



ESPAÑA

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

*Q*

11	NUMERO	461.336
22	FECHA DE PRESENTACION	3 agosto 1.977

10 A1

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	711.672		4.8.76		Estados Unidos
	811.215		29.6.1977		Estados Unidos.

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

24	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE HALURO DE VINILO.

71	SOLICITANTE (S)
	HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Niagara Falls, New York Estados Unidos.

72	INVENTOR (ES)
	Anthony L. Lemper, Gilbert Witschard y Victor A. Pattison.

73	TITULAR (ES)
	El mismo solicitante.

74	REPRESENTANTE
	BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

**POOR  
QUALITY**

1 RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5 Puede obtenerse un poli(haluro de vinilo) o un copolímero de haluro de vinilo conteniendo hasta 50 % de un comonómero, mejorado, por post-polimerización en un proceso en masa en una sola etapa o en dos etapas, en contacto con un polímero de base, de un monómero igual o diferente al monómero utilizado para formar el polímero de base. Las composiciones producidas por el procedimiento de esta invención son útiles en la formación de filmes, tejidos recubiertos y objetos moldeados. El proceso de post-polimerización en fase líquida de esta invención es aplicable a polímeros de base en forma de polvo, preparados por procesos de polimerización en emulsión, en suspensión y en masa. El polímero de base puede encontrarse presente en una mezcla de polimerización en la que solamente se ha convertido una cantidad parcial de monómero en el polímero de base, tal como en un proceso de polimerización en dos etapas o puede utilizarse el polímero de base en forma sólida seca. Los polímeros de la invención presentan una densidad aparente mejorada y una absorción reducida de plastificante y pueden ser utilizados para preparar revestimientos de tejidos. Los copolímeros preparados por el nuevo procedimiento de post-polimerización de la invención, que presentan mayor resistencia a los impactos además de mejor densidad aparente y absorción reducida de plastificante, son útiles en la preparación de mezclas de moldeo. En el procedimiento de polimerización en masa de la invención, la adición de un monómero o monómeros iguales o diferentes después de la conversión parcial por un procedimiento de polimerización en masa en dos etapas del monómero o monómeros haluro de vinilo o del monómero y comonómero ha-

10

15

20

25

30

1 luro de vinilo, produce un mayor rendimiento del que puede  
obtenerse en la misma vasija de reacción cuando se utiliza  
el procedimiento habitual de polimerización en masa en dos  
5 etapas. En el procedimiento de polimerización en masa en dos  
etapas de esta invención, la adición opcional de pequeñas  
cantidades de un caucho hidrocarbonado, disuelto o disperso  
en el monómero, a la segunda etapa de reacción evita eficaz-  
mente que el reactor se ensucie durante la polimerización.  
La adición opcional en la segunda etapa de una pequeña canti-  
10 dad de un agente tensoactivo disminuye beneficiosamente la  
porosidad del producto polimérico. Puede obtenerse un produc-  
to de pequeño tamaño de partícula por incorporación a la pri-  
mera etapa del proceso de polimerización en masa en dos eta-  
15 pas de un aditivo inerte finamente dividido, una mezcla tenso-  
activa, una mezcla de ambos o una poliolefina.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

##### Campo de la Invención

20 Esta invención se refiere a la preparación de (1) homo-  
polímeros y copolímeros de un haluro de vinilo, como el clo-  
ruro de vinilo, caracterizados por las propiedades de pequeño  
tamaño de partícula, mayor densidad aparente, absorción redu-  
cida de plastificante y fácil transformabilidad y (2) copolí-  
meros de un haluro de vinilo, como el cloruro de vinilo, con  
25 propiedades mejoradas de resistencia a los impactos.

La viscosidad de los plastisoles que utilizan resinas  
extendedoras es afectada no solamente por las características  
de absorción del plastificante de los polímeros sino también  
por el tamaño medio de partícula, la distribución de tamaños  
30 de partícula y la densidad aparente de las partículas. Ciertos  
polímeros de la invención son especialmente útiles como políme-

1 ros extendedores para esta aplicación. Estos polímeros también  
son útiles para la manufactura de filmes y como revestimien-  
tos de tejidos. Los polímeros de gran resistencia a los impac-  
tos de esta invención se utilizan en la preparación de piezas  
5 moldeadas.

Descripción de la técnica anterior

10 En un artículo titulado "Vapor Phase Polymerization of  
Vinyl Chloride" en el Journal of Applied Polymer Science,  
vol. 15, págs. 445-451, 1971, por Kahle y colaboradores, se  
describe un procedimiento para la polimerización de cloruro  
de vinilo utilizando un polímero líquido polimerizado en ma-  
sa como siembra para un proceso subsiguiente de polimeriza-  
ción en la fase de vapor. Se afirma que el producto presenta  
una absorción reducida de plastificante. En el procedimiento  
15 el poli(cloruro de vinilo) en polvo de aplicación general  
se muele hasta un tamaño adecuado para producir un polímero  
de pequeño tamaño de partícula. Procedimientos similares  
están descritos en las patentes estadounidenses 3.595.840 y  
3.622.553.

20 La patente francesa 1.588.381 describe la adición de  
cloruro de vinilo limpio e iniciador a una mezcla de reac-  
ción de cloruro de vinilo que ya ha sido polimerizada en ma-  
sa en un grado sustancial en un reactor de una sola etapa y  
el sometimiento de esta mezcla a polimerización en masa para  
25 obtener gránulos de poli(cloruro de vinilo) con excelente  
absorción de plastificante en frío y en diversos tamaños,  
de acuerdo con la duración de su permanencia en las condicio-  
nes de polimerización.

30 La patente estadounidense 3.583.956 se refiere a un  
procedimiento para la producción de copolímeros de cloruro

1 de vinilo con un punto de ablandamiento más bajo que el poli-  
(cloruro de vinilo), que consiste en polimerizar inicialmen-  
te el cloruro de vinilo hasta un grado de conversión del  
40 % como mínimo, añadir un monómero vinílico diferente en  
5 una proporción inferior a la de cloruro de vinilo residual  
sin reaccionar y proseguir la polimerización a una tempera-  
tura por lo menos 5°C más alta que la temperatura de la pri-  
mera polimerización, preferiblemente de 10 a 35°C más alta.  
La memoria indica que la reacción puede efectuarse en proce-  
10 dimientos de polimerización en masa, en solución, en emulsión  
o en suspensión, pero en los ejemplos solamente se describen  
los procedimientos de polimerización en suspensión.

La patente estadounidense 3.725.367 se refiere al uso  
de un látex de cloruro de vinilo como polímero de siembra en  
15 un proceso de polimerización en masa para obtener partículas  
de cloruro de vinilo de pequeño tamaño con una distribución  
granular estrecha dentro de los límites de 10 a 50 micras.

La patente estadounidense 3.687.923 se refiere a un  
procedimiento para la polimerización de cloruro de vinilo en  
20 masa que consiste en polimerizar una parte del monómero con  
objeto de formar polímero de siembra y posteriormente agregar  
una mayor proporción de monómero líquido y proseguir la poli-  
merización con agitación suave. La cantidad de monómero uti-  
lizada en la primera etapa de la polimerización debe ser co-  
25 mo mínimo un tercio del peso total de monómero que se somete  
a reacción. Un ejemplo muestra un producto que contiene 73 %  
de partículas con un tamaño comprendido entre 100 y 200 mi-  
cras.

La patente estadounidense 3.230.206 se refiere a un pro-  
30 cedimiento para la polimerización en suspensión de copolímeros

1 con una estructura heterogénea, buenas propiedades de fluidez  
y resistencia a los impactos a baja temperatura, por polime-  
rización de ésteres acrílicos y cloruro de vinilo. Una parte  
5 del cloruro de vinilo se agrega después de haberse formado  
del 5 al 20 % del copolímero.

La patente estadounidense 2.961.432 se refiere a un pro-  
cedimiento para la polimerización en masa de homopolímeros  
y copolímeros, en el que se forman mezclas de monómeros lí-  
quidos y polímero en polvo y se realiza la polimerización.  
10 El monómero utilizado corresponde al mismo monómero empleado  
para formar el polímero en polvo.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un método de obtención de  
un polímero de haluro de vinilo de alta densidad aparente,  
15 con absorción reducida de plastificante cuando se mezcla con  
una resina extendedora en un plastisol de poli(haluro de vi-  
nilo) y a un método de obtención de polímeros desusados de  
haluro de vinilo por polimerización con otros monómeros eti-  
lénicamente insaturados para proporcionar, además de propie-  
dades como baja absorción de plastificante y mayor densidad  
20 aparente, propiedades tales como viscosidad reducida del fun-  
dido, temperatura de transición vítrea más baja y mayor re-  
sistencia a los impactos. Mediante el procedimiento de la  
invención, pueden utilizarse como siembra partículas de un  
25 polímero o copolímero de haluro de vinilo en forma de polvo,  
como las producidas por los métodos convencionales de poli-  
merización en emulsión, suspensión o masa. Preferiblemente,  
estas partículas de siembra se utilizan en una post-polime-  
rización en estado líquido bajo las condiciones de polimeri-  
30 zación en masa, donde tiene lugar una nueva polimerización en

1 el interior de las partículas más que sobre la superficie  
de las partículas utilizadas como siembra. El proceso de  
post-polimerización de la invención puede ser integrado en  
un proceso de polimerización en masa líquida en dos fases,  
5 que comprende agitación a gran velocidad durante una primera  
fase en la que se convierten alrededor del 3 al 20 %, pre-  
feriblemente alrededor del 7 al 12 % del peso del monómero o  
monómeros, seguida de polimerización en una segunda fase  
con agitación a poca velocidad. En el procedimiento de poli-  
10 merización en dos fases de esta invención, se incorpora mo-  
nómero adicional al producto durante la reacción de la segun-  
da fase después de la conversión parcial del monómero o mo-  
nómeros en polímero. La productividad del reactor puede ser  
aumentada alrededor de un 25 % por el método de esta inven-  
15 ción. Habitualmente se utiliza iniciador adicional junto con  
el monómero adicional. Alternativamente, puede agregarse un  
iniciador adicional reactivo a temperatura más alta al co-  
mienzo de la reacción de la segunda etapa y efectuarse la  
post-polimerización a una temperatura de reacción más alta,  
20 adecuada para activar al iniciador adicional.

Mediante el método de la invención donde se prepara  
un polímero o copolímero de poli(haluro de vinilo) en un pro-  
cedimiento en masa en fase líquida en dos etapas y la post-  
25 polimerización se realiza durante una parte de la segunda  
etapa, pueden obtenerse productos de gran densidad aparente  
y baja absorción de plastificante por incorporación de can-  
tidades adicionales del mismo monómero o comonómeros de haluro  
de vinilo. No es necesario aislar la resina producida antes  
de la post-polimerización sino solamente polimerizar el monó-  
30 mero o comonómeros de haluro de vinilo hasta la forma de pol-

1 vo antes de la adición del mismo monómero o de un monómero  
diferente. Cuando se utiliza el mismo procedimiento pero se  
5 emplean monómeros diferentes en la etapa de post-polimeriza-  
ción; además de una absorción reducida del plastificante,  
puede obtenerse una menor viscosidad del fundido y una mayor  
resistencia a los impactos.

10 Cuando se desea producir polímeros de haluro de vinilo  
de pequeño tamaño de partícula por el procedimiento de polime-  
rización en masa, pueden utilizarse partículas de siembra  
obtenidas a partir de polímeros de haluro de vinilo polimeri-  
zados en emulsión o polimerizados en suspensión en el proce-  
15 dimiento de post-polimerización en masa en fase líquida de  
esta invención. Alternativamente; puede utilizarse el proce-  
dimiento de polimerización en masa en fase líquida descrito  
en la solicitud de patente estadounidense n° de serie 169.838,  
presentada el 6 de Agosto de 1971 y ahora abandonada y en  
su continuación en parte, solicitud de patente estadouniden-  
20 se copendiente número de serie 597.617, presentada el 21 de  
Julio de 1975, para producir partículas de siembra de peque-  
ño tamaño como base para el procedimiento de post-polimeri-  
zación de esta invención. Alternativamente, puede utilizarse  
el procedimiento de polimerización en masa en fase líquida  
de la patente estadounidense 3.933.771 y de la solicitud de  
25 patente antecedente de la misma, ahora abandonada, descrita  
más adelante o de la solicitud de patente estadounidense co-  
pendiente número de serie 674.202, presentada el 5 de Abril  
de 1976 y las solicitudes antecedentes de la misma ahora aban-  
donadas, descritas más adelante, para producir las partículas  
de siembra de pequeño tamaño.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

1

5

10

15

20

25

30

El método preferido de la invención considera la adición de un monómero como mínimo a un polímero o copolímero de base, polimerizado en masa en fase líquida, que funciona como partícula de siembra, seguido de post-polimerización de dichos monómeros para formar un polímero o copolímero con mayor densidad aparente, adsorción reducida de plastificante y, mediante la selección apropiada del monómero o monómeros adicionales agregados durante la reacción de post-polimerización, mayor resistencia a los impactos, viscosidad reducida del fundido y temperatura de transición vítrea más baja. El monómero o monómeros adicionales se agregan de una sola vez o continuamente en una fase del proceso en masa donde se ha conseguido la conversión del polímero de base o copolímero de base polimerizado en masa en un polvo. Esto significa una conversión de alrededor del 30 al 95 %, preferiblemente alrededor del 30 al 80 %. Cuando el monómero o monómeros adicionales se agregan continuamente, la velocidad de adición se ajusta de manera que se complete la adición antes de que termine el ciclo de polimerización. La proporción de monómero o monómeros agregados está comprendida generalmente entre alrededor de 1 y 200 % del peso del polímero convertido resultante, preferiblemente alrededor de 2 a 150 % en peso, calculado sobre el peso del polímero convertido resultante.

