



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 N.º DE 21 463495	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION 25-10-77	

30 PRIORIDADES. 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/32677	26-10-76	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LOS POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO"

71 SOLICITANTE (ES) (S. 76/46)

SOLVAY & CIE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

72 INVENTOR (ES)

Etienne HANNECART

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.868)

lfg

20 JUN 1978

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

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

La presente invención concierne a un procedimiento para el tratamiento de los polímeros de cloruro de vinilo que conduce a una mejora de su estabilidad térmica. La invención concierne más particularmente a un procedimiento en el que se someten los polímeros de cloruro de vinilo a un tratamiento térmico en presencia de un alcohol alifático inferior y de un carboxilato de metal.

Es bien sabido que los polímeros de cloruro de vinilo se degradan bajo la acción del calor y que esta degradación va acompañada por una coloración más o menos pronunciada según la temperatura y la duración de la tensión térmica sufrida.

La estabilidad térmica de un polímero se evalúa generalmente a corto plazo y a largo plazo. La estabilidad térmica a corto plazo, o estabilidad térmica inicial, es la aptitud del polímero para resistir a la degradación provocada por la elevación de temperatura a la que es preciso someterlo para incorporarle los aditivos usuales y utilizarlo. La estabilidad térmica a largo plazo se mide por el tiempo que transcurre antes que una muestra del polímero se ennegrezca en condiciones dadas. Una mala estabilidad térmica inicial se acusa por una alteración de la coloración de los objetos fabricados, la cual es tanto más importante cuanto más deficiente es la estabilidad. Una estabilidad térmica deficiente a largo plazo impone, por otra parte, una limitación de la eficiencia de las máquinas utilizadas para la utilización del polímero.

Para numerosas aplicaciones de los polímeros de cloruro de vinilo, tales como por ejemplo la fabricación de cuerpos huecos y de hojas calandradas destinadas al em-

balaje, es imperioso disponer de polímeros que presenten, no sólo una excelente estabilidad térmica a largo plazo, sino también una buena estabilidad térmica inicial.

Se ha intentado ya mejorar las estabilidades térmicas a plazo largo y a plazo corto de los polímeros de cloruro de vinilo mediante tratamientos. Así, en la patente francesa 70.47267 presentada el 30 de diciembre de 1970 a nombre de THE JAPANESE GEON CO, se propone un tratamiento que consiste en poner los polímeros de cloruro de vinilo en contacto con agua y/o con un alcohol alifático inferior, a una temperatura de al menos 100°C, en presencia de sales metálicas de ácidos carboxílicos que contienen generalmente de 2 a 20 átomos de carbono y que pueden seleccionarse indiferentemente entre los ácidos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los polímeros de cloruro de vinilo que han sufrido un tal tratamiento tienen ciertamente una estabilidad térmica a largo plazo mejorada. Sin embargo, cuando se transforman estos polímeros a las cadencias y a las temperaturas elevadas aplicadas usualmente, por ejemplo, para la fabricación de botellas por extrusión-soplado, se obtienen generalmente objetos fabricados coloreados y/o opacificados. Un tal tratamiento es, por tanto, de eficacia muy limitada.

La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora un tratamiento notablemente eficaz que conduce a la obtención de polímeros de cloruro de vinilo que presentan a la vez una estabilidad térmica a largo plazo incrementada y una excelente estabilidad térmica a corto plazo (colorido inicial).

La presente invención concierne por consiguiente

a un procedimiento para el tratamiento de los polímeros de cloruro de vinilo en el que se somete el polímero a un tratamiento térmico en presencia de un alcohol alifático inferior y de un carboxilato de metal y según el cual se efectúa el tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 135 y 165°C en presencia de alcohol metílico y de al menos un hidroxicarboxilato alifático de un metal seleccionado entre los metales alcalinos y alcalinotérreos.

La Sociedad Solicitante ha hecho el descubrimiento sorprendente de que, si se quiere mejorar la estabilidad térmica a largo plazo de los polímeros de cloruro de vinilo sin producir perjuicio alguno a su estabilidad térmica inicial, es indispensable asociar la aplicación de temperaturas comprendidas entre 135 y 165°C para el tratamiento térmico con la utilización de alcohol metílico como alcohol alifático inferior en combinación con un hidroxicarboxilato alifático de metal alcalino o alcalinotérreo como sal metálica de ácido carboxílico.

