de cada aditivo individual. Por lo tanto,  
este procedimiento proporciona un producto polimérico con  
10 conversiones de alrededor del 30 % como mínimo, calculadas so-  
bre el peso de monómero reaccionante cargado y habitualmente  
del orden del 60 % e incluso del 70 al 85 % aproximadamente, cal-  
culado sobre el peso de carga de monómero reaccionante. Ade-  
más, el producto obtenido por este procedimiento es homogéneo  
15 y se caracteriza por su excelente estabilidad frente a la de-  
gradación inducida por la luz y el calor, excelente lubrici-  
dad y mejor transformabilidad, es decir, mayor alargamiento en  
caliente y mayor resistencia al desgarramiento en caliente,  
sin formación sustancial de placas, es decir, los aditivos in-  
20 dividuales conservan sus efectos funcionales individuales en  
el producto. Este procedimiento evita la necesidad de moler  
o trabajar el producto polimérico a temperatura elevada para  
incorporar los aditivos y con ello evita la introducción de  
las características de inestabilidad antes mencionadas de las  
25 mezclas de polímero-aditivo preparadas convencionalmente y el  
problema de contaminación asociado al escape de haluro de vi-  
nilo monómero sin reaccionar de la resina al ambiente durante  
la operación de mezclado a temperatura elevada.

30 Mediante el procedimiento de la invención, la mezcla  
de aditivo se incorpora con un monómero de haluro de vinilo o

1 un copolímero que contiene hasta el 50 % de otro comonómero,  
a un proceso de polimerización en masa que puede ser una po-  
limerización en una sola fase o en dos fases, donde, durante  
5 una primera fase, tiene lugar alrededor del 3 al 15 % de la  
polimerización, preferiblemente se convierten alrededor del  
7 al 12 % en peso del monómero o monómeros, utilizando agi-  
tación a gran velocidad; seguida de polimerización en una  
segunda fase para completar el procedimiento, donde se utili-  
za agitación a baja velocidad, como se describe en la paten-  
10 te británica 1.047.489 y en la patente estadounidense número  
3.562.237 de Thomas, que se incorporan aquí por referencia.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 El método preferido de la invención considera la adi-  
ción de un estabilizante, un lubricante y un auxiliar de ela-  
boración convencionales para los polímeros y copolímeros de  
haluros de vinilo, junto con los monómeros que han de ser po-  
limerizados, seguida de un proceso de polimerización en masa  
en fase líquida para formar un polímero caracterizado por ma-  
yor estabilidad al calor y a la luz, lubricidad y procesabi-  
20 lidad.

25 Los aditivos pueden ser agregados al principio del  
proceso de polimerización en masa, que puede ser un procedi-  
miento en una sola fase o un procedimiento en dos fases como  
se ha descrito anteriormente, o en cualquier fase conveniente  
del proceso. Así, cuando se utiliza un procedimiento en dos  
fases, en el que se convierten preferiblemente alrededor del  
7 al 12 % del peso del monómero o monómeros, la adición de  
los aditivos puede realizarse antes de la transferencia de la  
combinación del monómero y polímero a la vasija de polimeri-  
30 zación de la segunda fase. Si se desea, puede agregarse a la

1 primera fase uno o más de los componentes de la mezcla de  
aditivos de esta invención, agregando los restantes componen-  
tes de la mezcla después de la primera fase pero antes de la  
5 segunda fase de polimerización o durante esta última. Conve-  
nientemente, puede agregarse por ejemplo el estabilizante  
o el estabilizante y el lubricante antes o durante la prime-  
ra fase de reacción, agregando más tarde los restantes com-  
ponentes de la mezcla de aditivos, es decir, después de la  
10 primera fase pero antes de o durante la segunda fase de la  
polimerización.

La cantidad de cada aditivo empleada en la prácti-  
ca de la invención es la cantidad convencionalmente utilizada  
cuando el aditivo se incorpora al polímero siguiendo la téc-  
nica de adición habitual, es decir, por mezclado físico des-  
15 pués de completada la reacción de polimerización. En general  
se emplean cantidades de aditivos suficientes para proporcio-  
nar alrededor de 0,01 a 5 % en peso del aditivo, calculado  
sobre el peso de la resina, siendo las cantidades preferidas  
de cada aditivo alrededor de 0,1 a 3 % en peso de cada esta-  
20 bilizante, alrededor de 0,1 a 1,0 % en peso de cada lubrican-  
te y alrededor de 1 a 3 % en peso de cada auxiliar de elabo-  
ración.

#### Estabilizantes

25 Los estabilizantes adecuados en la preparación de la  
mezcla del polímero de haluro de vinilo y de acuerdo con el  
método mejorado de esta invención son todos los materiales  
que estabilizan a los poli(haluros de vinilo) frente a la  
acción degradante del calor y/o de la luz. Incluyen todas las  
30 clases de estabilizantes conocidos, tanto orgánicos como inor-  
gánicos, tales como sales metálicas de ácidos minerales, sa-

1 les de ácidos carboxílicos orgánicos, especialmente de áci-  
dos carboxílicos de 6 a 18 átomos de carbono, compuestos  
orgánicos de estaño, epóxidos, compuestos amínicos y fosfi-  
tos orgánicos.

5 Los estabilizantes inorgánicos adecuados para uso co-  
mo estabilizantes en el método mejorado de esta invención  
son las sales de ácidos minerales como carbonatos, por ejem-  
plo carbonato sódico y carbonato básico de plomo; sulfatos,  
10 como monohidrato de sulfato tribásico de plomo y sulfato te-  
trabásico de plomo; silicatos, como silicato-sulfato de plo-  
mo básico coprecipitado, ortosilicato de plomo, los silicatos  
de calcio, bario y estroncio; fosfatos, como fosfato trisódi-  
co, pirofosfato tetrasódico, hexametafosfato sódico, fosfato  
15 dibásico de plomo y monohidrógeno-fosfato sódico; fosfito como  
fosfito sódico y potásico, fosfito dibásico de plomo y fosfi-  
to de bario/sodio.