Un método menos preferido de la invención considera la adición de por lo menos un monómero a un polímero de base producido por un procedimiento de polimerización en suspensión o en emulsión. Se obtiene un producto polimérico con mayor densidad aparente, temperatura de transición ví-

1 trea más baja, viscosidad reducida del fundido y mayor re-  
sistencia a los impactos. Los polímeros producidos por el  
procedimiento de esta invención pueden presentar unas densi-  
dades aparentes de alrededor de 0,3 g/ml a 0,9 g/ml y unas  
5 resistencias a los impactos de alrededor de 2 a 30 pies.libras/  
pulgada de entalla (10,9-163,2 cm.kg/cm).

En el método de la invención donde se utilizan las  
partículas de siembra de un polímero de haluro de vinilo pro-  
ducido por un proceso de polimerización en masa en emulsión,  
10 suspensión o en fase líquida, el monómero adicional se agre-  
ga a las partículas de siembra pulverulentas y se inicia el  
proceso de polimerización en masa en fase líquida. En un  
aspecto preferido del procedimiento donde se obtiene un pro-  
ceso integrado de polimerización en masa, el haluro de vinilo  
15 monomérico puede ser polimerizado en una sola fase o en dos  
fases de polimerización en masa hasta que se consigue una con-  
versión del monómero comprendida entre el 30 y el 95 % apro-  
ximadamente, de preferencia entre el 30 y el 80 % aproxima-  
mente y después se agrega el monómero adicional que es un  
20 monómero diferente del haluro de vinilo monomérico utilizado  
inicialmente. Alternativamente, el monómero adicional puede  
ser igual o distinto al haluro de vinilo monomérico utiliza-  
do inicialmente, siempre que se emplee un aditivo de control  
del tamaño de partícula que se describe más adelante.  
25

El procedimiento preferido de polimerización en ma-  
sa en dos etapas utilizado en la invención está descrito en  
la patente británica 1.047.489 y en la patente estadounidense  
3.522.227, incorporándose ambas aquí por referencia.

30 Los monómeros de haluro de vinilo incluidos dentro  
de esta invención son, por ejemplo, fluoruro de vinilo, clo-

1 ruro de vinilo, bromuro de vinilo, yoduro de vinilo, fluo-  
ruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, bromuro de vini-  
liden, yoduro de vinilideno y similares, aunque se prefie-  
5 re el cloruro de vinilo. Se pretende incluir dentro de  
esta invención todos los compuestos etilénicamente insatura-  
dos  $\alpha$ -halogenados que sean capaces de experimentar una reac-  
ción de polimerización por adición. Los polímeros de esta  
invención pueden estar formados por materiales etilénica-  
mente insaturados  $\alpha$ -halogenados iguales o diferentes y, por  
10 lo tanto, la invención cubre los homopolímeros, copolímeros,  
terpolímeros y tetrapolímeros formados por polimerización  
por adición. Son ilustrativos de estos copolímeros un copo-  
límico de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno. El  
término "polímico de haluro de vinilo", en el sentido uti-  
15 lizado en esta memoria y en las reivindicaciones, incluye  
los homopolímeros y copolímeros de haluro de vinilo prepa-  
rados utilizando un haluro de vinilo y monómeros etilénica-  
mente insaturados copolimerizables con aquél.

20 Aunque la composición monomérica puede estar cons-  
tituida totalmente por monómeros de haluro de vinilo, esta  
invención también pretende incluir los copolímeros formados  
por polimerización con adición de radicales libres de una  
composición monomérica que contiene una cantidad predomina-  
25 te, v.g. como mínimo un 50 % de haluro de vinilo, preferi-  
blemente 80 % de un haluro de vinilo, y una cantidad mino-  
ritaria, v.g. hasta 50 % en peso, de otro material monomé-  
rico etilénicamente insaturado, copolimerizable con aquél.  
Preferiblemente, el otro material monomérico etilénicamen-  
30 te insaturado se utiliza en proporciones inferiores al 20 %  
en peso y todavía mejor en proporciones inferiores al 10 %

1 del peso total de los compuestos monoméricos utilizados en  
la preparación del polímero. Los materiales monoméricos  
etilénicamente insaturados adecuados que pueden ser utili-  
5 zados para formar copolímeros, terpolímeros e interpolíme-  
ros de base y similares, son ilustrados por los siguientes  
hidrocarburos monoolefínicos, a saber: monómeros que con-  
tienen solamente carbono e hidrógeno, incluidos materiales  
como etileno, propileno, buteno-1, 3-metil-buteno-1, 4-me-  
10 tilpenteno-1, penteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, 4,4-dimetil-  
buteno-1, octeno-1, deceno-1, estireno y sus derivados  
 $\alpha$ -alquílicos o  $\alpha$ -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 haloge-  
15 nados como  $\alpha$ -cloroestireno; ésteres monoolefínicamente in-  
saturados entre los que se encuentran los ésteres vinílicos,  
v.g. acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de  
vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo, benzoato de  
vinilo, caproato de vinilo, hexanoato de vinilo, p-cloro-  
20 benzoato de vinilo; metacrilatos de alquilo, v.g. metacri-  
lato de metilo, etilo, propilo y butilo, metacrilato de octi-  
lo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo; cro-  
tonatos de alquilo, v.g. crotonato de octilo; acrilatos de  
alquilo, v.g. acrilato de metilo, etilo, propilo, butilo,  
25 2-etilhexilo, estearilo, n-hexilo y n-octilo; acrilatos de  
hidroxiésteres y t-butilamino, v.g. acrilato de 2-etoxieti-  
lo y 2-metoxietilo; ésteres isopropenílicos, v.g. acetato  
de isopropenilo, propionato de isopropenilo, butirato de  
isopropenilo e isobutirato de isopropenilo; haluros de iso-  
30 propenilo, v.g. cloruro de isopropenilo; ésteres vinílicos  
de ácidos halogenados, v.g.  $\alpha$ -cloroacetato de vinilo,  $\alpha$ -clo-

1 ropropionato de vinilo y  $\alpha$ -bromopropionato de vinilo; ésteres alílicos y metálicos, v.g. cloruro de alilo, cianuro de alilo, clorocarbonato de alilo, nitrato de alilo, formiato de alilo y acetato de alilo y los correspondientes compuestos metálicos; ésteres de alcoholes alquénílicos, v.g. alcohol  $\beta$ -etilalílico y alcohol  $\beta$ -propilalílico; acrilatos de haloalquilo, v.g.  $\alpha$ -cloroacrilato de metilo,  $\alpha$ -cloroacrilato de etilo,  $\alpha$ -bromoalquilato de metilo,  $\alpha$ -bromoacrilato 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; itaconatos, v.g. itaconato de monometilo, itaconato de dimetilo e itaconato de dietilo; los monoésteres y diésteres de ácido itacónico con alcoholes C-3 a C-8; maleatos, v.g. maleato de monometilo, maleato de monoetilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo; los monoésteres y diésteres de ácido maleico con alcoholes C-3 a C-8; fumaratos, v.g. fumarato de monometilo, fumarato de monoetilo, fumarato de dimetilo y fumarato de dietilo; los monoésteres y diésteres de ácido fumárico con alcoholes C-3 a C-8; glutaconato de dietilo; nitrilos orgánicos monoolefínicamente insaturados como, por ejemplo, fumaronitrilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etacrilonitrilo, 1,1-dicianopropen-1,3-octenonitrilo, crotonitrilo y oleonitrilo;  $\alpha$ -ácidos carboxílicos monoolefínicamente insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonónico, ácido 3-butenóico, ácido cinámico, ácidos maleico, fumárico e itacónico, anhídrido maleico y similares. También son útiles las amidas de estos ácidos, como la acrilamida. También pueden incluirse los ésteres vinil-alquílicos y éte-

1 res vinílicos, v.g. éter vinilmetílico, éter viniletílico,  
éter vinilpropílico, éter vinil-n-butílico, éter vinil-iso-  
butílico, éter vinil-2-etilhexílico, éter vinil-2-cloroetí-  
5 lico, éter vinil-cetílico y similares; y sulfuros de vinilo,  
v.g. sulfuro de vinil- $\beta$ -cloroetilo, sulfuro de vinil- $\beta$ -etoxi-  
etilo y similares así como los hidrocarburos diolefinicamen-  
te insaturados conteniendo 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-clorobuta-  
10 dieno-1,3, 2,3-diclorobutadieno-1,3 y 2-bromobutadieno-1,3  
y similares.

Las composiciones monoméricas específicas para for-  
mar los copolímeros de base pueden ser ilustradas por cloru-  
ro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y acetato de vinilo,  
15 cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno y ésteres de  
ácido maleico o fumárico, cloruro de vinilo y/o cloruro de  
vinilideno y ésteres acrílicos o metacrílicos, cloruro de  
vinilo y/o cloruro de vinilideno y éter vinilalquílico. Es-  
tos ejemplos se dan como ilustrativos de las numerosas combi-  
20 naciones de monómeros posibles para la formación de copolí-  
meros. Esta invención pretende cubrir todas estas combina-  
ciones que caen dentro del alcance de la misma. Aunque se  
pretende que estas combinaciones estén incluidas dentro de  
los límites de esta invención, se prefiere que el polímero  
25 de base esté formado a partir de un haluro de vinilo mono-  
mérico solo y todavía mejor a partir de cloruro de vinilo.

El monómero o monómeros agregados después de la  
conversión parcial de monómero o monómeros pueden ser igua-  
les o diferentes al haluro de vinilo utilizado para formar  
30 el polímero de base, como se ha descrito anteriormente y,

1 cuando son diferentes, el monómero o monómeros están selec-  
cionados preferiblemente entre otras clases de monómeros  
que se polimerizan a una velocidad igual o superior que  
la del polímero de haluro de vinilo citado. Son ejemplos  
5 de monómeros útiles en el proceso de post-polimerización  
de la invención los citados a continuación. Cuando se desea  
una gran resistencia a los impactos en el producto del pro-  
cedimiento, se utilizan monómeros como las 1-olefinas de  
2 a 10 átomos de carbono, v.g. etileno, propileno, penta-  
10 no-1, buteno-1, octeno-1 y deceno-1; ésteres vinílicos como  
butirato de vinilo, estearato de vinilo, laurato de vinilo,  
caproato de vinilo y hexanoato de vinilo; metacrilatos de  
alquilo como metacrilato de octilo; acrilatos de alquilo  
como acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de  
15 butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo,  
acrilato de n-hexilo y acrilato de n-octilo; acrilatos de  
hidroxiéteres como acrilato de 2-metoxietilo y acrilato de  
2-etoxietilo; maleatos, fumaratos e itaconatos tales como  
maleato de monometilo, maleato de monetilo, maleato de di-  
20 metilo, maleato de dietilo, itaconato de monometilo, ita-  
conato de monoetilo, itaconato de dimetilo, itaconato de  
dietilo, fumarato de monometilo, fumarato de monetilo,  
fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo; maleatos, fuma-  
25 ratos e itaconatos de alquilo con una longitud de la ca-  
dena alquímica de C-3 a C-8; éteres vinil-alquílicos y  
éteres vinílicos, como éter vinilmetílico, éter viniletíli-  
co, éter vinilpropílico, éter vinil-n-butílico, éter vinil-  
isobutílico, éter vinil-2-etilhexílico y éter vinil-cetíli-  
30 co; hidrocarburos diolefinicamente insaturados conteniendo  
dos grupos olefínicos en relación conjugada, como butadie-

1 no-1,3, 2-metilbutadieno-1,3, 2,3-dimetilbutadieno-1,3 y 2-  
clorobutadieno-1,3. Los valores de la resistencia a los impac-  
tos de los polímeros de esta invención son alrededor de 2 a  
5 30 pies.libras/pulgada a la temperatura ambiente (10,9 a 163,2  
cm.kg/cm).