Es así como, por ejemplo, cuando se efectúa el tratamiento térmico a 160°C en presencia de alcohol metílico y de salicilato de sodio (hidroxicarboxilato aromático), se obtienen polímeros de cloruro de vinilo cuya estabilidad térmica a largo plazo está ciertamente mejorada, pero cuyo colorido inicial está seriamente alterado en comparación con el de un polímero no tratado y evaluado en una formulación idéntica.

Los hidroxicarboxilatos alifáticos utilizados en el tratamiento según la invención pueden derivarse de cualquier ácido hidroxicarboxílico alifático que comprenda en su molécula al menos un grupo carboxílico -COOH y un grupo

hidroxilo -OH como sustituyentes de átomos de carbono. En general, se utilizan hidroxicarboxilatos alifáticos que comprenden de 2 a 10 átomos de carbono en total. Con preferencia, se utilizan hidroxicarboxilatos que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono y más particularmente todavía de 2 a 4 átomos de carbono. Se prefiere, por otra parte, utilizar hidroxicarboxilatos que no comprendan ningún enlace saturado en su molécula.

Ejemplos de hidroxicarboxilatos utilizables según la presente invención son los glicolatos, los lactatos, los β -hidroxipropionatos, los monohidroxi-butanoatos, los malatos, los tartratos, los mono- y los dihidroxipentanoatos, los hidroxiglutaratos, los citratos y los hidroxiadipatos, y sus mezclas. De entre todos los hidroxicarboxilatos alifáticos utilizables para el tratamiento según la presente invención, los más eficaces son los que comprenden al menos un grupo hidroxilo -OH en posición α con respecto a un grupo carboxílico -COOH. A título de ejemplos de tales α -hidroxicarboxilatos alifáticos, se pueden citar los glicolatos, los lactatos, los malatos y los tartratos. Hidroxicarboxilatos alifáticos particularmente preferidos son los glicolatos y los tartratos. La utilización de glicolatos es muy particularmente preferida.

La Sociedad Solicitante ha constatado que no sólo la elección del carboxilato utilizado para el tratamiento es crítica, sino igualmente la del catión que está asociado con el mismo. Es así que, por ejemplo, cuando se utiliza un lactato de zinc como único hidroxicarboxilato, respetándose todas las restantes condiciones del tratamiento según la invención, se obtienen polímeros de cloruro de vi

nilo que están coloreados y opacificados después de su utilización. Por consiguiente, es imperativo efectuar el tratamiento térmico según la invención en presencia de al menos un hidroxicarboxilato de metal alcalino o alcalino térreo.

Se obtienen los mejores resultados cuando se utilizan uno o varios hidroxicarboxilatos alifáticos de metal alcalino o alcalinotérreo con exclusión de cualquier otro hidroxicarboxilato alifático de metal.

Entre todos los hidroxicarboxilatos alifáticos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los más eficaces son los hidroxicarboxilatos alifáticos de metal alcalino. Hidroxicarboxilatos alifáticos muy particularmente preferidos son los hidroxicarboxilatos de sodio.

Según un modo de realización preferido de la presente invención, se efectúa así pues el tratamiento en presencia de un hidroxicarboxilato alifático seleccionado entre el glicolato, el lactato, el malato y el tartrato de sodio.

Además de la naturaleza química del carboxilato utilizado conjuntamente con el alcohol metílico, la cantidad de carboxilato a utilizar es crítica si se quiere obtener un resultado óptimo. La Sociedad Solicitante ha observado, en efecto, que si la utilización de hidroxicarboxilatos alifáticos es una condición indispensable para la mejora de la estabilidad térmica a largo plazo y del colorido inicial de los polímeros de cloruro de vinilo, aquélla no basta por sí sola para garantizar en todos los casos los mejores resultados.