Las sales típicas de los ácidos carboxílicos orgáni-  
cos adecuadas para uso como estabilizantes en esta invención  
son los estearatos, lauratos, caproatos, ricinoleatos y unde-  
20 cilatos de metales como plomo, cadmio, manganeso, cerio, li-  
tio, estroncio, sodio, calcio, estaño, bario y magnesio, es-  
pecialmente estearato dibásico de plomo y los estearatos y  
lauratos de cadmio, bario, calcio, estroncio, magnesio, esta-  
ño y plomo así como las sales de otros ácidos monocarboxíli-  
25 cos alifáticos, ácido insaturados y diácidos de los metales  
antes mencionados, como las de los ácidos 2-etilhexoico, 2-  
etilbutírico, 2-metiloctanoico, maleico, trietilmaleico y  
monociclohexilmaleico, incluidos los aconitatos, itaconatos  
y citraconatos de bario, cadmio y cinc. Los carboxilatos tí-  
30 picos son también los carboxilatos de calcio, cinc, cadmio,

1 bario y estaño de condensados de  $\alpha$ -olefinas-anhídrido malei-  
co descritos en la patente estadounidense 3.933.740 de G.C.  
Hopkins y D.B. Merrifield, cuya descripción se incorpora aquí  
5 por referencia. Además están incluidas las sales metálicas  
de ácidos aromáticos como ftalatos, naftenatos y salicila-  
tos, incluido el ftalato básico de plomo, ftalato de estaño,  
naftenato de estroncio, naftenato de cadmio, di-isopropilsa-  
licilato bórico y etilacetoacetato cálcico. Algunos de los  
10 estabilizantes antes mencionados como, por ejemplo, las sales  
metálicas antes descritas de ácidos carboxílicos orgánicos  
de 6 a 18 átomos de carbono, especialmente los estearatos y  
lauratos de plomo, cadmio, manganeso, litio, estroncio, so-  
dio, calcio, estaño, bario y magnesio, también funcionan como  
15 lubricantes como se describe más adelante, de manera que cuan-  
do se emplean estos carboxilatos metálicos en cantidades es-  
tabilizantes de acuerdo con la invención, también sirven como  
lubricantes.

Los estabilizantes de estaño orgánico adecuados son  
20 los ésteres de estaño monoorgánico, diorgánico y triorgánico  
de ácidos mercapto-carboxílicos, más especialmente descritos  
por la definición de la fórmula estructural en la patente es-  
tadounidense 3.862.066 de Reiter y colaboradores antes men-  
cionada (en el pasaje comprendido entre la columna 6, línea  
25 40 y la columna 7, línea 2) y en la solicitud de patente es-  
tadounidense número de serie 537.518, de estos mismos solici-  
tantes, de la que esta memoria es una continuación en parte,  
cuyas descripciones pertinentes se incorporan aquí por refe-  
rencia.

30 Como ejemplos específicos de estabilizantes de estaño  
orgánico adecuados citaremos el S,S'-bis(isooctil-mercaptoace-

1           tato) de di-n-butil-estaño, S,S'-bis(isooctil-mercaptoaceta-  
to) de di-n-octil-estaño, bis(monometilmaleato) de di-n-butil-  
estaño, bis(isooctil-tioglicolato) de di-n-butil-estaño,  
5           bis-mercaptopropanoato de di-n-butil-estaño, bis(2-etilhexa-  
noato) de di-n-butil-estaño, bis(isobutiltioglicolato) de di-  
n-butil-estaño, diacetato de di-n-butil-estaño, estearato de  
di-n-butil-estaño, laurato de tri-n-octil-estaño, tri(isobu-  
til-tioglicolato) de n-butil-estaño, isobutiltioglicolato de  
tri-n-butil-estaño, triacetato de n-butil-estaño y mezclas  
10           de los mismos.

          Los epóxidos estabilizantes adecuados son los éteres  
glicídílicos, incluidos los de alcohol alílico y sus poli-  
merizados así como los de dietilenglicol, glicerina, naftol,  
resorcinol, diisobutilfenol, tetrafenilolmetano y difenilpro-  
15           pano (Bisfenol A). También están incluidos los productos de  
reacción del monoéter glicídílico del Bisfenol A con epiclora-  
hidrina; los ésteres del alcohol glicídílico, como oleato de  
glicidilo y laurato de glicidilo y, lo que es importante,  
los epoxiésteres insaturados, especialmente los basados en  
20           glicéridos naturales o los ésteres de ácidos naturales o arti-  
ficiales y alcoholes sintéticos. Dentro de esta última clase  
están incluidos los aceites naturales epoxidados tales como  
aceite de soja, de linaza y de algodón epoxidados; la mante-  
ca y el sebo epoxidados; los productos de esterificación de  
25           un ácido graso epoxidado y un alcohol sintético y los ésteres  
completamente sintéticos como los ácidos epoxialquilsuccíni-  
cos. Son ilustrativos de estabilizantes epoxi específicos el  
epoxiestearato de metilo, el éster butírico del aceite de so-  
ja epoxidado, el éster tetrahidrofurfurílico del aceite de  
30           soja epoxidado, el epoxiestearato de éter monobutílico de di-

1 etilenglicol, epoxiestearato de ciclohexilo, epoxiestearato  
de 2-etilbutilo, epoxiestearato de 2-etilhexilo, epoxiesteara  
to de metoxietilo, epoxiestearato de fenilo, epoxitalato de  
butilo, polioxietilentriepoxiestearato de sorbitano, epoxi-  
5 estearato de hexilo y otros. También son adecuadas las sa-  
les metálicas de ácidos grasos epoxidados, especialmente las  
sales de cinc, cadmio, estroncio, bario o plomo del ácido  
epoxiesteárico, ácidos extraídos del aceite de algodón y  
aceite de soja epoxidado. Además, los estabilizantes del ti-  
10 po epoxi incluyen los derivados epoxi obtenidos por procedi-  
mientos en múltiples etapas partiendo de ciclohexano como,  
por ejemplo, 9,10-epoxiestearato de 3,4-epoxiciclohexilmeta-  
no, 9,10-diepoxiestearato de 3,4-epoxiciclohexilmetano y  
9,10-epoxiestearato de isooctilo.

15 Todos los estabilizantes epóxidos antes citados pre-  
sentan ciertas propiedades lubricantes de manera que también  
funcionan y son adecuadas como lubricantes en el método me-  
jorado de esta invención. Los epóxidos de los aceites natu-  
rales insaturados antes mencionados también funcionan como  
20 plastificantes, como se indica más adelante.

Los estabilizantes amínicos adecuados son la dife-  
nilamina, tiourea, ariltiourea, N,N'-bis(o-hidroxifenil)urea,  
N-fenil-N'-(p-dimetilaminofenil)tiourea, resinas alquídicas  
resultantes de la condensación de mono-, di- o tri-etanolami-  
25 na con ácidos insaturados especialmente ácido maleico, 2-fe-  
nilindol, N,N'-bis-carboetoxi-isopropanol, urea, monofenil-  
urea, monofeniltiourea, difeniltiourea,  $\beta$ -aminocrotonato de  
etilo, ésteres de ácido  $\beta$ -aminocrotónico, productos de con-  
densación de aminas sustituidas y diácidos y de etanolamina  
30 y ácidos insaturados.