10 Cuando se desea producir por el procedimiento de es-  
ta invención copolímeros con buena resistencia a los impactos  
a temperaturas inferiores a la ambiente así como resistencia  
a los impactos a la temperatura ambiente, se utiliza un mo-  
nómero de haluro de vinilo solo o en mezcla con otros monóme-  
ros para formar el polímero de base y el proceso de post-po-  
limerización utiliza un monómero o monómeros como los acrilato-  
15 tos que pueden ser polimerizados solos para formar homopolí-  
meros cauchíferos con temperaturas de transición vítrea de  
10°C o más bajas. Los ésteres acrílicos son especialmente inte-  
resantes como monómeros para uso en la obtención de copolíme-  
ros de haluro de vinilo con buena resistencia a los impactos.  
Los ésteres acrílicos que han resultado útiles son aquéllos  
20 que contienen alrededor de 2 a 15 átomos de carbono en el gru-  
po alquilo, preferiblemente alrededor de 2 a 11 átomos de car-  
bono y todavía mejor alrededor de 4 a 8 átomos de carbono.  
Estos monómeros se agregan de una sola vez o continuamente al  
proceso de polimerización en masa de la invención, cuando se  
25 ha obtenido una conversión del polímero de haluro de vinilo  
de base comprendida entre el 30 y el 95 % aproximadamente,  
preferiblemente entre el 50 y el 95 % aproximadamente de con-  
versión, en un momento en que el polímero de base se encuentra  
en forma de polvo. Los ésteres acrílicos preferidos como mono-  
30 nómeros para la producción de polímeros con resistencia a los  
impactos a baja temperatura son el acrilato de 2-etilhexilo,

1 el acrilato de n-hexilo y el acrilato de n-octilo.

La polimerización en masa por radicales libres puede tener lugar de acuerdo con el procedimiento de esta invención a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C. La reacción

5 de polimerización se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres. Los iniciadores de radicales libres útiles son los peróxidos, persulfatos, ozónidos, hidroperóxidos, perácidos y percarbonatos orgánicos o inorgánicos, compuestos azo, sales de diazonio, diacetatos, peroxisulfonatos,

10 sistemas de triálquilborano-oxígeno y óxidos de aminas. El azo-bis-isobutironitrilo es especialmente útil en esta invención. El catalizador se utiliza a concentraciones que oscilan aproximadamente entre 0,01 y 1,0 % en peso, calculado sobre el peso total de los monómeros. Para uso en la polimerización

15 en masa, en suspensión y en solución, se emplean generalmente los catalizadores que son solubles en la fase orgánica, tal como peróxido de benzofilo, peróxido de diacetilo, azo-bis-isobutironitrilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, azo-bis( $\alpha$ -metil- $\gamma$ -carboxibutironitrilo), peróxido de caprililo, peróxido de laurofílo, hidrocioruro de azo-bis-isobutiramidina, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de 2,4-diclorobenzofílo, azo-bis-( $\alpha$ ,  $\gamma$ -dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo). Preferiblemente, el iniciador utilizado está

20 seleccionado entre el grupo de iniciadores conocidos en la técnica anterior como "catalizadores calientes" o los que presentan un alto grado de actividad iniciadora de radicales libres. Los iniciadores con menor grado de actividad son menos convenientes porque requieren unos tiempos de polimerización más prolongados. Asimismo, los largos tiempos de polimerización

25 pueden producir una degradación preliminar del producto,

30

1        puesto de manifiesto por problemas de color, v.g. aparición  
de un tono rosado.

5        Los productos de polimerización de esta invención  
pueden mezclarse con diversos aditivos inertes convenciona-  
les como cargas, colorantes y pigmentos. Además, los produc-  
tos de polimerización deben mezclarse con plastificantes,  
lubricantes, termoestabilizantes y estabilizantes de ultra-  
violeta, a voluntad.

10        En el método de post-polimerización en masa en fa-  
se líquida de esta invención, todas las otras condiciones y  
medidas son las empleadas convencionalmente en los procedi-  
mientos anteriormente conocidos para la polimerización en ma-  
sa del cloruro de vinilo que comprende una polimerización en  
15        dos etapas como la descrita en la patente británica 1.047.489  
y en la patente estadounidense 3.522.227, cuya descripción  
de incorpora aquí por referencia. En un proceso de post-po-  
limerización integrado de esta invención, con una polimeriza-  
ción en masa en dos etapas para el haluro de vinilo, la reac-  
ción se lleva a cabo en un reactor de la primera etapa con  
20        medios seleccionados para agitar el monómero o monómeros de  
un tipo capaz de proporcionar un alto grado de cizallamiento,  
denominados comúnmente agitadores del "tipo de turbina ra-  
dial". Al principio de la reacción de la primera etapa, la  
vasija se carga con una composición de monómeros a la que se  
25        ha agregado un catalizador. Puede utilizarse cualquier cata-  
lizador de polimerización generalmente empleado en los méto-  
dos de polimerización en masa, es decir, los descritos ante-  
riormente, en el grado en que es usual para los procesos de  
polimerización en masa. Después de la adición del monómero  
30        cloruro de vinilo al reactor de la primera etapa, se evacúa

1 una pequeña cantidad de monómero en el proceso de expulsión  
del aire de la vasija del reactor de la primera etapa. La  
velocidad del agitador del tipo de turbina generalmente está  
comprendida entre 500 y 2000 revoluciones por minuto o una  
5 velocidad de la punta de alrededor de 2 a 7 metros por segun-  
do en el reactor de la primera etapa. En el reactor de la  
segunda etapa se utiliza una velocidad de la punta de alre-  
dedor de 0,5 a 2 metros por segundo. Estas cifras no deben  
considerarse como valores limitativos. Tan pronto como se  
10 ha obtenido en el reactor de la primera etapa una conversión  
de por lo menos alrededor del 3 al 20 % de la composición de  
monómeros, el contenido de la vasija se trasiega a una vasi-  
ja de polimerización de segunda etapa, provista para producir  
una agitación de pequeña velocidad y bajo cizallamiento con  
15 objeto de garantizar un control apropiado de la temperatura  
en el medio de reacción.

Por el método de esta invención pueden obtenerse po-  
limeros de pequeño tamaño de partícula. El tamaño de las par-  
tículas de polímero es menor que el obtenido en los métodos  
20 de la técnica anterior gracias a la incorporación de un adi-  
tivo o de un agente tensoactivo o de una mezcla de los mis-  
mos a la primera etapa del proceso de polimerización en masa.  
Así, se incorporan al monómero o monómeros, en un reactor  
de polimerización de primera etapa, de 0,001 % a 5 % en peso  
25 calculado sobre el monómero o los monómeros presentes en la  
primera etapa de la polimerización del cloruro de vinilo,  
de un aditivo que controla el tamaño de partícula del polí-  
mero, teniendo este aditivo un tamaño de partícula medio com-  
prendido aproximadamente entre 0,001 y 50 micras. Un aditivo  
30 adecuado es la sílice vaporizada vendida por Degussa con el

1 nombre comercial de "Aerosil". La sílice puede ser tratada  
con un agente que la haga hidrófoba. Este agente de trata-  
5 miento es el diclorodimetilsilano que se utiliza para produ-  
cir una sílice vaporizada vendida bajo el nombre comercial  
de "Aerosil R-972" por Degussa. La sílice empleada es prefe-  
10 riblemente sílice vaporizada con un tamaño medio de partícula  
inferior a  $10^{-1}$  micras.

15 Se considera la posible utilización de materia sólida  
en partículas, orgánica e inorgánica, que sea a la vez in-  
soluble en el cloruro de vinilo monomérico y sólida a tempe-  
raturas por lo menos hasta la de reacción, en combinación con  
los monómeros descritos en esta invención en un proceso de po-  
limerización en masa con objeto de obtener una reducción del  
tamaño de partícula de los polímeros producidos. El tamaño de  
partícula medio de la materia en partículas sólida e inerte  
20 puede estar comprendido entre 0,001 micras y unas 50 micras  
preferiblemente. Un ejemplo de un material orgánico sólido  
en partículas, útil en el procedimiento de esta invención,  
es el cloruro de vinilo polimerizado en emulsión con un ta-  
maño medio de partícula de 2 micras. Son ejemplos de materia-  
les inorgánicos sólidos en partículas distintos de la sílice  
vaporizada y útiles en el procedimiento de esta invención los  
25 carbonatos como los de calcio, magnesio, cinc, cadmio y bario,  
los silicatos de aluminio y el talco. Cuando pueden agregarse  
grandes cantidades de materia inerte sólida al monómero sin  
contribuir excesivamente al precio de coste o sin perjudicar  
las propiedades físicas de los polímeros obtenidos, es posible  
30 utilizar materias sólidas inertes en partículas, orgánicas o  
inorgánicas, con un tamaño medio de partícula que puede llegar  
hasta 50 micras. De esta forma puede obtenerse una cantidad

1 operable de materia inerte sólida en partículas útil a partir de materiales con un tamaño de partícula medio superior al preferido anteriormente.

5 Los agentes tensoactivos utilizados en combinación con el monómero o monómeros de haluro de vinilo pueden ser del tipo no iónico, catiónico o aniónico y se encuentran en la primera etapa de reacción en una proporción del 0,01 al 5 % en peso, calculado sobre el peso de monómero o monómeros presentes en la primera fase de polimerización.

10 Los agentes tensoactivos son agentes orgánicos con moléculas estructuralmente asimétricas, que contienen radicales hidrófilos e hidrófobos. Los no iónicos no se ionizan pero pueden adquirir un carácter hidrófilo de una cadena lateral oxigenada, habitualmente de polioxietileno. La parte de  
15 la molécula soluble en aceite puede ser de carácter alifático o aromático. Los catiónicos se ionizan de manera que la porción soluble en aceite está cargada positivamente. Los ejemplos principales son los haluros de amonio cuaternario tales como el cloruro de bencetonio y el cloruro de cetalconio. Los  
20 aniónicos forman iones cargados negativamente contenidos en la porción soluble en aceite de la molécula. El grupo ionizable es la porción hidrófila. Son ejemplos las sales sódicas, los ácidos orgánicos, como el ácido esteárico y los sulfonatos o sulfatos como los alquilarilsulfonatos, es decir, sulfonatos  
25 de dodecibenceno y sulfatos de alcoholes primarios de cadena lineal o de alcoholes grasos o productos del proceso oxo, es decir, laurilsulfato sódico. Son ejemplos de agentes tensoactivos no iónicos que han resultado eficaces los octilfenoxipoli-  
30 etoxietanoles vendidos bajo el nombre comercial de "Triton X-100" y "Triton X-35" por la Rohm & Haas Company, Filadelfia,

1 Pensilvania. Son ejemplos de agentes tensoactivos aniónicos  
los siguientes: estearatos de calcio, cinc, magnesio y níquel.  
Un ejemplo de un agente tensoactivo catiónico eficaz es una  
amina cuaternizada vendida bajo el nombre comercial de  
5 "Quaternary O" por la Ciba-Geigy Corporation.

Otros ejemplos adicionales de agentes tensoactivos  
adecuados y descripciones más detalladas de su composición  
se encuentran en la obra de McCutcheon, Detergents and Emul-  
sifiers, N. American Ed., 1975 Annual, págs. 35-295, cuyo  
10 tema pertinente se incorpora aquí por referencia.

Otros detalles del uso de los aditivos antes descri-  
tos para controlar el tamaño de partícula y de los agentes  
tensoactivos pueden obtenerse en la solicitud de patente es-  
tadounidense copendiente antes mencionada, número de serie  
15 597.617, presentada el 21 de Julio de 1975, que se incorpora  
aquí por referencia.

El uso de un aditivo poliolefinico en la primera  
etapa de la polimerización en dos etapas de un haluro de vi-  
nilo de acuerdo con esta invención permite un control espe-  
cialmente bueno del tamaño de partícula del producto y tam-  
20 bién inhibe la formación de incrustaciones en el reactor.  
Cuando se emplea cualquiera de los agentes de control del ta-  
maño de partícula de la invención, es ventajoso agregar a la  
reacción la poliolefina adicional, preferiblemente al princi-  
25 pio de la segunda etapa de reacción, para inhibir la forma-  
ción de incrustaciones.