La cantidad óptima de carboxilato a utilizar se

gún el procedimiento de la invención depende principalmente de la naturaleza del hidroxicarboxilato alifático seleccionado, así como de la temperatura aplicada para el tratamiento térmico. Aquélla se determinará, así pues, ventajosamente por vía experimental en cada caso particular. En general, se utiliza una cantidad exactamente suficiente para neutralizar el ácido clorhídrico que se desprende en el curso del tratamiento térmico como consecuencia de la degradación cuidada y controlada del polímero. Para fijar las ideas, estas condiciones de neutralización corresponden generalmente a la instauración de un pH de aproximadamente 4 a 6, y más particularmente a 4,5 a 5,5. La utilización de cantidades de carboxilatos netamente inferiores a la cantidad óptima conduce a una alteración de la coloración inicial, y la utilización de cantidades netamente superiores a la cantidad óptima a una alteración del colorido inicial y de la estabilidad térmica a largo plazo.

A título indicativo, las cantidades óptimas de glicolato de sodio a utilizar durante el tratamiento térmico en presencia de alcohol metílico con temperaturas que van desde 135 a 165°C son de aproximadamente 1,25 a 2 partes en peso por cada 100 partes en peso de polímero según la temperatura aplicada.

Como se ha explicado antes, es importante efectuar el tratamiento según la invención a una temperatura comprendida entre 135 y 165°C. La utilización de temperaturas inferiores a 135°C aproximadamente no produce prácticamente ningún efecto sobre el colorido inicial y la estabilidad térmica de los polímeros de cloruro de vinilo.

La utilización de temperaturas superiores a aproximadamente 165°C no mejora generalmente los resultados del tratamiento y presenta por otra parte riesgos desde el punto de vista de la coagulación del polímero. Ventajosamente, se efectúa el tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 140 y 160°C, y más particularmente comprendida entre 150 y 160°C.

En este campo de temperaturas, la utilización de alcoholes alifáticos distintos del alcohol metílico conduce en todos los casos a la obtención de polímeros parduscos que son inutilizables en numerosos campos de aplicación de los polímeros de cloruro de vinilo.

Si bien es posible utilizar sin inconveniente el alcohol metílico en estado puro (no diluido), se prefiere generalmente utilizar el alcohol metílico en mezcla con agua para efectuar el tratamiento según la invención. La cantidad de agua que interviene en la mezcla alcohol/agua puede variar dentro de límites bastante amplios. Habitualmente, se utilizan mezclas alcohol metílico/agua que contienen aproximadamente 10 a 30% en peso de agua y, con preferencia, aproximadamente 25% en peso.

Según un modo de realización muy particularmente preferido de la presente invención, se someten, así pues, los polímeros de cloruro de vinilo a un tratamiento térmico a una temperatura de 150 a 160°C en presencia de una mezcla de alcohol metílico y de agua que contiene aproximadamente 25% en peso de agua, así como al menos un hidroxicarboxilato alifático seleccionado entre el glicolato, el lactato, el malato y el tartrato de sodio, empleándose dichos carboxilatos en una cantidad exactamente suficiente

para neutralizar el ácido clorhídrico que se desprende en el curso del tratamiento térmico.

La cantidad de alcohol metílico o de la mezcla alcohol metílico/agua no es crítica. Sin embargo, con el fin de asegurar un intercambio térmico eficaz en el seno de la masa sometida al tratamiento, se utilizan generalmente al menos 100 partes en peso de alcohol metílico o de mezcla alcohol metílico/agua por cada 100 partes en peso de polímero a tratar. Habitualmente se utilizan aproximadamente 120 a 150 partes por cada 100 partes en peso de polímero.

La duración del tratamiento según la invención no es crítica. En la práctica, al cabo de 1 o 2 horas, se obtienen ya resultados. Prolongando la duración del tratamiento, se mejoran todavía estos resultados. Sin embargo, pasadas seis horas de tratamiento la ganancia en coloración inicial y en estabilidad térmica a largo plazo es insignificante. Habitualmente se someten por tanto los polímeros de cloruro de vinilo al tratamiento según la invención durante 2 a 6 horas y, con preferencia, durante aproximadamente 5 horas.