1 Los estabilizantes de fosfitos orgánicos adecuados  
son los fosfitos de trifenilo, trioctilo, tricresilo, mono-  
alquilo, dialquilo o arilo y sales mixtas de los mismos, tales  
5 como alquilarilfosfito de cadmio, alquilsfosfito de cadmio  
y alquilarilfosfito de cinc. Una clase especialmente prefe-  
rida de ésteres fosforosos estabilizantes son los fosfitos  
de tri(alquilsfenilo) de 8 a 12 átomos de carbono en los sus-  
tituyentes alquilo, tales como el fosfito de tri(p-nonilsfeni-  
lo), tri(p-decilsfenilo), tri(octilsfenilo) y tri(p-dodecilo).

10 Como es sabido, los estabilizantes se emplean fre-  
cuentemente en combinaciones de dos o más de los anterior-  
mente mencionados y el término "estabilizante" en el sentido  
utilizado en la memoria y en las reivindicaciones se refie-  
re tanto a un solo estabilizante como a combinaciones de  
15 dos o más de ellos.

Una descripción detallada de estabilizantes y de com-  
binaciones de estabilizantes adecuados para uso en los poli-  
(haluros de vinilo), que incluyen los descritos aquí como ade-  
cuados para uso en el método de preparación de mezclas de  
20 polímeros de haluros de vinilo, se encuentra en la obra de  
F. Chevassus y R. de Broutelles, "The Stabilization of Po-  
lyvinyl Chloride", St. Martin's Press, New York, 1963, pág.  
101-168, cuyo contenido pertinente se incorpora aquí por  
referencia.

25 Ventajosamente, los estabilizantes empleados en la  
invención son sustancialmente insolubles en agua para resis-  
tir a la lixiviación del producto polimérico cuando este  
último está en contacto con la humedad ambiente.

30 También preferiblemente, los estabilizantes emplea-  
dos en la invención son compuestos orgánicos y entre estos,

1 se prefieren especialmente las sales de ácidos carboxílicos,  
especialmente de ácidos monocarboxílicos, con calcio, magne-  
sio, estroncio, bario, manganeso, cadmio, cinc, plomo y es-  
taño (estannoso y estánnico), obteniéndose resultados espe-  
5 cialmente buenos con las mezclas de sales de cinc y calcio.

Los carboxilatos metálicos antes mencionados son es-  
pecialmente eficaces cuando se emplean como estabilizantes  
primarios en presencia de los fosfitos orgánicos o compues-  
tos epoxi antes mencionados como estabilizantes secundarios  
10 o suplementarios.

Lubricantes

Los lubricantes considerados en la invención son las  
ceras naturales y sintéticas tales como la cera de carnauba;  
cera de montana; parafina; polietileno de bajo peso molecular;  
15 polietileno oxidado a base de polietileno de baja densidad o  
alta densidad; alcoholes grasos de cadena larga como los  
alcoholes acetílico y estearílico; ácidos grasos de elevado  
peso molecular que contienen alrededor de 6 a 20 átomos de  
carbono y preferiblemente de 8 a 18 y sus sales metálicas y  
20 ésteres, como, por ejemplo, estearato de aluminio, estearato  
bárico, estearato cálcico, estearato de plomo, estearato de  
litio, estearato de magnesio, estearato de cadmio, palmitato  
de cetilo, monoestearato de glicerilo, estearato de cinc, ácido  
esteárico, ácido mirístico, estearato de n-butilo, palmitato  
25 de etilo y triestearato de glicerilo; además, las amidas de-  
rivadas de ácidos grasos como el ácido esteárico y específica-  
mente la N,N'-etilen-bis-estearamida. Son ejemplos específi-  
cos de los lubricantes preferidos la parafina, el polietileno  
de bajo peso molecular, el polietileno oxidado a base de po-  
30 lietileno de alta o baja densidad, el estearato cálcico y la

1 N,N'-etilen-bis-estearamida. Todos los materiales citados  
son productos comerciales específicamente para uso como lu-  
bricantes en las composiciones de poli(haluro de vinilo).  
La presencia de uno o más lubricantes en las mezclas de po-  
5 límeros de haluros de vinilo es totalmente necesaria para  
evitar la adherencia de la mezcla durante la transformación  
y reducir la fricción interna y externa y por consiguiente el  
calentamiento del producto debido al trabajo mecánico, re-  
duciendo con ello la historia térmica y contribuyendo a la  
10 estabilidad del artículo acabado.

Pueden predominar los lubricantes individuales en la  
contribución con efecto de lubricación externa o con efecto de  
lubricación interna del polímero de haluro de vinilo al que  
son incorporados. Por esta razón, generalmente es ventajoso  
15 emplear una mezcla de uno o varios lubricantes que contribu-  
yen predominantemente con un efecto de lubricación externa  
con uno o varios lubricantes que contribuyen predominantemen-  
te con un efecto de lubricación interna. Son lubricantes con  
un efecto lubricante predominantemente externo sobre el poli-  
20 (haluro de vinilo) el ácido esteárico y sus sales con calcio,  
plomo, cadmio y bario, el ácido mirístico, la parafina, el po-  
lietileno de bajo peso molecular y el palmitato de etilo. Son  
lubricantes típicos con un efecto lubricante predominantemen-  
te interno sobre los polímeros de haluro de vinilo a los que  
25 son incorporados, los ésteres glicerílicos de los ácidos grasos  
de 12 a 18 átomos de carbono, como el monoestearato de  
glicerilo, los alcoholes grasos de cadena larga como el alco-  
hol estearílico y el alcohol cetílico y los ésteres con ácidos  
30 carboxílicos alifáticos de cadena larga como el palmitato de  
cetilo. Una descripción más particular de los lubricantes pa-

1 ra uso en los polímeros de haluro de vinilo se encuentra en  
Henson y colaboradores, op.cit. pág. 42-44 y G. Mathews,  
"Vinyl and Allied Polymers", CRC Press, vol. 2, 1972, pág.  
5 117-119, 141, incorporándose aquí por referencia la materia  
pertinente de estas obras.