Ventajosamente, cuando se emplea una poliolefina en  
la segunda etapa de la polimerización de acuerdo con una forma  
preferida de la invención antes descrita, puede agregarse un  
30 agente tensoactivo del tipo antes descrito a dicha poliolefi-

1 na de la segunda etapa, siendo la cantidad de agente tenso-  
activo alrededor de 0,01 a 0,2 % sobre el peso del monómero  
de haluro de vinilo agregado hasta ese momento.

5 La presencia antes mencionada del agente tensoacti-  
vo en la segunda etapa del proceso de polimerización de esta  
invención produce un llenado más completo de los intersti-  
cios en las partículas del producto polimérico, es decir,  
disminuye la porosidad de las partículas de producto polimé-  
rico. Esta disminución de la porosidad de las partículas re-  
10 duce beneficiosamente la viscosidad de las formulaciones de  
plastisol que incorporan este producto como resina extendedo-  
ra. Por consiguiente, la adición del agente tensoactivo a la  
segunda etapa de la polimerización en combinación con cual-  
quiera de los aditivos de control del tamaño de partícula  
15 de ésta invención es beneficioso incluso aunque no se agregue  
poliolefina a la segunda etapa de la polimerización.

Los aditivos poliolefínicos de esta invención son  
homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de olefinas hidro-  
20 carbonadas alifáticas de 2 a 8 átomos de carbono. Los políme-  
ros de las olefinas mencionadas que también pueden contener  
restos de monómeros de polienos hidrocarbonados alifáticos,  
v.g. dienos o trienos, de 4 a 18 átomos de carbono, también  
pueden ser utilizados aquí. Aunque ventajosamente los políme-  
ros olefínicos empleados en la invención contienen solamente  
25 hidrógeno como sustituyentes, también pueden utilizarse polí-  
meros olefínicos halogenados como poliolefinas cloradas, bro-  
madas y fluoradas. El peso molecular promedio en peso de los  
polímeros, copolímeros y terpolímeros olefínicos empleados  
como aditivos puede variar aproximadamente entre 50.000 y  
30 300.000 y más, pudiendo llegar hasta 1.000.000 o más. Preferi-

1 blemente el aditivo poliolefinico empleado en la primera  
etapa de este procedimiento tiene un peso molecular promedio  
en peso de alrededor de 50.000 a 1.000.000 mientras que pre-  
5 feriblemente el aditivo poliolefinico agregado a la segunda  
etapa tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a  
300.000 aproximadamente. También preferiblemente, el aditivo  
poliolefinico de la primera etapa es un polímero olefinico  
modificado con polieno, del tipo descrito anteriormente mien-  
10 tras que el aditivo poliolefinico de la segunda etapa está  
ventajosamente exento de restos de monómeros poliénicos.

En general, la cantidad de poliolefina agregada a  
la primera etapa de polimerización de acuerdo con la inven-  
ción es alrededor de 0,05 a 4 % en peso, preferiblemente alre-  
15 dedor de 0,1 a 2 % en peso, calculado sobre el peso de monó-  
mero o monómeros empleados en la primera etapa de reacción.  
La cantidad de poliolefina cargada a la reacción al principio  
de la segunda etapa puede ser solamente de alrededor de 0,05  
a 0,5 % en peso, calculada sobre el haluro de vinilo monomé-  
20 rico, pero más habitualmente es alrededor de 0,05 al 3 % en  
peso, preferiblemente alrededor de 0,1 a 2 % en peso, calcula  
da sobre el peso de monómero cargado hasta el momento de la  
adición de la poliolefina al principio de la segunda etapa  
de la reacción de polimerización.

25 El uso de polímeros olefinicos en los procedimientos  
de polimerización en masa de haluros de vinilo está descrito  
con más detalle en la solicitud de patente estadounidense  
copendiente número de serie 674.202, presentada el 5 de Abril  
de 1976, que es una continuación en parte de la número de  
30 serie 427.895, presentada el 26 de Diciembre de 1973 y ahora  
abandonada, que a su vez es una continuación en parte de la

1 número de serie 251.099, presentada el 8 de Mayo de 1972 y  
ahora abandonada. Estas solicitudes de patentes estadouni-  
denses se incorporan aquí por referencia.

5 Por lo tanto, un objeto de esta invención es propor-  
cionar un procedimiento de polimerización en masa para la  
producción de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo  
de elevado peso molecular, con un tamaño de partícula peque-  
ño y donde la partícula o aglomerado individual se caracte-  
riza por no ser porosa. Las partículas porosas se cree que  
10 quedan rellenas con un poli(cloruro de vinilo) de bajo peso  
molecular que hace que estas partículas de poli(cloruro de  
vinilo) polimérico o copolimérico sean más resistentes a la  
solvatación a la temperatura ambiente que los polímeros y  
copolímeros de la técnica anterior.

15 La temperatura de reacción en los reactores de la  
primera y segunda etapa está comprendida generalmente entre  
unos 25 y unos 80°C, preferiblemente entre unos 30 y unos  
70°C. La presión de reacción en el reactor de la primera eta-  
20 pa está comprendida generalmente entre unas 130 psi y unas  
210 psi (9,1 y 14,7 kg/cm<sup>2</sup>), preferiblemente entre unas 150  
y 190 psi (10,5 y 13,3 kg/cm<sup>2</sup>) y corresponde a la temperatura  
utilizada en el proceso y es el resultado de ella. La presión  
de reacción en el reactor de la segunda etapa está compendi-  
25 da generalmente entre 80 y 180 psi (5,6 y 12,6 kg/cm<sup>2</sup>) prefe-  
riblemente entre unas 90 y 105 psi (6,3 y 7,3 kg/cm<sup>2</sup>) y tam-  
bién corresponde a la temperatura utilizada en el proceso y  
es el resultado de ella.

30 Durante la post-polimerización, la temperatura del  
contenido del reactor puede elevarse desde unos 30-70°C hasta  
unos 60-80°C, siendo este aumento de la temperatura de polime-

1           rización del orden de 10 a 50°C y la presión puede elevar-  
se desde unas 115-215 psi (8,0-15,0 kg/cm<sup>2</sup>) hasta unas 160-  
265 psi (11,2-18,5 kg/cm<sup>2</sup>) para iniciar la reacción cuando  
5           se agrega un iniciador de temperatura más alta al principio  
de la segunda etapa de un proceso de polimerización en masa  
en dos etapas. Pueden obtenerse más detalles sobre el procedi-  
miento de polimerización en masa en dos etapas donde la tempe-  
ratura del contenido del reactor se eleva durante la segunda  
10           etapa del procedimiento en la solicitud de patente estadouni-  
dense del mismo autor, número de serie 379.886, presentada el  
16 de Julio de 1973 y ahora abandonada y en su continuación  
en parte número de serie 482.111, presentada el 24 de Junio  
de 1974 y publicada ahora como patente estadounidense número  
15           3.933.771, que se incorporan aquí por referencia.

          Cuando la post-polimerización se realiza a una tem-  
peratura de reacción más alta que la utilizada inicialmente  
en la segunda etapa del proceso de polimerización, esta post-  
polimerización produce partículas que no son porosas y son me-  
20           nos susceptibles a la solvatación cuando están en contacto a  
la temperatura ambiente con un plastificante primario del po-  
li(cloruro de vinilo) o de los copolímeros de poli(cloruro de  
vinilo). Los polímeros también funden a una temperatura más  
baja.

25           En el procedimiento de la invención, se agrega monó-  
mero adicional durante la segunda etapa de la polimerización  
en masa. Además de las ventajas antes mencionadas de la post-  
polimerización, la adición de monómero durante la segunda eta-  
pa tiene la ventaja de aumentar el rendimiento de polímero, ya  
30           que mediante la adición de monómero durante la segunda etapa  
se obtiene un mayor rendimiento de producto en la vasija de

1 reacción utilizada. De esta forma puede aumentarse la produc-  
tividad del reactor en un 25 % aproximadamente.

5 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar mejor  
esta invención pero sin limitarla a los mismos. En esta me-  
moria y en las reivindicaciones, todas las partes y porcenta-  
jes se dan en peso, todas las presiones son presiones mano-  
métricas y todas las temperaturas se dan en grados centígra-  
dos salvo indicación en contrario.

10 EJEMPLO 1

Control

15 En un reactor de primera etapa de tipo vertical, con  
una capacidad de 2,5 galones (9,5 litros) y construido en  
acero inoxidable, provisto de un agitador del tipo de tur-  
bina radial, se introducen 5,2 g de sílice vaporizada trata-  
da con diclorodimetilsilano, 5,0 g de Triton X-100, 2,0 g  
de una solución al 29 % de peróxido de acetilciclohexanosul-  
fonilo en ftalato de dimetilo, vendido bajo el nombre comer-  
cial de "Lupersol 228P" por la Lucidol Division de la Pennwalt  
20 Company y 1,0 g de una solución al 40 % de peroxidicarbonato  
de di-2-etilhexilo en esencia mineral, vendido bajo el nombre  
comercial de "Lupersol 223M" por la Lucidol Division de la  
Pennwalt Company. Se agregan al reactor 11,0 libras (4,99 kg  
de cloruro de vinilo a una temperatura de 20°C y se evacúan  
25 1,0 libras (0,45 kg) del cloruro de vinilo monomérico a la  
atmósfera para expulsar el aire del reactor. Se eleva lenta-  
mente la temperatura de la mezcla del reactor mientras se agi-  
ta utilizando el agitador del tipo de turbina radial a gran  
velocidad, de 2000 rpm, hasta una temperatura de 67°C a lo  
30 largo de un periodo de 1 hora y se mantiene a esta temperatu-  
ra durante un periodo de 15 minutos a una presión de reacción

1 de 167 psi (11,7 kg/cm<sup>2</sup>).

Después se trasiega la mezcla a una vasija de reacción de acero inoxidable de 5 galones (18,9 litros) que contiene 2,2 g de "Lupersol 223M" y 3,0 g de peróxido de lauroilo y 7 libras (3,17 kg) de cloruro de vinilo agitando a poca velocidad. Se evacúan 1,5 libras (0,68 kg) de cloruro de vinilo para expulsar el aire del reactor. La mezcla se calienta a 50°C y la presión asciende a 105 psi (47,8 kg/cm<sup>2</sup>). Estas condiciones se mantienen durante un periodo de 4,5 horas. Después se calienta la mezcla y se mantiene una presión de 170 psi (11,9 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) durante 2,0 horas. El monómero que no ha reaccionado se saca y se recoge en un circuito de condensación que incorpora un filtro con objeto de separar cualquier partícula de polímero arrastrada. Las últimas trazas de monómero residual absorbidas por las partículas de polímero se eliminan colocando el polimerizador bajo vacío dos veces sucesivas y cambiando a atmósfera de nitrógeno entre ellas. Después toda la composición polimérica se pasa por un equipo tamizador. De esta forma, se obtiene un polímero pulverulento con un rendimiento de 13 libras (5,90 kg) de polímero. El polímero tiene un tamaño medio de partícula de 48 micras, indicado por medidas en el contador Coulter.

EJEMPLO 2

Se prepara un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa por el procedimiento de esta invención, utilizando las mismas proporciones de ingredientes que en el Ejemplo 1 pero se añaden 10,0 libras (4,54 kg) de monómero desgasificado después de 4,5 horas de polimerización en la segunda etapa y se prosigue la polimerización durante 4 horas más. De esta forma se obtiene un polímero pulverulento

1 con un rendimiento de 20 libras (9,07 kg).-- El polímero tiene un tamaño medio de partícula de 51 micras, indicada por medidas en el contador Coulter.