El tratamiento se realiza con preferencia en medio líquido. Por consiguiente, la presión es con preferencia al menos igual a la presión necesaria para mantener el alcohol metílico y eventualmente el agua en estado líquido a la temperatura del tratamiento.

El tratamiento puede efectuarse de cualquier manera apropiada. Habitualmente, se efectúa en un depósito cerrado provisto de una doble envolvente en cuyo interior se hace circular un fluido portador de calor tal como el

agua para llevar el medio (polímero, alcohol metílico, hidroxicarboxilato y eventualmente agua) a la temperatura deseada y mantenerlo a la misma durante todo el tiempo del tratamiento. Se recomienda particularmente efectuar el tratamiento bajo agitación a fin de garantizar un intercambio térmico eficaz en el seno del medio y evitar todo sobrecalentamiento local excesivo del polímero. Si bien ello no se ha revelado indispensable, habitualmente se evacúa una parte del aire presente en el depósito antes de proceder al calentamiento del mismo.

El orden de introducción del polímero, del alcohol metílico y del hidroxicarboxilato no es crítico. Habitualmente, se introducen en un orden cualquiera en el depósito destinado al tratamiento antes del calentamiento del mismo. Generalmente, se introduce el alcohol metílico (y eventualmente el agua) en su totalidad desde el comienzo. El carboxilato puede introducirse en su totalidad desde el comienzo o también de modo continuo o por porciones a lo largo del tratamiento. Sin embargo, es indispensable que una parte al menos del hidroxicarboxilato se ponga en contacto con el polímero antes del calentamiento.

Por otra parte, es posible sintetizar el hidroxicarboxilato in situ por reacción del ácido hidroxicarboxílico correspondiente con un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, con preferencia el hidróxido de sodio, empleándose el ácido hidroxicarboxílico y el hidróxido en cantidades estequiométricas.

El procedimiento según la invención se aplica indiferentemente a todos los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos por todos los procedimientos clásicos de polime-

rización tales como la polimerización en masa, en fase gaseosa, en solución o incluso en emulsión o en suspensión acuosa. En el caso de los polímeros obtenidos por polimerización en masa o en fase gaseosa, se puede aplicar sin inconveniente el tratamiento según la invención al polímero que procede directamente de la polimerización. En el caso de los polímeros obtenidos por polimerización en el seno de un medio dispersante (suspensión y emulsión acuosa) o disolvente, se recomienda separarlos previamente al tratamiento de la mayor parte de dicho medio, tal como por ejemplo por filtración con succión.

Por el término "polímero de cloruro de vinilo", la Sociedad Solicitante entiende designar todos los polímeros que contienen al menos 50% en moles, y con preferencia al menos 70% en moles de unidades monómeras derivadas de cloruro de vinilo. Los polímeros de cloruro de vinilo a los que es aplicable el tratamiento según la invención comprenden así pues, tanto los homopolímeros de cloruro de vinilo como sus copolímeros que contienen unidades monómeras derivadas de uno o de varios comonómeros. Estos copolímeros pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros en bloque o incluso copolímeros injertados sobre un tronco cualquiera. Como ejemplos de comonómeros de cloruro de vinilo, se pueden citar las olefinas tales como el etileno, el propileno y el estireno, los ésteres tales como el acetato de vinilo y los acrilatos y los metacrilatos de alcohol, así como los derivados vinilidénicos tales como el cloruro y el fluoruro de vinilideno.

Sin embargo, la invención se aplica con preferencia a los homopolímeros del cloruro de vinilo.

Los polímeros del cloruro de vinilo de estabilidad térmica mejorada obtenidos según el procedimiento de la invención son aptos para ser utilizados por todos los procedimientos clásicos de transformación de las materias plásticas. Estos polímeros se prestan particularmente bien a la fabricación de hojas y de cuerpos huecos-frascos, botellas y otros recipientes- destinados al envasado de líquidos y de sólidos. Aquéllos son muy particularmente convenientes para la fabricación de botellas para el acondicionamiento de líquidos destinados a la alimentación tales como por ejemplo, vinagre, aceite, agua, etc., por extrusión-soplado con ayuda de máquinas que funcionen a cadencia elevada.