Auxiliares de elaboración

El auxiliar orgánico de elaboración considerado en  
esta invención para ser incorporado al poli(haluro de vinilo)  
de acuerdo con la misma, es típicamente un polímero de un  
10 éster alquílico inferior de ácido acrílico o ácido metacríli-  
co, v.g. metacrilato de metilo. También pueden utilizarse co-  
mo aditivos auxiliares de elaboración los copolímeros de un  
acrilato de alquilo inferior y un metacrilato de alquilo in-  
ferior (donde alquilo inferior significa de 1 a 6 átomos de  
15 carbono) tal como el copolímero que contiene alrededor de  
13 % de acrilato de etilo y 87 % de metacrilato de metilo.  
Otros auxiliares de elaboración típicos, muy conocidos en es-  
te campo, son los copolímeros de acrilonitrilo-estireno y los  
terpolímeros a base de acrilato de metilo-butadieno-estireno  
20 y terpolímeros a base de acrilonitrilo-butadieno-estireno.  
La estructura química de los auxiliares orgánicos de elabora-  
ción adecuados para uso como aditivos en el poli(haluro de  
vinilo) (muchos de los cuales se encuentran en el mercado so-  
lamente como materiales propiedad de las firmas fabricantes)  
25 está descrita con más detalle en la obra de L. Mascia, "The  
Role of Additives in Plastics", J. Wiley and Sons, 1974, pág.  
36, P.F. Briuns Ed., "Polyblends and Composites", Interscien-  
ce Publishers, 1970, pág. 166; C.F. Ryan, SPE Journal 24, 89  
(1968); R.J. Grochowski y colaboradores, patente estadouniden-  
se 3.833.686 y E.C. Szamborski y colaboradores, Kunststoffe, 65,

1 29 (1975), incorporándose aquí por referencia la descripción pertinente de las citas anteriores.

Aditivos opcionales

5 Otras clases de aditivos para las resinas de poli(haluro de vinilo) que pueden ser agregadas opcionalmente con la mezcla de estabilizantes-lubricantes-auxiliar de elaboración durante la polimerización en masa del haluro de vinilo de acuerdo con la invención son los modificadores orgánicos de la resistencia al impacto, plastificantes orgánicos, pigmentos incluidos los colorantes, cargas, retardantes de la llama y agentes ~~filtrantes~~ de ultravioleta.

10 Los modificadores orgánicos de la resistencia al impacto son los polímeros cauchíferos, especialmente los que presentan una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura ambiente, es decir 25°C, que incluyen, como ejemplos típicos, las poliolefinas cloradas tales como polietileno clorado, los interpolímeros de butadieno-estireno y un monómero orgánico polar etilénicamente insaturado como el acrilonitrilo y ésteres alquílicos inferiores de ácido acrílico y metacrílico. También pueden emplearse el caucho nitrilo y los copolímeros de etileno-acetato de vinilo para aumentar la resistencia a los impactos del polímero. La identidad estructural química de los modificadores orgánicos de la resistencia al impacto adecuados para uso con el poli(haluro de vinilo) está descrita con más detalle en la obra de T.O. Purcell y colaboradores, Plastics Engineering, Abril 1976, pág. 15 46-49; P.F. Briuns, Ed. op. cit. pág. 166-176 y la patente estadounidense 3.862.066 antes mencionada, cuyas descripciones pertinentes se incorporan aquí por referencia. En general, 20 25 30 la cantidad añadida de modificador orgánico de la resistencia

1 al impacto de acuerdo con esta invención es suficiente para dar una concentración de alrededor del 5 al 20 % en peso, preferiblemente alrededor del 8 al 15 % en peso de modificador del impacto, calculado sobre el peso del polímero.

5 El plastificante opcionalmente empleado como aditivo de acuerdo con la invención es típicamente un éster de un ácido fenildicarboxílico de un alcohol alifático de 6 a 11 átomos de carbono, tal como ftalato de di(2-etilhexilo),  
10 ftalato de di-isooctilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-isononilo, un elastómero como el caucho nitrilo, un éster fosfórico como el difenilfosfato de octilo y el difenilfosfato de cresilo o un derivado epoxi de un éster insaturado natural tal como los aceites de linaza y soja epoxidados, funcionando también estos últimos como estabilizantes como  
15 ya se ha indicado anteriormente. La estructura química y la tecnología de los plastificantes orgánicos adecuados para uso con los poli(haluros de vinilo) están descritos con más detalle en la obra de L.R. Brecker, *Plastics Engineering*, Marzo 1976, "Additives 76", pág. 5, incorporándose aquí por referen-  
20 cia la materia pertinente. En general, la cantidad de plastificante empleada es suficiente para proporcionar alrededor de 1 a 30 % en peso de plastificante, calculado sobre la resina.

25 Los pigmentos, incluidos los colorantes, agregados a la polimerización en masa del haluro de vinilo de la invención incluyen como ejemplos típicos los pigmentos inorgánicos como dióxido de titanio, amarillo de cromo, naranja de cromo, naranja de molibdeno, cromito de estroncio, los óxidos de hierro, óxidos de cromo, sulfoseleniuro de cadmio, azul mari-  
30 no, negro de humo y pigmentos metálicos en polvo tales como

1

polvo de bronce. Los pigmentos orgánicos como ftalocianina de cobre, colores orgánicos amarillo de benzideno y azul de indan-  
treno RS así como los colorantes laca orgánicos como el rojo permanente 6R también pueden ser utilizados en la invención. Los pigmentos adecuados para uso con las composiciones de poli(haluro de vinilo) han sido descritos más especialmente por L.R. Brecker, op.cit., pág. 3-4, en la patente estadounidense n° 3.862.066 antes mencionada, en F.Chevassus y colaboradores, op.cit., pág. 2424-253 y en la patente estadounidense 3.899.473 antes mencionada, cuyas descripciones se incorporan aquí por referencia. Los pigmentos se cargan a la reacción de polimerización en cantidad suficiente para dar una concentración de alrededor de 0,01 a 30 % en peso, calculado sobre el peso de la resina.

5

10

15

Las cargas empleadas como aditivos opcionales en la invención son típicamente dióxido de silicio, minerales de silicato, como caolín, asbesto y talco, óxido de aluminio, carbonato cálcico y óxido de titanio, que también puede funcionar como pigmento. Las cargas, que han descrito con más detalle Reiter y colaboradores, patente estadounidense 3.862.066, Johansson, patente estadounidense 3.899.473 y L.R. Brecker, op.cit., pág. 4 (que se incorporan aquí por referencia) se emplean en la invención a concentraciones de alrededor de 1 a 30 % en peso, calculado sobre el peso del polímero.

20

25

30

Los agentes retardantes de la llama que se agregan opcionalmente a la polimerización en masa del haluro de vinilo de acuerdo con la invención son los retardantes inorgánicos de la llama tales como trióxido de antimonio y trihidrato de aluminio y los retardantes orgánicos de la llama como

1 los ésteres o fosfóricos orgánicos tales como difenilfosfa-  
to de octilo que, como se ha señalado antes, también comunican  
un efecto plastificante al poli(haluro de vinilo). En gene-  
5 ral, la cantidad de agente retardante de la llama empleada es  
alrededor de 0,1 a 5 % en peso, calculada sobre el peso del  
polímero.