5 Utilizando las resinas preparadas en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, se forman plastisoles de la siguiente formulación: 70 partes de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en emulsión, vendido bajo el nombre comercial de "Geon 121" por B.F. Goodrich Chemical Company, 10 30 partes de la resina de poli(cloruro de vinilo) polimerizada en masa producida en los Ejemplos anteriores y 60 partes de ftalato de dioctilo. Los plastisoles se preparan en la forma habitual combinando los ingredientes, mezclándolos hasta uniformidad con agitación a gran velocidad y desaireado para 15 eliminar el aire atrapado. La viscosidad se evalúa con un viscosímetro Brookfield modelo LVT, manteniendo el plastisol a una temperatura de  $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$ . Se utiliza una aguja del n° 3 y la viscosidad se determina como sigue, después de envejecer el plastisol durante 2 horas:

20	<u>Plastisol preparado utilizando la resina del</u>	<u>Viscosidad Brook- field (centipoises)</u>
	Ejemplo 1	5.350
	Ejemplo 2	3.700

EJEMPLO 3

25 En un autoclave de vidrio de 1 litro, provisto de una paleta agitadora espiral, se introducen 180 g de un polímero de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en masa. El reactor se evacúa hasta una presión de 0,05 mm de mercurio y después se presuriza a 100 psig ( $7 \text{ kg/cm}^2$  manométricos) con nitrógeno. Se repite este proceso y después se añaden 0,5 ml 30 de una solución al 21 % de peróxido de acetilciclohexanosul-

1 fonilo en esencia mineral. Se evacúa el reactor, se enfría  
a 5-10°C, se agregan 345 g de cloruro de vinilo y se eyacúan  
30 g. La camisa del reactor se calienta con agua a 80° y  
5 la suspensión se calienta a una temperatura de 72°C dentro  
del reactor. Después de un periodo de 2 horas a esta tempe-  
ratura, se enfría el reactor a 30°C y el cloruro de vinilo  
se destila del reactor durante un periodo de 2 horas. Se  
obtienen 310 g de polímero después de secar a 50°C durante  
16 horas.

10           Examinando el cloruro de vinilo por microscopía  
óptica se observa un tamaño medio de partícula de unas 56  
micras. El polímero de partida polimerizado en masa tiene un  
tamaño medio de partícula de 49 micras. Para evaluar las pro-  
15 piedades de absorción del plastificante, se prepara un plas-  
tisol corriente con 70 partes de poli(cloruro de vinilo) po-  
limerizado en emulsión, vendido bajo el nombre comercial de  
"Geon 121" por la B.F. Goodrich Chemical Company, 30 partes  
del polímero post-polimerizado que ha de ser evaluado y 60  
20 partes de ftalato de di-isooctilo. Un plastisol preparado  
utilizando el polímero de poli(cloruro de vinilo) de partida  
polimerizado en masa presenta una viscosidad de 4350 centi-  
poises, medida con un viscosímetro Brookfield LVT, aguja n°3,  
velocidad 12 rpm a 25°C y 2 horas de envejecimiento. Un plas-  
25 tisol similar preparado utilizando el producto del proceso  
de post-polimerización de esta invención presenta una viscosi-  
dad de 2805 centipoises.

30           De forma similar, los polvos de poli(cloruro de vi-  
nilo) preparados por polimerización en suspensión y alterna-  
tivamente por polimerización en emulsión se utilizan en lugar  
del polímero polimerizado en masa utilizado anteriormente pa-

1 ra producir resinas extendedoras útiles en la preparación de plastisoles.

.....  
EJEMPLO 4  
.....

Control

5 Se prepara un cloruro de vinilo polimerizado en masa en dos etapas utilizando un reactor de acero inoxidable de 1 litro, por adición de una mezcla de 0,10 ml de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo como solución al 29 % en ftalato de dimetilo y 0,25 ml de peroxidicarbonato de di(2-  
10 etilhexilo) como solución al 40 % en esencia mineral. El reactor es alternativamente evacuado y presurizado con nitrógeno hasta una presión de 150 psig (10,0 kg/cm<sup>2</sup> manométricos). El reactor se carga con 500 g de cloruro de vinilo monomérico y se prosigue la polimerización durante 20 minutos a 70°C.  
15 Después se trasiega el contenido del reactor a otro reactor tubular que contiene 250 g de cloruro de vinilo, 0,20 ml de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo como solución al 29 % en ftalato de dimetilo y 0,5 ml de peroxidicarbonato de di(2-  
20 etilhexilo) como solución al 40 % en esencia mineral. La polimerización en este reactor de la segunda etapa se prosigue durante 5 horas a 65°C. Después se aísla el polímero evacuando el exceso de cloruro de vinilo y se obtiene en forma de polímero seco.

.....  
EJEMPLOS 5 y 6  
.....

25 En la siguiente tabla, se agrega acrilato de metilo durante la segunda etapa de la reacción de polimerización en masa del cloruro de vinilo, utilizando los mismos ingredientes, proporciones de ingredientes y condiciones de reacción que en el Ejemplo 4; a excepción de que 2 horas después de  
30 iniciarse la segunda etapa de polimerización, se agrega a la

1 mezcla de polimerización un monómero introduciéndolo en una  
bomba de acero presurizada a 200 psig ( $14 \text{ kg/cm}^2$  manométricos) de nitrógeno. En el momento de la adición se abren dos  
5 válvulas que conectan la bomba presurizada y el reactor para completar la adición.

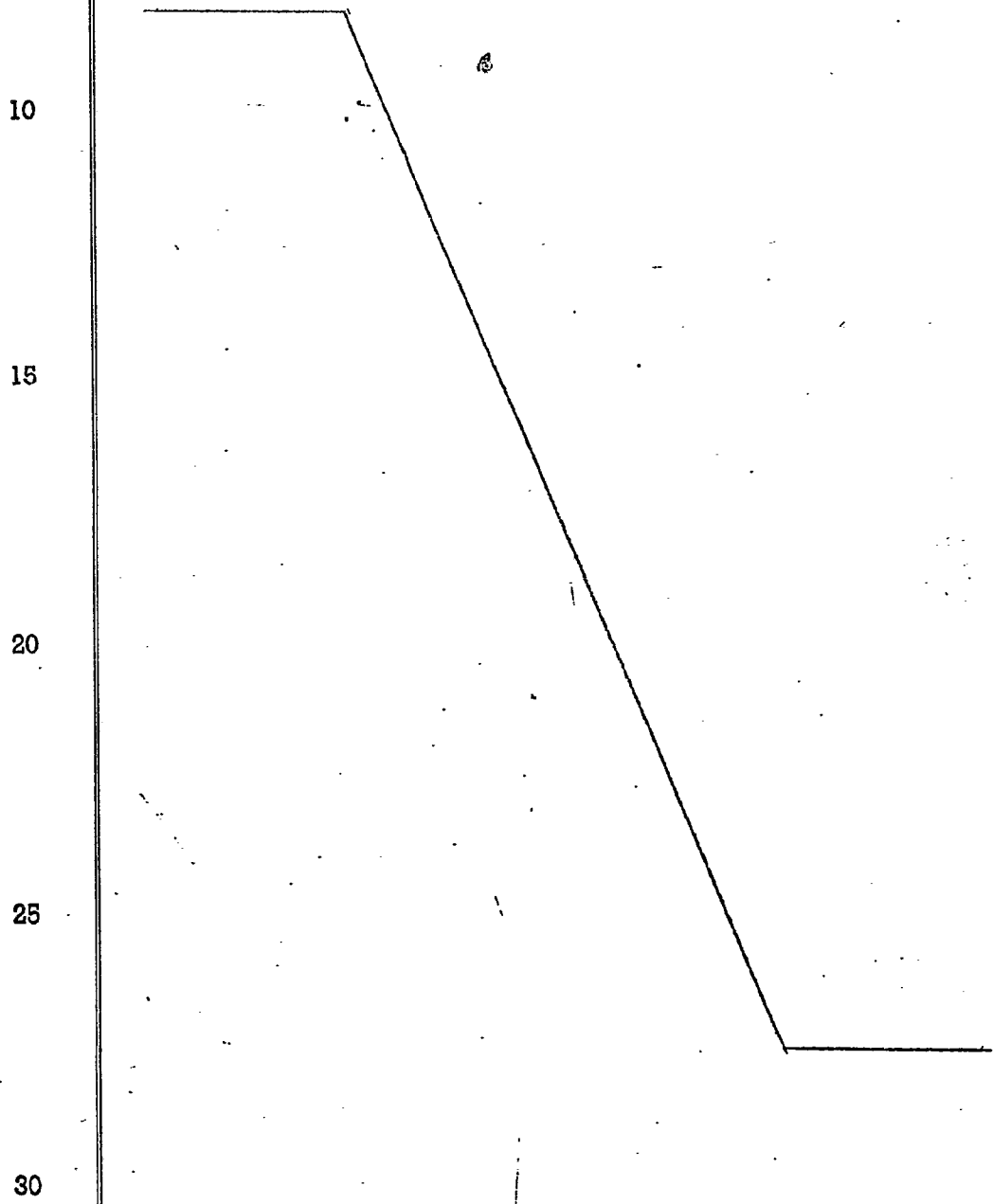


TABLA I

Ej. n°	Porcentaje de monómero (sobre el cloruro de vinilo cargado)	Monómero adicional	Rendimiento (%)	Peso molecular (promedio en peso)	Densidad aparente (g/ml)	Temperatura de transición vítrea (°C)	Viscosidad del fundido a 1 (0,2 y 2,0" (5,0 y 50,4 mm/min); 2 horas	Viscosidad del plastisol <sup>2</sup> (viscosímetro Brookfield LVT, aguja n°3, 12 rpm, 25°C)
4	ninguno	ninguno	70	83.200	0,46	73	8,65 x 10 <sup>-4</sup> 1,9 x 10 <sup>-4</sup>	Al cabo de 2 horas: 6500 Al cabo de 24 horas: 7700
5	2	acrilato de metilo	70,2	84.800	0,53	65	8,04 x 10 <sup>-4</sup> 1,89 x 10 <sup>-4</sup>	5200 6200
6	3,6	acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66	64	7,45 x 10 <sup>-4</sup> 1,68 x 10 <sup>-4</sup>	3300 3800

1 Viscosidad del fundido evaluada sobre el polímero que contiene 2 % de S,S'-diis-isoociltmercaptoacetato de dibutilestaño, vendido bajo el nombre comercial de "M & F-31" por la M & T Chemicals, Inc., Co., utilizando un reómetro Instron colocado a 200°C.

2 Viscosidad del plastisol basada en un plastisol corriente que contiene 70 partes de poli(cloruro de vinilo) polimerizado en emulsión, 60 partes de ftalato de diisocitilo y 30 partes del polímero que ha de ser evaluado.

TABLA I

Ej. n°	Porcentaje de monómero (sobre el cloruro de vinilo cargado)	Monómero adicional	Rendimiento (%)	Peso molecular (promedio en peso)	Densidad aparente (g/ml)
4	ninguno	ninguno	70	83.200	0,46
5	2	acrilato de metilo	70,2	84.800	0,53
6	3,6	acrilato de metilo	71,4	95.600	0,66

1 Viscosidad del fundido evaluada sobre el polímero que contiene 2 % de tilestaño, vendido bajo el nombre comercial de "M & T-31" por la M & metro Instron colocado a 200°C.

2 Viscosidad del plastisol basada en un plastisol corriente que contiene limerizado en emulsión, 60 partes de ftalato de diisooctilo y 30 part

1

5

10

15

20

25

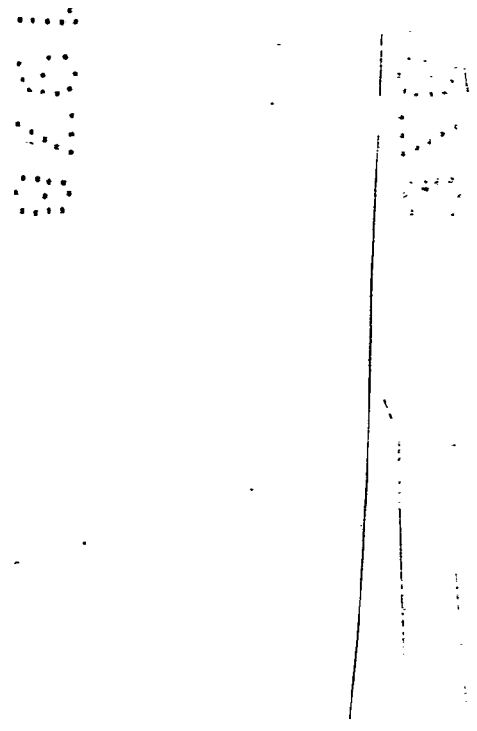
30

TABLA I

Peso molecular (promedio en peso)	Densidad aparente (g/ml)	Temperatura de transi- ción vítrea (°C)	Viscosidad del fundi- do <sup>1</sup> (0,2 y 2,0" (5,0 y 50,4 mm/min)	Viscosidad del pastisol <sup>2</sup> (viscosímetro Brookfield LVT, aguja n°3, 12 rpm, 25°C)	
				Al cabo de 2 horas	Al cabo de 24 horas
83.200	0,46	73	8,65 x 10 <sup>-4</sup> 1,9 x 10 <sup>-4</sup>	6500	7700
84.800	0,53	65	8,04 x 10 <sup>-4</sup> 1,89 x 10 <sup>-4</sup>	5200	6200
95.600	0,66	-	7,45 x 10 <sup>-4</sup> 1,68 x 10 <sup>-4</sup>	3300	3800

mero que contiene 2 % de S,S'-bis-isooctilmercaptoacetato de dibu-  
e "M & T-31" por la M & T Chemicals, Inc., Co., utilizando un reó-

ol corriente que contiene 70 partes de poli(cloruro de vinilo) po-  
de diisooctilo y 30 partes del polímero que ha de ser evaluado.