Como se ha mencionado arriba, el tratamiento de la invención mejora la estabilidad térmica a corto y a largo plazos de los polímeros de cloruro de vinilo. De ello resulta que es posible reducir notablemente la cantidad de estabilizadores térmicos requerida para su utilización, sin perjudicar la coloración de los objetos fabricados, lo cual constituye una ventaja económica apreciable. Además, los objetos fabricados con un contenido reducido de estabilizadores térmicos presentan menos problemas desde el punto de vista de la toxicidad y de la migración de dichos estabilizadores en los productos envasados.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla, no obstante.

En todos los ejemplos se ha utilizado como polímero de cloruro de vinilo un poli(cloruro de vinilo) de número K (medido en la ciclohexanona a 25°C) igual a 58 obtenido por polimerización en suspensión acuosa.

La estabilidad térmica de los polímeros se ha eva

luado a partir de las composiciones siguientes, expresándose los contenidos en partes en peso.

	<u>Formulación A</u>	<u>Formulación B</u>
- Poli(cloruro de vinilo)	100	100
- Aceite de soja epoxidado	4	1,600
- Etilhexanoato de zinc	0,14	0,056
- Estearato de calcio	0,20	0,080
- Dodecil- α -fenilindol	0,45	0,180
- Pigmento azul	0,04	0,04

La coloración inicial se evalúa sobre laminados obtenidos por amasado de las composiciones a 200°C (amasa dora de dos cilindros) durante 1 minuto.

La estabilidad térmica a largo plazo se determina por la medida del tiempo que transcurre antes que el laminado sometido a un amasado continuo a 200°C se ennegrezca.

Los ejemplos 1 a 4, 7 y 8 se realizan según la invención. Los ejemplos 5R, 6R, 9R y 10R se dan a título comparativo.

Ejemplos 1 a 9R

Se utiliza un depósito de acero inoxidable de 300 litros de capacidad, provisto de una doble envolvente en cuyo interior circula agua caliente y de un agitador de paletas.

Se introducen sucesivamente en el reactor 80 kg de poli(cloruro de vinilo), 120 kg de una mezcla de alcohol metílico y de agua (proporción ponderal 75:25) y una

cantidad variable de hidroxicarboxilato. Se pone el agitador en marcha. Se hace a continuación dos veces el vacío en el depósito (a 20 mm de mercurio absolutos) y, entre las dos operaciones, se barre el depósito con nitrógeno (a 600 mm de mercurio absolutos). Se calienta el medio de tratamiento (suspensión) hasta la temperatura deseada, a la velocidad de 2°C por minuto. Se mantiene la suspensión a esta temperatura durante el número de horas especificado en la Tabla I más adelante. Se enfría y se recupera el polímero por filtración con succión seguida por secado, y se observa el color del polímero.

La Tabla I siguiente especifica las condiciones operatorias del tratamiento, y la Tabla II proporciona los resultados de la evaluación de los polímeros tratados.

El ejemplo 10R se refiere al poli(cloruro de vinilo) no tratado utilizado en los ejemplos 1 a 9R.

Estos ejemplos demuestran que el tratamiento térmico del poli(cloruro de vinilo) en presencia de alcohol metílico solo (ejemplo 9R) mejora fuertemente su estabilidad térmica a largo plazo, pero que esta mejora se logra con detrimento del color del polímero y de su estabilidad térmica inicial (ejemplos 9R y 10R). Dichos ejemplos demuestran, además, que la utilización conjunta de alcohol metílico y de hidroxicarboxilatos alifáticos de metales alcalinos (ejemplos 1 a 4, 7 y 8) en cantidades apropiadas, conduce a la obtención de polímeros blancos que presentan a la vez un excelente colorido inicial y una estabilidad térmica a largo plazo netamente incrementada (compárese el ejemplo 10R), en tanto que la utilización de un hidroxicarboxilato aromático de sodio o de glicolato de zinc

conduce a polímeros cuya estabilidad térmica inicial esté alterada (ejemplos 5R y 6R). Conviene precisar aquí que la cantidad de salicilato de sodio utilizada en el ejemplo 5R y la de lactato de zinc utilizada en el ejemplo 6R corresponden a las cantidades mínimas necesarias en las condiciones del tratamiento para obtener un polímero blanco.