Los agentes filtrantes de ultravioleta son aditivos  
opcionales que comunican una protección adicional a la re-  
sina de poli(haluro de vinilo) expuesta a una luz ultraviole-  
10 ta extrema por absorción o por transferencia de energía. Los  
filtros de ultravioleta típicos adecuados para los polímeros  
de haluro de vinilo son el salicilato de fenilo, el salici-  
lato de 4-t-butilfenilo, la 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzo  
15 fenona, el tri-p-clorofenilestilbeno, el 2-(2'-hidroxi-5-me-  
tilfenil)benzotriazol y el negro de humo, funcionando tam-  
bién este último aditivo como pigmento, como se ha descri-  
to antes. Los filtros de ultravioleta adecuados para uso co-  
mo aditivos en la resina de poli(haluro de vinilo) han sido  
20 descritos más especialmente por F. Chevassus y R. de Broute-  
lles, op.cit., pág. 83-96 y por L.R. Brecker, op.cit., pág.  
9-10, que se incorporan aquí por referencia. En general, se  
emplean agentes filtrantes de ultravioleta de acuerdo con es-  
ta invención en cantidad suficiente para proporcionar una  
25 concentración de alrededor de 0,1 a 5 % en peso del agente  
filtrante de ultravioleta, calculado sobre el peso del polí-  
mero de haluro de vinilo.

En general, los aditivos sólidos empleados en la in-  
vención se utilizan en el grado de subdivisión normalmente  
30 empleado cuando estos aditivos se incorporan a las resinas  
siguiendo la técnica convencional de adición después de termi-

1 nada la polimerización. Como la polimerización en masa en  
fase líquida del haluro de vinilo se efectúa con agitación  
a fondo de la mezcla de reacción de polimerización, esta  
5 agitación garantiza la mezcla y dispersión íntimas y unifor-  
mes de los aditivos. En general, la cantidad total de aditi-  
vos, incluidos cualquiera de los aditivos opcionales antes  
mencionados, no pasa de alrededor del 60 % en peso de aditivo  
y generalmente no pasa de alrededor del 25 % en peso, calcu-  
lado sobre el peso de la resina de haluro de vinilo.

10 Los haluros de vinilo monómeros incluidos dentro de  
esta invención son, por ejemplo, fluoruro de vinilo, cloru-  
ro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo, fluoruro  
de vinilideno, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno,  
yoduro de vinilideno y similares, aunque se prefiere el clo-  
15 ruro de vinilo. Se pretende incluir dentro de los límites  
de la invención todos los materiales  $\alpha$ -halogenados etilénica-  
mente insaturados que son capaces de entrar en una reacción  
de polimerización por adición. Los polímeros de esta invención  
pueden estar formados por materiales  $\alpha$ -halogenados etilénica-  
20 camente insaturados iguales o diferentes y, por lo tanto, la  
invención cubre los homopolímeros, copolímeros, copolímeros  
de injerto, terpolímeros y tetrapolímeros formados por polime-  
rización por adición. Son ilustrativos de estos copolímeros  
un copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.  
25 Los copolímeros de injerto ilustrativos son los de injerto de  
cloruro de vinilo sobre un caucho de etileno-propileno, un  
caucho de etileno-propileno modificado con un dieno, copolíme-  
ros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acri-  
lato de metilo, etc.

30 Aunque se prefiere que la composición monomérica esté

1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

constituida totalmente por un haluro de vinilo monómero como se ha descrito antes, esta invención también incluye los copolímeros formados por polimerización por adición de radicales libres de una composición monomérica que contiene una cantidad predominante, v.g. 50 % como mínimo, de un haluro de vinilo y una cantidad minoritaria, v.g. hasta el 50 % en peso, de otro material monomérico etilénicamente insaturado, copolimerizable con aquél. Preferiblemente, el otro material monomérico etilénicamente insaturado se utiliza en proporciones inferiores al 25 % en peso y todavía mejor en proporciones inferiores al 10 % del peso total de los materiales monoméricos utilizados en la preparación del polímero. Los materiales monoméricos etilénicamente insaturados adecuados para utilizarlos en la formación de copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y similares, son ilustrados por los siguientes hidrocarburos monoolefínicos: monómeros que contienen solamente carbono e hidrógeno, incluidos materiales como etileno, propileno, 3-metilbuteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, 4,4-dimetilbuteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno y sus derivados  $\alpha$ -alquílicos o arílicos en el núcleo, v.g. o-, m- o p-metil-, etil-, propil-, o butil-estireno;  $\alpha$ -metil-, etil-, propil- o butil-estireno; fenilestireno y estirenos halogenados como  $\alpha$ -cloroestireno, ésteres monoolefínicamente insaturados incluidos los ésteres vinílicos, v.g. acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, p-clorobenzoato de vinilo, metacrilatos de alquilo, v.g. metacrilato de metilo, etilo, propilo y butilo; metacrilato de octilo; crotonatos de alquilo, v.g.

de octilo; acrilatos de alquilo,

1 v.g. acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo, 2-etilhe-  
xilo, estearilo, hidroxietér y t-butilamino; ésteres iso-  
propenílicos, v.g. acetato de isopropenilo, propionato de  
5 isopropenilo, butirato de isopropenilo y cloruro de isopro-  
penilo; ésteres vinílicos de ácidos halogenados, v.g.  $\alpha$ -clo-  
roacetato de vinilo,  $\alpha$ -cloropropionato de vinilo y  $\alpha$ -bromo-  
propionato de vinilo; ésteres alílicos y metalílicos, v.g.  
cloruro de alilo, cianuro de alilo, clorocarbonato de ali-  
10 lo, nitrato de alilo, formiato de alilo y acetato de alilo  
y los correspondientes compuestos metalílicos; ésteres de  
alcoholes alquenílicos, v.g. alcohol  $\beta$ -etilalílico y alco-  
hol  $\alpha$ -propilalílico; haloacrilatos de alquilo, v.g.  $\alpha$ -clo-  
roalquilato de metilo,  $\alpha$ -cloroacrilato de etilo,  $\alpha$ -cloroacri-  
15 lato de metilo,  $\alpha$ -cloroalquilato de etilo,  $\alpha$ -bromoacrilato  
de metilo,  $\alpha$ -bromoalquilato de etilo,  $\alpha$ -fluoracrilato de  
metilo,  $\alpha$ -fluoracrilato de etilo,  $\alpha$ -yodoacrilato de metilo  
y  $\alpha$ -yodoacrilato de etilo;  $\alpha$ -cianoacrilatos de alquilo, v.g.  
 $\alpha$ -cianoacrilato de metilo y  $\alpha$ -cianoacrilato de etilo; malea-  
20 to, v.g. maleato de monometilo, maleato de monoetilo, malea-  
to de dimetilo y maleato de dietilo; fumaratos, v.g. fuma-  
rato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de dime-  
tilo y fumarato de dietilo; glutaconato de dietilo; nitrilos  
orgánicos monoolefínicamente insaturados como, por ejemplo,  
fumaronitrilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacriloni-  
25 trilo, 1,1-dicianopropen-1,3-octenonitrilo, crotonitrilo y  
oleonitrilo; ácidos carboxílicos monoolefínicamente insatu-  
rados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico,  
ácido crotónico, ácido 3-butenico, ácido cinámico, ácido  
maleico, ácido fumárico y ácido itacónico; anhídrido maleico  
30 y similares. También son útiles las amidas de estos ácidos