EJEMPLOS 7 y 8

En un autoclave de vidrio de 1 litro, provisto de una paleta agitadora espiral, se introducen 180 g del poli-(cloruro de vinilo) polimerizado en masa del Ejemplo 4. El reactor se evacúa hasta 0,05 mm de mercurio y después se presuriza a 100 psig (7 kg/cm<sup>2</sup> manométricos) con nitrógeno. Se repite este procedimiento y se agregan después 0,5 ml de una solución al 21 % de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en esencia mineral. Se evacúa el reactor, se enfría a 5-10°C, se agregan 345 g de cloruro de vinilo y se evacúan 30 g. La camisa del reactor se calienta con agua a 80°C y la suspensión dentro del reactor se calienta a una temperatura de 72°C. Transcurrido un periodo de 2 horas a esta temperatura, se enfría el reactor a 30°C y el cloruro de vinilo que no ha reaccionado se destila durante un periodo de 2 horas. Se repite este proceso para producir un segundo lote de polímero. El grado de post-polimerización indicado por el efecto sobre la densidad aparente suelta y los tiempos de fluidez, se encuentran en la siguiente tabla:

TABLA II

Efecto de la post-polimerización sobre la densidad aparente suelta y el tiempo de fluidez

<u>Resina</u>	<u>% de post-polimerización</u>	<u>Tamaño de partícula</u>	<u>Densidad aparente suelta (g/cc)</u>	<u>Tiempo de fluidez (segundos)</u>
Ejemplo 4	0	115 μ	0,52	7,2
Ejemplo 7	54	133 μ	0,58	5,6
Ejemplo 8	55	129 μ	0,59	4,2

EJEMPLOS 9 a 19

En los siguientes ejemplos, se realizan polimeriza-

1 ciones en masa utilizando las mismas proporciones, ingre-  
dientes y condiciones del proceso que en el Ejemplo 4, a  
excepción de que, durante la reacción de la primera etapa,  
5 el reactor se carga con 450 g de cloruro de vinilo monomé-  
rico y el contenido del reactor de la primera etapa se tra-  
siega bajo presión a un reactor de vidrio de 2 litros que  
constituye el reactor de la segunda etapa y el procedimien-  
to se modifica en la forma indicada más adelante de manera  
que se agrega un acrilato monomérico durante la segunda eta-  
10 pa del procedimiento a diversos tiempos especificados más  
adelante. En los Ejemplos 9 a 19, la cantidad de cloruro de  
vinilo en el reactor de la segunda etapa es inferior a la  
indicada en el Ejemplo 4, el control, y corresponde a una  
cantidad total de 650 g de cloruro de vinilo monomérico,  
15 incluyendo el polímero en el reactor de la segunda etapa  
formado a partir de 450 g de cloruro de vinilo agregado en  
la primera etapa y 200 g de cloruro de vinilo agregado en  
la segunda etapa. En la Tabla III dada a continuación, están  
indicados los resultados de la polimerización en la que se  
20 agrega un acrilato monomérico durante una parte de la segun-  
da etapa de polimerización. El monómero se agrega de una so-  
la vez en estos ejemplos en el momento indicado después de  
iniciarse la segunda etapa de reacción de polimerización.

25 Las muestras del polímero obtenido en los Ejemplos  
9 a 19 se moldean por compresión y se determina el tiempo de  
fusión, la deformación térmica y la resistencia a los impac-  
tos Izod con entalla. El procedimiento de moldeo por compre-  
sión utilizado es el siguiente: se mezclan 105,6 g de políme-  
ro con 2,1 g de S,S'-bis(isooctilmercaptoacetato) de dibutil  
30 estaño, 3,76 g de un polímero acrílico como auxiliar de ela-

1 boración, 0,52 g de una cera de polietileno de bajo peso mo-  
lecular y 1,58 g de monoestearato de glicerol.. La mezcla de  
5 ingredientes se combina moliendo en un mezclador de dos ro-  
dillos calentado a 410°F (210°C). Se halla que la fusión de  
la mezcla se produce dentro de los 30-60 segundos posterior-  
res al comienzo de la operación de molienda. Las formulacio-  
nes molidas se moldean a una temperatura de 370°F (188°C)  
en un molde que mide 6" x 6" x 1/8" (15,2 x 15,2 x 0,32 cm),  
10 utilizando un intervalo de tiempo de 3 minutos y una presión  
de 1000 psi (70 kg/cm<sup>2</sup>). Después de moldeadas, se dejan las  
muestras en el molde durante 2 minutos más y a continuación  
se eleva la presión hasta 3200 psi (225 kg/cm<sup>2</sup>) y se mantie-  
ne esta presión durante 2 minutos. Después las muestras se  
15 enfrían durante 2 minutos y se sacan del molde. A continua-  
ción se determina en estas muestras la deformación térmica  
por el procedimiento de ensayo ASTM D-648 de deformación  
térmica y la resistencia a los impactos por el método D-256  
Izod con entalla. Se utiliza un procedimiento de ensayo es-  
pecial para determinar el tiempo de fusión que se define co-  
20 mo la torsión máxima de fusión medida utilizando un plasti-  
grafo Brabender. El procedimiento para medir el tiempo de  
fusión es el siguiente: se introducen en la cubeta del Bra-  
bender, calentada a 204°C, 55 g de polímero junto con 2 par-  
tes de un estabilizante orgánico vendido bajo el nombre  
25 comercial de Thermolite T-31 por M&T Chemicals, y 1 parte de  
un estabilizante orgánico vendido bajo el nombre comercial  
de Thermolite T-187 por la M&T Chemicals Corporation. Se de-  
termina la torsión máxima de fusión midiendo el tiempo des-  
de la adición de la mezcla antes descrita de polímero y es-  
30 tabilizante al plastígrafo Brabender con los rotores activa-

1 dos y el momento en que se obtiene la torsión máxima indicado por la subsiguiente disminución de la torsión. Los resultados de los ensayos se encuentran en la siguiente Tabla IV.

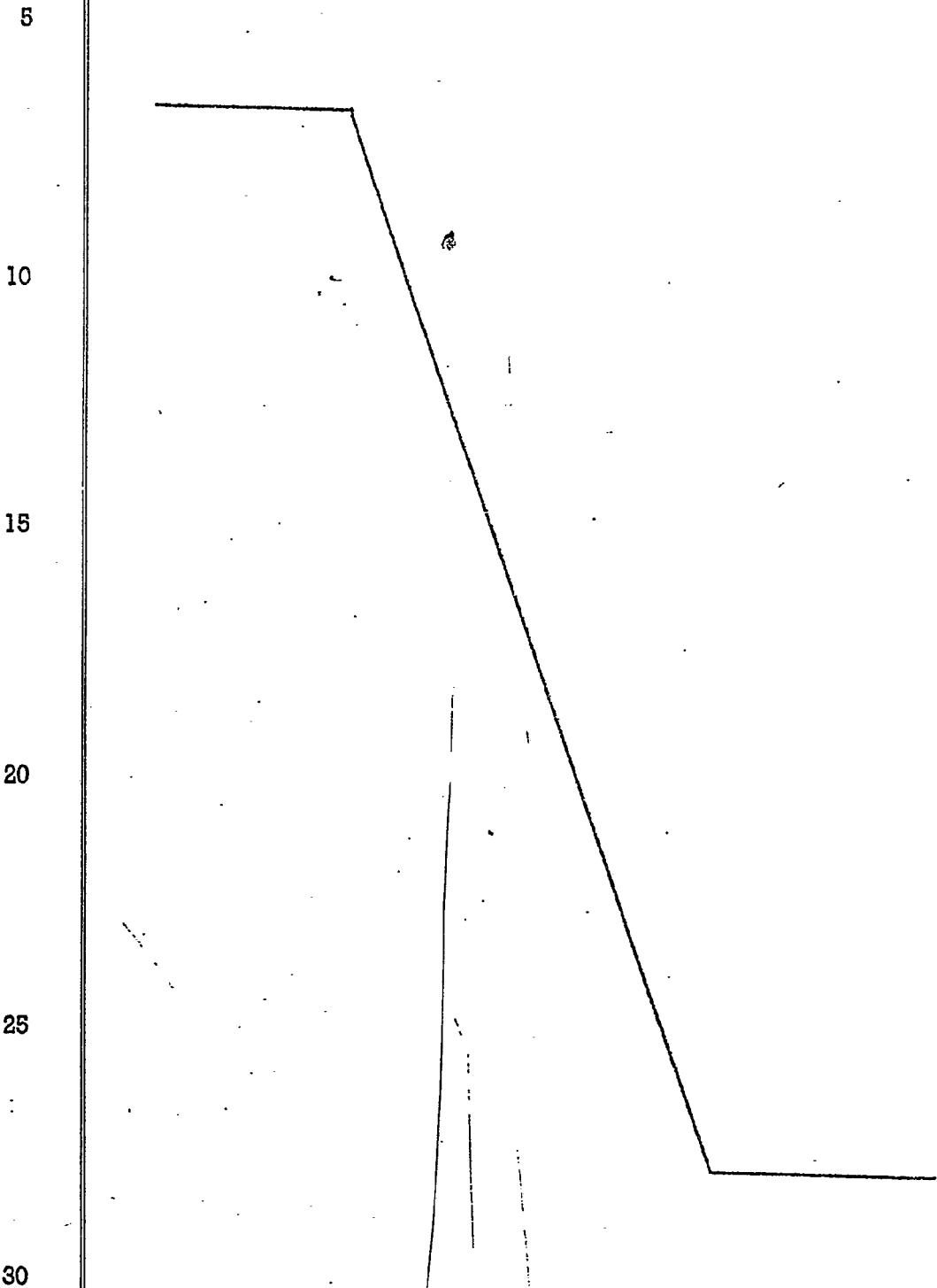


TABLA III

Ej. n°	Monómero acrílico	Cantidad (g)	Tiempo (horas) de adición después de iniciarse la segunda etapa	Rendimiento, (%)	
				Polvo	Total
9	acrilato de n-butilo	50	2	55,2	79,4
10	"	60	2	53,9	74,9
11	"	70	0	-	76,9
12	"	70	1	-	76,0
13	"	70	2	56,5	77,0
14	"	70	3	65,5	80,1
15	"	90	2	38,7	75,7
16	acrilato de n-hexilo	70	2	43,5	59,9
17	acrilato de n-octilo	70	2	52,5	75,0
18	acrilato de 2-etilhexilo	70	2	53,4	70,2
19	acrilato de β-etoxietilo	70	2	59,2	77,2

1

5

10

15

20

25

50

TABLA III

Ej. n°	Monómero acrílico	Cantidad (g)	Tiempo (horas) de acción después de iniciarse la segunda etapa
5	9 acrilato de n-butilo	50	2
	10 " "	60	2
	11 " "	70	0
	12 " "	70	1
	13 " "	70	2
10	14 " "	70	3
	15 " "	90	2
	16 acrilato de n-hexilo	70	2
	17 acrilato de n-octilo	70	2
	18 acrilato de 2-etilhexilo	70	2
15	19 acrilato de $\beta$ -etoxietilo	70	2

20

25

30

TABLA III

<u>Tiempo, (horas) de adición después de iniciar se la segunda etapa</u>	<u>Rendimiento, (%)</u>	
	<u>Polvo</u>	<u>Total</u>
2	55,2	79,4
2	53,9	74,9
0	-	76,9
1	-	76,0
2	56,5	77,0
3	65,5	80,1
2	38,7	75,7
2	43,5	59,9
2	52,5	75,0
2	53,4	70,2
2	59,2	77,2

1

TABLA IV

Ej. n°	Tiempo de fusión (segundos)	Deformación térmica, °C, ASTM D-648	ASTM D-256	
			Resistencia a los impactos Izod, pies-libras/pulgada (con entalla) a 25°C	a -29°C
4 (Control)	35	62,5	0,45 (2,45)	-
10	27	57,3	0,9 (4,90)	-
12	300+	-	0,43 (2,34)	-
13	28	56,8	24,4 (132,8)	0,62 (3,37) <sup>a</sup>
14	45	-	22,1 (120,3)	-
15	23	55,0	27,7 (150,8)	-
16	14	-	27,6 (150,2)	1,16 (6,31)
17	27	56,0	18,7 (104,8)	1,14 (6,21)
18	38	55,5	24,6 (133,9)	1,12 (6,10)
19	22	57,5	24,0 (130,6)	0,46 (2,50)