1

como la acrilamida. Los éteres vinilalquílicos y éteres vinílicos, v.g. éter vinilmetílico, éter viniletílico, éter vinilpropílico, éter vinil-n-butílico, éter vinilisobutílico, éter vinil-2-etilhexílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter

5

vinilpropílico, éter vinil-n-butílico, éter vinilisobutílico, éter vinil-2-etilhexílico, éter vinil-2-cloroetílico, éter vinilcetílico y similares y sulfuros de vinilo, v.g.

10

$\beta$ -cloroetilsulfuro de vinilo,  $\beta$ -etoxietilsulfuro de vinilo y similares también pueden ser incluidos así como los hidrocarburos diolefínicamente insaturados que contienen dos grupos olefínicos en relación conjugada y sus derivados halogenados, v.g. butadieno-1, 3, 2-metilbutadieno-1,3, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 2-metil-butadieno-1,3, 2,3-dimetilbutadieno-1,3, 2-clorobutadieno-1,3, 2,3-diclorobutadieno-1,3, 2-bromobutadieno-1,3 y similares.

15

Las composiciones monoméricas específicas para la formación de copolímeros son ilustradas por el cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y/o ésteres de ácido maleico o fumárico, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno y/o ésteres acrílicos o metacrílicos y cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y éter vinilalquílico. Estas mezclas se dan como ilustrativas de las numerosas combinaciones posibles de monómeros para la formación de copolímeros. Esta invención cubre todas estas combinaciones comprendidas dentro de sus límites. Aunque se pretende incluir dentro de los límites de esta invención todas estas combinaciones, se prefiere que el polímero esté formado a partir del monómero vinílico puro y más preferiblemente a partir de cloruro de vinilo puro.

20

25

30

El monómero o monómeros añadidos pueden ser iguales o diferentes al polímero de haluro de vinilo y cuando son di-

1 ferentes, el o los monómeros pueden seleccionarse entre  
las clases de monómeros que se polimerizan a la misma o ma-  
yor velocidad en un proceso teórico de polimerización en  
masa, con respecto a dicho polímero de haluro de vinilo.  
5 Puede utilizarse hasta un 50 % de un comonómero. Son ejem-  
plos de monómeros útiles en el proceso de polimerización  
de esta invención el cloruro de vinilo, acrilato de metilo,  
acrilato de etilhexilo, acrilato de 2-hidroxietilo, ácido  
acrílico, metacrilato de estearilo, ácido metacrílico, me-  
10 tacrilato de metilo y acrilato de butilo.

La polimerización en masa por radicales libres puede  
tener lugar de acuerdo con el procedimiento de esta inven-  
ción a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C. La reac-  
ción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un  
15 iniciador de radicales libres. Los iniciadores de radicales  
libres útiles son peróxidos orgánicos o inorgánicos, persul-  
fatos, oxónidos, hidroperóxidos, perácidos y percarbonatos,  
compuestos azo, sales de diazonio, diacetatos, peroxisulfo-  
natos, sistemas de trialquilborano-oxígeno y óxidos de ami-  
20 nas. El azo-bis-isobutironitrilo es especialmente útil en  
esta invención. El iniciador se emplea a concentraciones que  
oscilan aproximadamente de 0,01 a 1,0 % del peso total de los  
monómeros. Para uso en la polimerización en masa, se utilizan  
25 generalmente los iniciadores que son solubles en la fase  
orgánica, como peróxido de benzoílo, peróxido de diacetilo,  
azo-bis-isobutironitrilo, peroxidicarbonato de diisopropilo,  
azo-bis( $\alpha$ -metil- $\gamma$ -carboxibutironitrilo), peróxido de capri-  
lilo, peróxido de lauroílo, hidrocloreuro de azo-bis-isobuti-  
30 ramidina, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de 2,4-diclo-  
robenzoílo, azo-bis( $\alpha$ , $\gamma$ -dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azo-bis-

1 (2,4-dimetilvaleronitrilo). Preferiblemente, el iniciador  
empleado se selecciona entre el grupo de iniciadores cono-  
cidos en la técnica anterior como "catalizadores calientes"  
o los que presentan un alto grado de actividad iniciadora  
5 de radicales libres. Los iniciadores con menor grado de acti-  
vidad son menos convenientes ya que requieren unos tiempos  
de polimerización más prolongados. Asimismo, los tiempos de  
polimerización prolongados pueden producir una degradación  
preliminar del producto, puesta de manifiesto por problemas  
10 de color, v.g. aparición de un color rosado.

Como la actividad de los compuestos iniciadores per-  
oxidados puede ser reducida por la presencia de los grupos  
funcionales orgánicos mercaptano y mercapturo, se prefiere  
emplear un iniciador no peroxidado, v.g. un iniciador azo  
15 del tipo antes mencionado, cuando se realiza la polimeriza-  
ción de la invención en presencia de aditivos que contienen  
dichos grupos funcionales.