10

15

Las cifras entre paréntesis indican cm.Kg/cm

20

25

30

TABLA IV

Ej. n°	Tiempo de fusión (segundos)	Deformación térmica, °C, ASTM D-648	ASTM D-256	
			Resistencia a los impactos pies.libras/pulgada (con a 25°C	a -
4(Control)	35	62,5	0,45 (2,45)	
10	27	57,3	0,9 (4,90)	
12	300+	-	0,43 (2,34)	
13	28	56,8	24,4 (132,8)	0,6
14	45	-	22,1 (120,3)	
15	23	55,0	27,7 (150,8)	
16	14	-	27,6 (150,2)	1,1
17	27	56,0	18,7 (101,8)	1,1
18	38	55,5	24,6 (133,9)	1,1
19	22	57,5	24,0 (130,6)	0,4

Las cifras entre paréntesis indican cm.Kg/cm

20

25

30

TABLA IV

ASTM D-256

Resistencia a los impactos Izod,  
pies.libras/pulgada (con entalla)

<u>a 25°C</u>	<u>a -29°C</u>
0,45 (2,45)	-
0,9 (4,90)	-
0,43 (2,34)	-
24,4 (132,8)	0,62 (3,37)
22,1 (120,3)	-
27,7 (150,8)	-
27,6 (150,2)	1,16 (6,31)
18,7 (101,8)	1,14 (6,21)
24,6 (133,9)	1,12 (6,10)
14,0 (130,6)	0,46 (2,50)

EJEMPLO 20

1 En un autoclave de vidrio de 1 litro, provisto de  
una paleta agitadora espiral, se introducen 300 g de un po-  
5 li(cloruro de vinilo)polimerizado en masa, preparado como  
en el Ejemplo 4. El reactor se evacúa hasta una presión de  
0,05 mm de mercurio y después se presuriza a 100 psig (7 kg/  
cm<sup>2</sup> manométricos) con nitrógeno. Se repite este procedimien-  
to y después se agregan 0,5 ml de una solución al 21 % de  
10 peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en esencia mineral.  
Se evacúa el reactor, se enfría a 5-10°C y se añaden 70 g de  
acrilato de n-butilo y 100 g de cloruro de vinilo. Después  
de polimerizar durante 2 horas a 72°C, se obtiene un copolí-  
mero de poli(cloruro de vinilo) de calidad resistente a los  
15 impactos, útil en la preparación de piezas moldeadas.

EJEMPLO 21

Un reactor de acero inoxidable vertical, de la prime-  
ra etapa, con una capacidad de 2,5 galones (9,5 litros) como  
el descrito en el Ejemplo 1, provisto de un agitador del ti-  
20 po de turbina radial de 3,25" (82,5 mm) de diámetro externo,  
se carga con una mezcla exenta de aire de unos 4540 g de clo-  
ruro de vinilo, 0,38 ml de una solución al 50-53 % del inicia-  
dor peróxido de diisobutirilo en esencia mineral inodora  
(Lupersol 227, Lucidol Division de la Pennwalt Company), 2,20  
25 ml de una solución al 40 % del iniciador peroxidicarbonato  
de di(2-etilhexilo) en esencia mineral (Lupersol 223M, Lucidol  
Division de la Pennwalt Co.), 0,776 g de esencia mineral ino-  
dora, 1,081 g de aceite de soja epoxidado y 30 g (correspon-  
dientes al 1,15 % del cloruro de vinilo monomérico reacciona-  
30 te) de un terpolímero de etileno-propileno-etilidennorborne-  
no de peso molecular promedio en peso 180.000 aproximadamente,

1 que ha sido previamente dispersado en cloruro de vinilo lí-  
quido. A lo largo de un periodo de 55 minutos, agitando a  
5 gran velocidad empleando una velocidad de agitación de 2000  
rpm, se calienta la mezcla desde 20° hasta 70°C bajo una pre-  
sión superatmosférica autógena y después se mantiene a 70°  
durante 15 minutos.

Después la mezcla de reacción se trasiega a un reac-  
tor de la segunda etapa como el descrito en el Ejemplo 1,  
10 equipado con un agitador espiral de 11-1/8" (272,6 mm) de  
diámetro externo, que contiene una mezcla exenta de aire de  
unos 2270 g de cloruro de vinilo monomérico, 3,80 ml del  
iniciador peróxido de diisobutirilo, 5,5 g del iniciador  
peróxido de lauroilo, 0,776 g de esencia mineral inodora,  
15 5,48 g de octilfenoxipolietoxietanol (un agente tensoactivo  
líquido fabricado bajo el nombre comercial de Triton X-100  
por Rohm and Haas Co.) y 91,0 g (correspondientes al 1,34 %  
del cloruro de vinilo monomérico agregado a la reacción de  
polimerización hasta este momento) de un copolímero de etile-  
no-propileno con un peso molecular promedio en peso de 160.000  
20 aproximadamente. La mezcla resultante se agita a una veloci-  
dad baja de 63 rpm, durante 3 horas a 49° y después se añaden  
a la mezcla, a lo largo de un periodo de 30 minutos, 4540 g  
adicionales de cloruro de vinilo. Una vez completada la adi-  
ción, la mezcla de reacción se agita a 49° durante 15 minutos.  
25 La mezcla de reacción agitada se calienta desde 49 a 60° du-  
rante un periodo de 15 minutos y después se mantiene a la últi-  
ma temperatura durante 15 minutos para garantizar que se ha  
consumido todo el peróxido de diisobutirilo iniciador. A lo  
30 largo de un periodo de unos 20 minutos, la mezcla de reac-  
ción agitada se calienta desde 60° a 72° y se continúa agitan

1 do la mezcla de reacción a esta última temperatura hasta que  
una caída de la presión de reacción indica que la polimeri-  
zación es prácticamente completa (o no más de unas 8 horas  
de duración total de la reacción en las zonas de reacción  
5 de la primera y segunda etapa).

Al producto polimerizado contenido en el reactor se  
agrega bajo presión una solución de 1,2 g del antioxidante  
y estabilizante del color 2,6-di-t-butyl-p-cresol en una mez-  
cla de 22,7 g de aceites de soja epoxidado y 2,33 g de esen-  
cia mineral inodora y la mezcla resultante se agita durante  
10 15 minutos a 72°. El cloruro de vinilo monomérico que no ha  
reaccionado se evacúa del reactor y se recuperan alrededor  
de 9040 g de producto (correspondiente a una conversión del  
79,6 % aproximadamente, calculada sobre el cloruro de vini-  
lo monomérico total cargado en la reacción). Por cromatogra-  
fía de permeación de gel se determina que el peso molecular  
15 promedio en peso y el peso molecular promedio en número del  
producto son, respectivamente, alrededor de 72.800 y alrede-  
dor de 25.600, siendo la relación de peso molecular promedio  
20 en peso a peso molecular promedio en número de 2,84 aproxima-  
damente. El producto contiene 12,6 % de incrustaciones (es  
decir, partículas con un tamaño superior a unas 0,5" o 12,7  
mm), 11,1 % de partículas de un tamaño mayor a un número de  
malla 20 pero inferior a 0,5" (12,7 mm), 2,0 % de partículas  
25 de un tamaño mayor a un número de malla 40 pero inferior a  
un número de malla 20, 16,6 % de partículas de un tamaño su-  
perior a un número de malla 70 pero inferior a un número de  
malla 40 y 57,7 % de partículas de un tamaño inferior a un  
número de malla 70.

30 El análisis en el contador Coulter de la última frac-

1 ción predominante de producto indica que el 84 % de la frac-  
ción tiene un tamaño medio de partícula inferior a 44,1 mi-  
cras, el 50 % de la fracción tiene un tamaño medio de par-  
tícula inferior a 37,9 micras y el 16 % de la fracción tiene  
5 un tamaño medio de partícula inferior a 31,6 micras.

La densidad aparente de la fracción de producto antes  
mencionada, con un tamaño medio de partícula inferior a un  
número de malla 70, es de 0,55 g/cc. La viscosidad del plas-  
tisol de esta fracción es de 2960 centipoises, medida en  
10 un viscosímetro Brookfield a  $25 \pm 3^\circ$ , siendo este valor alre-  
dedor de un 8 % inferior al de la viscosidad correspondiente  
de una resina extendora de homopolímero de cloruro de vi-  
nilo convencional (Borden 260SS, Borden Chemical Co.), prepa-  
rada por polimerización en suspensión.

15 Los expertos en este campo observarán que pueden in-  
troducirse modificaciones de procedimiento en la técnica ex-  
perimental antes descrita sin apartarse del espíritu y lími-  
tes de la invención. Por ejemplo, la elevación escalonada de  
20 la temperatura de reacción desde  $49^\circ$  hasta  $72^\circ$  (que sigue a  
la adición de monómero adicional en la segunda etapa de  
reacción) puede realizarse más rápidamente que por calefac-  
ción directa de la mezcla de reacción como se ha descrito,  
es decir, precalentando el monómero antes de su adición por  
encima de  $72^\circ$  y después agregando el monómero caliente a la  
25 mezcla de reacción a  $49^\circ$  (mediante adición por incrementos,  
si así se desea), elevando así la temperatura de la mezcla  
resultante desde  $49^\circ$  a la temperatura final deseada de  $72^\circ$   
para la mezcla de reacción.

30 EJEMPLO 22

Un reactor vertical de acero inoxidable, provisto de

1 un agitador del tipo de turbina radial y un agitador del  
tipo de hélice marina, se carga con una mezcla exenta de  
aire de unos 3506 kg de cloruro de vinilo, 340,00 g de 2,2'-  
5 azo-bis(2,4-dimetil-4-metoxi-valeronitrilo) conteniendo  
aproximadamente 35 % de agua, 857,14 ml de una solución al  
75 % de peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) en esencia  
mineral, 750 ml de esencia mineral, 750 ml de aceite de  
soja epoxidado y 24,33 kg (correspondiente a 0,694 % del  
10 cloruro de vinilo monomérico reaccionante) de un terpolíme-  
ro de etileno-propileno-etilidennorborneno de peso molecu-  
lar promedio en peso 180.000 aproximadamente, que ha sido  
previamente dispersado en cloruro de vinilo líquido. La mez-  
cla se calienta desde 20° hasta 70° a lo largo de un periodo  
15 de 55 minutos, con gran velocidad de agitación, bajo una  
presión autógena superatmosférica y después se mantiene a  
70°C durante 15 minutos. La mezcla de reacción se trasiega  
a un reactor horizontal provisto de 3 álabes del tipo de pa-  
letas, que contiene una mezcla exenta de aire de alrededor  
20 de 1724 kg de cloruro de vinilo monomérico, 10,2 kg del  
iniciador 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo),  
750 ml de esencia mineral corriente y 3,9 litros de octilfe-  
noxipolietoxietanol (un agente tensoactivo líquido fabrica-  
do bajo el nombre comercial de Triton X-100 por Rohm and  
25 Haas Co.). La mezcla resultante se agita a poca velocidad  
durante 4,5 horas aproximadamente, a 47° y después se añaden  
a la mezcla, a lo largo de 30 minutos, 2268 kg adicionales  
de cloruro de vinilo monomérico conteniendo 2,5 kg del ini-  
ciador peróxido de lauroilo. Una vez completada la adición,  
30 la mezcla de reacción se agita a 47° durante 15 minutos. La  
mezcla de reacción se calienta desde 47° a 60° durante un

1 periodo de 15 minutos y después se mantiene esta última tem-  
peratura durante 15 minutos para garantizar que se ha consu-  
mido todo el iniciador a baja temperatura. Después la mez-  
5 cla de reacción se calienta a lo largo de unos 15 minutos  
desde 60° a 72° y se continúa agitando la mezcla a esta  
última temperatura hasta que una caída de la presión indica  
que la polimerización es prácticamente completa (o durante  
no más de unas 10 horas de duración total en las zonas de  
reacción de la primera y segunda etapa).

10 Se agregan 12 litros de aceite de soja epoxidado a  
la mezcla una vez terminada la reacción, como estabilizante  
térmico y del color. Después del aceite de soja epoxidado,  
la masa de reacción se agita durante 15 minutos a 72°.

15 El cloruro de vinilo monomérico que no ha reacciona-  
do se evacúa del reactor y se recuperan alrededor de 1999 kg  
(correspondientes a una conversión de alrededor del 66,7 %,  
calculada sobre el cloruro de vinilo monomérico total car-  
gado en la reacción). Por cromatografía de permeación de  
gel se determina que el peso molecular promedio en peso y  
20 el peso molecular promedio en número del producto son, res-  
pectivamente, alrededor de 102.000 y alrededor de 35.300,  
siendo la relación de peso molecular promedio en peso a pe-  
so molecular promedio en número alrededor de 2,88. El pro-  
ducto contiene 85,3 % de partículas de un tamaño inferior  
a un número de malla 70.

25 Por análisis con el contador Coulter de la última  
fracción predominante del producto, se determina que el 84 %  
de la fracción tiene un tamaño medio de partícula inferior  
a 84,0 micras, el 50 % de la fracción tiene un tamaño medio  
30 de partícula inferior a 56,7 micras y el 16 % de la frac-

1 ción tiene un tamaño medio de partícula inferior a 38,7 micras.

5 La densidad aparente de la fracción de producto antes mencionada, con un tamaño medio de partícula inferior a un número de malla 70, es de 0,75 g/cc. La viscosidad del plastisol de esta fracción es de 3438 centipoises medido en un viscosímetro Brookfield a  $25 \pm 3^\circ$ , siendo este valor alrededor de un 3 % más bajo que el de la correspondiente viscosidad de una resina extendora de homopolímero de clo-  
10 ro de vinilo convencional (Borden 260SS, Borden Chemical Co.), preparada por polimerización en suspensión.

15 Los expertos en este campo observarán que pueden introducirse modificaciones de procedimiento en la técnica antes descrita sin apartarse del espíritu y límites de la invención. Por ejemplo, la elevación escalonada de la temperatura de reacción desde  $47^\circ$  a  $72^\circ$  (que sigue a la adición de monómero adicional en la segunda etapa de reacción) puede realizarse más rápidamente que por calentamiento directo de la mezcla de reacción como se ha descrito, por ejemplo  
20 precalentando el monómero, antes de su adición, por encima de  $72^\circ$  y después agregando el monómero caliente a la mezcla de reacción a  $47^\circ$  (por incrementos, si se desea), elevando con ello la temperatura de la mezcla resultante desde  $47^\circ$  hasta la temperatura final deseada de la mezcla de reacción  
25 de  $72^\circ$ .

30 La invención ha sido descrita en la memoria anterior e ilustrada haciendo referencia a realizaciones específicas en los ejemplos ilustrativos. Sin embargo, se sobreentiende que estas realizaciones no pretenden limitar la invención ya que, como se ha indicado, pueden introducirse cambios y

1 modificaciones en los detalles específicos antes descritos  
sin apartarse del espíritu o alcance de la invención.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-  
ta deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un po-  
límico de haluro de vinilo de pequeño tamaño de partícula,  
por polimerización en masa, que comprende las siguientes  
etapas:

10

(1) someter a reunión de polimerización una compo-  
sición monomérica que comprende un haluro de vinilo monomé-  
rico o una combinación de un haluro de vinilo monomérico  
con un comonomero etilénicamente insaturado copolimerizable  
con aquél, en una primera etapa, utilizando una alta velo-  
15 cidad de agitación a una temperatura comprendida entre 30  
y 70°C aproximadamente, en presencia de un aditivo seleccio-  
nado entre el grupo formado por:

15

20

a) un material inerte, orgánico o inorgánico, de tamaño de  
partícula fino, que es sólido por lo menos a la tempera-  
tura de reacción e insoluble en dicho monómero, teniendo  
dicho material un tamaño de partícula medio comprendido  
aproximadamente entre 0,001 y 50 micras y encontrándose  
presente en una proporción de 0,001 a 5 % en peso, cal-  
culada sobre la composición monomérica presente en la  
primera etapa;

25

b) un agente tensoactivo en una proporción de 0,01 a 5 % en  
peso, calculada sobre el monómero presente en la primera  
etapa;

30

c) una combinación del citado material inerte de tamaño de  
partícula fino y el agente tensoactivo citado y

1 d) una poliolefina en una proporción de aproximadamente  
0,05 a 4 % en peso, calculada sobre la composición mono-  
mérica presente en la primera etapa;

5 hasta que se ha convertido alrededor del 3 al 20 % del peso  
de dicha composición monomérica en partículas de polímero;

(2) proseguir la preparación de polímeros de pe-  
queño tamaño de partícula por reacción de copolimerización  
en una segunda etapa, durante la cual la masa de reacción  
se somete a agitación a poca velocidad, hasta que se ha con-  
10 vertido alrededor del 30 al 95 % en peso de la composición  
monomérica en un polímero de base, opcionalmente en presen-  
cia de poliolefina adicional y/o del agente tensactivo;

(3) introducir monómero adicional en la segunda  
etapa, constituido por lo menos por un haluro de vinilo mo-  
15 nomérico o por lo menos por un comonómero que se coplime-  
riza con él o mezclas de los mismos y

(4) realizar la reunión de polimerización del mo-  
nómero adicional en la segunda etapa para formar partículas  
poliméricas no porosas aumentando la temperatura de polime-  
20 rización de la segunda etapa después de que se ha converti-  
do en polímero alrededor del 30 al 80 % del peso de dicha  
mezcla de reacción, desde un intervalo de unos 30-70°C has-  
ta un intervalo de unos 70-80°C, siendo dicho aumento de  
la temperatura de polimerización alrededor de 10 a 50°C.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el aditivo en la primera etapa está seleccionado en-  
tre el grupo formado por: (a) el material inerte de tamaño  
de partícula fino, (b) el agente tensoactivo y (c) la com-  
binación de dicho material inerte de tamaño de partícula  
30 fino y dicho agente tensoactivo.

1           3. Un procedimiento según la reivindicación 2,  
donde el material inerte de tamaño de partícula fino es sí-  
lice vaporizada.

5           4. Un procedimiento según la reivindicación 2,  
donde el agente tensoactivo es octilfenoxipolietoxietanol.

5           5. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el aditivo en la primera etapa es la poliolefina.

10           6. Un procedimiento según la reivindicación 5,  
donde la preparación de polímeros de pequeño tamaño de par-  
tícula por reacción de polimerización en una segunda etapa,  
durante la cual la masa de reacción se somete a agitación a  
poca velocidad hasta que se ha convertido alrededor del 30  
al 95 % del peso de la masa de reacción en un polímero de  
base, se lleva a cabo en presencia de poliolefina adicional  
15           agregada en una proporción de alrededor del 0,05 al 3 % en  
peso, calculada sobre el peso de composición monomérica agre-  
gada hasta el momento de la adición de la poliolefina.

20           7. Un procedimiento según la reivindicación 6,  
donde la composición monomérica polimerizada en la primera  
etapa es cloruro de vinilo y la composición monomérica poli-  
merizada en la segunda etapa hasta que se ha convertido en  
polímero alrededor del 30 al 95 % del peso de la composición  
monomérica es cloruro de vinilo.

25           8. Un procedimiento según la reivindicación 7,  
donde el aditivo poliolefínico de la primera etapa tiene un  
peso molecular promedio en peso comprendido entre 50.000 y  
1.000.000 aproximadamente.

30           9. Un procedimiento según la reivindicación 8,  
donde el aditivo poliolefínico de la primera etapa es un  
terpolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno.

1           10. Un procedimiento según la reivindicación 8, donde el aditivo poliolefínico de la segunda etapa tiene un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 300.000 aproximadamente.

5           11. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde el agente tensoactivo se agrega a la segunda etapa de polimerización con dicho aditivo poliolefínico de la segunda etapa, empleándose el agente tensoactivo en una proporción de alrededor de 0,01 % a 0,2 %, calculada sobre el peso de composición monomérica agregada hasta el momento de la adición de la poliolefina.

10           12. Un procedimiento según la reivindicación 11, donde el aditivo poliolefínico de la segunda etapa es un copolímero de etileno-propileno.

15           13. Un procedimiento según la reivindicación 12, donde el agente tensoactivo agregado en la segunda etapa es octilfenoxipolietoxietanol.

20           14. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde se agrega de una sola vez de 1 a 200 % en peso de dicho monómero adicional, calculado sobre el peso del polímero o copolímero de base convertido resultante.

            15. Un procedimiento según la reivindicación 14, donde el monómero adicional agregado en la segunda etapa es cloruro de vinilo.

25           16. Un procedimiento según la reivindicación 15, donde la polimerización en la etapa (2) se prosigue hasta que se ha convertido en el polímero de base alrededor del 30 al 80 % del peso de la composición monomérica.

30           17. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha segunda etapa de polimerización

1 se lleva a cabo en presencia de un agente tensoactivo que  
se agrega a dicha segunda etapa de reacción de polimeriza-  
ción, en una cantidad de alrededor de 0,01 a 0,2 % en peso,  
basado en el peso de una composición monomérica agregada  
5 hasta dicho punto de adición del agente tensoactivo.

18. Un procedimiento según la reivindicación 1, ó  
17, donde el aditivo en la primera etapa está seleccionado  
entre el grupo formado por: (a) el material inerte de tama-  
ño de partícula fino, (b) el agente tensoactivo y (c) una  
10 combinación de dicho material inerte de tamaño de partícula  
fino y dicho agente tensoactivo.

19. Un procedimiento según la reivindicación 18,  
donde el material inerte de tamaño de partícula fino es una  
sílice vaporizada.

15 20. Un procedimiento según la reivindicación 18,  
donde el agente tensoactivo aditivo de la primera etapa es  
octilfenoxipolietoxietanol.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó  
17, donde el aditivo en la primera etapa es la poliolfina.

20 22. Un procedimiento según la reivindicación 21,  
donde la composición monomérica polimerizada en la primera  
etapa es cloruro de vinilo y la composición monomérica poli-  
merizada en la segunda etapa hasta que se ha convertido en  
polímero alrededor del 30 al 95 % del peso de la composición  
25 monomérica es cloruro de vinilo.

23. Un procedimiento según la reivindicación 22,  
donde el aditivo poliolefínico tiene un peso molecular pro-  
medio en peso de 50.000 a 1.000.000 aproximadamente.

30 24. Un procedimiento según la reivindicación 23,  
donde el aditivo poliolefínico es un terpolímero de etileno

1

propileno-etilidennorborneno.

5

25. Un procedimiento según la reivindicación 23, donde se agrega de una sola vez de 1 a 200 % en peso de dicho monómero adicional, calculado sobre el peso del polímero o copolímero de base convertido resultante.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, donde el monómero adicional agregado en la segunda etapa es cloruro de vinilo.

10

27. Un procedimiento según la reivindicación 26, donde la polimerización de la etapa (2) se prosigue hasta que se ha convertido en el polímero de base alrededor del 30 al 80 % del peso de la composición monomérica.

15

28. Un procedimiento según la reivindicación 27, donde el agente tensoactivo agregado en la segunda etapa es octilfenoxipoli-etoxietanol.

29. Un procedimiento según la reivindicación 9, donde el comonómero se introduce en la segunda etapa cuando se ha convertido en polímero alrededor del 50 al 95 % del peso de dicha mezcla de reacción.

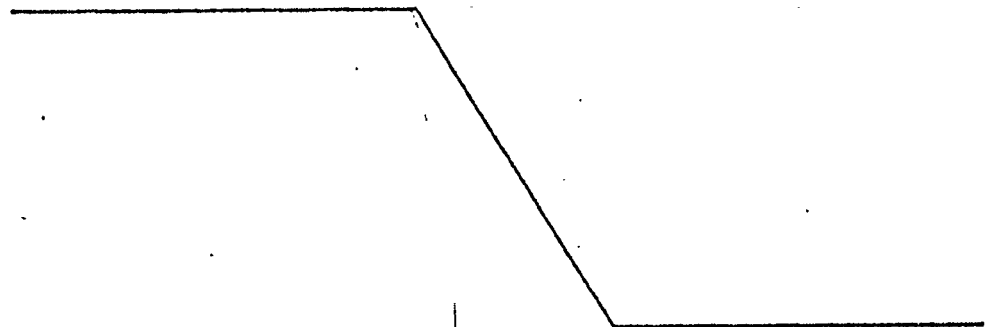
20

30. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE HALURO DE VINILO.

25

30

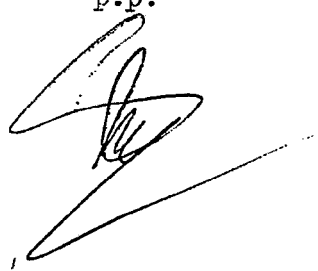


1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y  
tres páginas mecanografiadas.

5                    Madrid, 3 agosto 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10                   

10

15

20

25

30