En el método de polimerización en masa en fase lí-  
quida de esta invención, todas las otras condiciones y medi-  
20 das son las empleadas convencionalmente en los procedimien-  
tos anteriormente conocidos para la polimerización en masa  
del cloruro de vinilo, comprendida la polimerización en dos  
fases descrita en la patente británica 1.047.489 y en la  
patente estadounidenses 3.522.227. En un proceso de polimeri-  
25 zación de la invención integrado con un proceso de polime-  
rización en masa en dos fases para un haluro de vinilo, la  
reacción se lleva a cabo en un reactor de la primera fase  
con medios adecuados para agitar el o los monómeros de un  
tipo capaz de producir un alto grado de cizallamiento, común-  
30 mente denominado agitador "del tipo de turbina radical". Al

1 iniciarse la primera fase de la reacción, la vasija se car-  
ga con una composición monomérica a la que se ha agregado  
un catalizador. Puede utilizarse en la proporción habitual  
5 para los procesos de polimerización en masa cualquiera de  
los iniciadores de la polimerización generalmente empleados  
en los métodos de polimerización en masa, es decir, los des-  
critos anteriormente. Después de la adición del cloruro de  
vinilo monómero al reactor de la primera fase, se evacúa una  
10 pequeña cantidad de monómero en el proceso de expulsión del  
aire del reactor de la primera fase. La velocidad del agi-  
tador del tipo de turbina generalmente está comprendida en-  
tre 500 y 2000 rpm o una velocidad de la punta de unos 2 a  
7 m/segundo en dicho reactor de la primera fase. En el reac-  
tor de la segunda fase se utiliza una velocidad de la punta  
15 del orden de 0,5 a 2 m/segundo. Estas cifras no deben consi-  
derarse como valores limitativos. Tan pronto como se ha ob-  
tenido una conversión de alrededor del 3 al 15 % de la com-  
posición monomérica como mínimo en el reactor de la primera  
fase, el contenido de la vasija se transfiere a una vasija  
20 de polimerización de segunda fase, dispuesta para obtener  
una agitación a pequeña velocidad y con bajo grado de ciza-  
llamiento con objeto de garantizar un control adecuado de la  
temperatura del medio de reacción.

25 Para ilustrar mejor esta invención sin ser limitado  
a la misma, incluimos los siguientes ejemplos. En esta memo-  
ria y en las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes  
se dan en peso y todas las temperaturas en grados centígra-  
dos salvo indicación en contrario.

30 EJEMPLO 1 (Ejemplos comparativos)

Se prepara un homopolímero de poli(cloruro de vi-

1 nilo) en un proceso de polimerización en masa en dos fases,  
por adición a un reactor de acero inoxidable de 1 litro de  
0,10 ml del iniciador peróxido de acetilciclohexanosulfoni-  
lo (al 29 % en ftalato de dimetilo) y 0,10 g del iniciador  
5 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo. El reactor es alter-  
nativamente presurizado con nitrógeno y sometido a vacío y  
posteriormente se introducen 500 g de cloruro de vinilo  
después de lo cual se evacúan 50 g de cloruro de vinilo del  
reactor para eliminar el aire atrapado. La reacción se lle-  
10 va a cabo durante 20 minutos a 70°C y después el contenido  
del reactor de la primera fase se trasiega bajo presión a  
un reactor de vidrio de 2 litros que contiene 300 g de clo-  
ruro de vinilo, del que se evacúan 50 g del reactor, y 0,6 g  
del azo-bis-dimetilvaleronitrilo antes citado. La polimeriza-  
15 ción se prosigue en la segunda fase durante 6 horas a 65°C.  
El polímero se obtiene con un rendimiento de 522 g o alrede-  
dor del 74 % (calculado sobre el reactivo monomérico emplea-  
do) después de separar el monómero que no ha reaccionado por  
evacuación del mismo de la vasija.

EJEMPLO 2

Se prepara un homopolímero de poli(cloruro de vinilo)  
en un proceso de polimerización en masa en dos fases, por  
adición a un reactor de acero inoxidable de 1 litro de 0,10 ml  
25 de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo (al 29 % en fta-  
lato de dimetilo), 0,1 g de 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleroni-  
trilo y, como estabilizante y lubricante, una mezcla de 4,1 g  
de estearato cálcico (correspondiente aproximadamente al  
1,04 % calculado sobre el peso del polímero) y 0,4 g de estea-  
30 rato de cinc (correspondiente aproximadamente al 0,1 % calcu-

1 lado sobre el polímero).

5 El reactor es alternativamente presurizado con nitrógeno y sometido a vacío y posteriormente se introducen 500 g de cloruro de vinilo, después de lo cual se evacúan 50 g del cloruro de vinilo del reactor para eliminar el aire atrapado. La reacción se lleva a cabo durante 20 minutos a 70°C y después el contenido del reactor de la primera fase se trasiega bajo presión a un reactor de vidrio de 2 litros que contiene 250 g de cloruro de vinilo, del que se evacúan del reactor 50 g, 0,8 g de azo-bis-dimetilvaleronitrilo, 50 g (correspondiente al 12,7 % sobre el polímero) de un modificador acrílico de la resistencia al impacto (Acryloid K M 323B, propiedad de Röhm & Haas Co.), 10 g (correspondiente al 2,53 % sobre el polímero) de un estabilizante y plastificante de aceite de soja epoxidado (G-62 de Röhm & Haas Co.), 4 g (correspondientes al 1 %, aproximadamente, sobre el polímero de un estabilizante de fosfito de tri(nonil)fenilo (M y T 187 de Metal and Thermet Corp.) y 10 g (correspondientes al 2,53 % sobre el polímero) de un copolímero de acrilato de etilo-metacrilato de metilo, auxiliar de elaboración, que contiene alrededor de 13 % de radicales del monómero acrilato de etilo y alrededor de 87 % de radicales del monómero metacrilato de metilo (Acryloid K-120N de Röhm & Haas Co.). La polimerización se prosigue en la segunda fase durante unas 6 horas a 65°C. Después de separar el producto polimérico del monómero que no ha reaccionado por evacuación de este último de la vasija de reacción se obtiene el producto que contiene los aditivos estabilizante, lubricante, plastificante, modificador de la resistencia al impacto y auxiliar de elaboración antes citados, con un rendimiento de 473 g correspondiente a unos 394 g de poli(cloruro de

1 vinilo) (es decir, calculado como homopolímero sin los  
aditivos de la invención) o alrededor del 61 % (calculado  
sobre el monómero reaccionante empleado).

5 Comparando este rendimiento con el del Ejemplo 1  
(teniendo en cuenta especialmente la menor proporción de  
cloruro de vinilo reaccionante empleada en el Ejemplo 2 con  
respecto al Ejemplo 1) se observa que no se produce pérdi-  
da sustancial del rendimiento de polímero cuando los adi-  
tivos de la invención se incorporan al polímero durante su  
10 preparación por polimerización en masa en fase líquida.

Cuando el producto polimérico se procesa en las con-  
diciones convencionales de procesado a temperatura elevada  
en el equipo convencional para el poli(cloruro de vinilo),  
presenta excelentes características de homogeneidad, estabi-  
15 lidad y procesabilidad.

#### EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 2 esencialmente como se ha des-  
crito a excepción de que se omite la adición del modifica-  
dor acrílico de la resistencia a los impactos. Se obtiene  
20 un excelente rendimiento de producto polimérico, esencial-  
mente similar en homogeneidad, estabilidad y procesabilidad  
al del Ejemplo 2.

#### EJEMPLO 4

25 Se repite el procedimiento del Ejemplo 2 esencialmen-  
te como se ha descrito, a excepción de que se omite la adi-  
ción del modificador acrílico de la resistencia al impacto  
y del estabilizante y plastificante aceite de soja epoxida-  
do. Se obtiene un excelente rendimiento de producto polimé-  
rico, esencialmente similar en homogeneidad, estabilidad y  
30 procesabilidad al del Ejemplo 2.

EJEMPLO 5

1 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 esencial-  
mente como se ha descrito, a excepción de que el contenido  
de la primera fase de la reacción se pasa a la vasija de  
5 la segunda fase que contiene 250 g de cloruro de vinilo,  
del que se evacúan del reactor 50 g, 0,8 g del compuesto  
iniciador azo-bis-dimetilvaleronitrilo, 10 g (correspon-  
dientes al 2,44 % sobre el polímero) de un agente estabi-  
lizante y lubricante no comercializado que está constituido  
10 por una mezcla de jabones de cadmio y bario de ácidos carbo-  
xílicos grasos y un antioxidante (Ferro 1825 de la Ferro  
Corp.), 50 g (correspondientes al 12,2 % sobre el políme-  
ro) del modificador acrílico de la resistencia a los impac-  
tos del Ejemplo 2, 10 g (correspondientes al 2,44 % sobre  
15 el polímero) del auxiliar de elaboración del Ejemplo 2 y  
5 g (correspondientes al 1,22 % sobre el polímero) del esta-  
bilizante y plastificante de aceite de soja epoxidado del  
Ejemplo 2. La polimerización se prosigue en la segunda fase  
durante 6 horas. Después de separar el producto polimérico  
20 del monómero que no ha reaccionado, se obtiene el produc-  
to con un rendimiento de 485 g de resina de poli(cloruro  
de vinilo) (es decir, calculado como homopolímero sin los  
aditivos de la invención) o alrededor del 63 % (calculado  
sobre el monómero reaccionante empleado).

25 El producto es similar al del Ejemplo 2 en homogenei-  
dad, estabilidad y procesabilidad.

Aunque esta invención ha sido descrita haciendo re-  
ferencia a ciertas realizaciones específicas, los expertos  
en la técnica observarán que son posibles muchas variacio-  
30 nes sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

1                    En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5                    1. Un procedimiento de polimerización en masa en fase  
líquida para la producción de un polímero de un haluro de vi-  
nilo, caracterizado porque consiste en efectuar la reacción de  
polimerización en presencia de aditivos constituidos por un  
estabilizante al calor y/o a la luz para el polímero de ha-  
luro de vinilo, un lubricante orgánico para el polímero de  
10                    haluro de vinilo y un auxiliar orgánico de elaboración para  
el polímero de haluro de vinilo, donde cada aditivo se en-  
cuentra en la reacción de polimerización en cantidad sufi-  
ciente para proporcionar una concentración efectiva de alre-  
dedor de 0,01 a 5 % en peso de cada aditivo, calculada sobre  
15                    la resina de haluro de vinilo.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde  
el estabilizante es un compuesto orgánico empleado a una con-  
centración de aproximadamente 0,1 a 3 % en peso y las concen-  
traciones de lubricante y auxiliar de elaboración son alre-  
20                    dedor de 0,1 a 1 % en peso y alrededor de 1 a 3 % en peso,  
respectivamente, estando calculadas dichas concentraciones  
sobre el peso del polímero.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde  
el estabilizante orgánico es una sal de ácido carboxílico de  
25                    un metal seleccionado entre el grupo formado por calcio, mag-  
nesio, estroncio, bario, manganeso, cadmio, cinc, estaño  
(estannoso y estánnico) y plomo y mezclas de dichas sales.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, donde  
el auxiliar orgánico de elaboración es un copolímero de acri-  
30                    lato de etilo-metacrilato de metilo y también hay presente

1 como estabilizante un miembro del grupo formado por un es-  
tabilizante epóxido, un estabilizante fosfito orgánico y  
mezclas de los mismos.

5 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, don-  
de el estabilizante epóxido es un aceite natural epoxidado  
y el estabilizante de fosfito es un fosfito de tri-alquil-  
fenilo de 8 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo.

10 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, don-  
de el haluro de vinilo es cloruro de vinilo, el carboxila-  
to metálico es una sal sustancialmente insoluble en agua  
de un ácido carboxílico de 6 a 18 átomos de carbono y el  
estabilizante epóxido es aceite de soja epoxidado o aceite  
de linaza epoxidado.

15 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, don-  
de el carboxilato es una mezcla de estearatos de calcio y  
cinc, el estabilizante epóxido es aceite de soja epoxidado  
y el estabilizante de éster fosforoso es fosfito de tri(no-  
nilfenilo).

20 8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, don-  
de la polimerización en masa se realiza en dos fases, donde  
la mezcla de reacción de la primera fase se somete a agita-  
ción a gran velocidad hasta que alrededor del 3 al 15 % del  
peso de dicha mezcla de reacción se ha convertido en polí-  
mero y la mezcla de reacción resultante se somete a agita-  
25 ción a baja velocidad en una segunda fase hasta que alre-  
dedor del 30 al 85 % de dicha mezcla de reacción se ha con-  
vertido en polímero.

30 9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, don-  
de el auxiliar de elaboración contiene alrededor de 13 % en  
peso de radicales del monómero acrilato de etilo y alrede-

1 dor del 87 % en peso de radicales del monómero metacrilato  
de metilo, el carboxilato estabilizante y el lubricante se  
encuentran en la primera fase de la polimerización y el  
5 auxiliar de elaboración, el estabilizante éster fosforoso  
y el estabilizante epóxido se añaden en la segunda fase de  
la polimerización.

10 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de la mezcla de aditivos contiene una pequeña concentración  
efectiva de un modificador orgánico de la resistencia a los  
impactos de los poli(haluros de vinilo).

15 11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-  
de la mezcla de aditivos contiene una pequeña concentración  
efectiva de un plastificante orgánico para el poli(haluro  
de vinilo).

20 12. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACION EN MASA EN FASE LIQUIDA  
PARA LA PRODUCCION DE UN POLIMERO DE UN HALURO DE VINILO.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y  
cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 17 de Junio de 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.