La comparación de los ejemplos 7, 8 y 10R demuestra por otra parte que se puede reducir fuertemente la cantidad de los estabilizadores térmicos utilizados en la fabricación de los polímeros tratados, sin perjudicar el colorido inicial. En el caso determinado, una reducción del 60% de la cantidad de los estabilizadores térmicos ha conducido a la obtención de un colorido inicial y de una estabilidad térmica a largo plazo equivalentes a los de un polímero sin tratar.

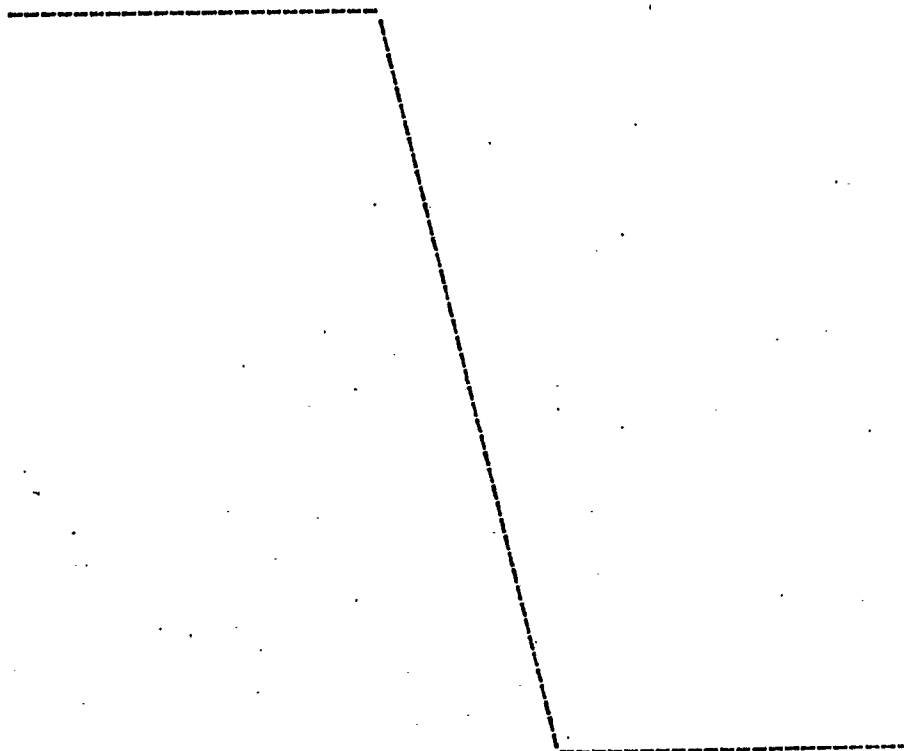


Tabla I

Ejemplo Nº	Condiciones del tratamiento en presencia de alcohol metílico			Dura- ción, horas
	Hidroxicarboxilato Naturaleza	Cantidad, kg	Temperatura °C	
1	Glicolato de sodio	1,57	160	5
2	Tartrato de sodio	1,25	160	5
3	Malato de sodio	2,65	160	5
4	Lactato de sodio	1,40	160	5
5R	Salicilato de sodio	2,50	160	5
6R	Lactato de zinc	2,50	160	5
7	Glicolato de sodio	1,57	150	5
8	Glicolato de sodio	1,57	150	5
9R	Nada		160	5
10R	Nada			Nada

Tabla II

Ejemplo Nº	Evaluación de los polímeros tratados			
	Color del políme- ro	Evaluación de las composiciones		
		Formulación	Colorido inicial	Estabilidad térmica a largo plazo, minutos
1	Blanco	A	azul	41
2	Blanco	A	azul	40
3	Blanco	A	azul ligeramente verdoso	40
4	Blanco	A	azul ligeramente verdoso	40
5R	Blanco	A	verde	44
6R	Blanco	A	azul lechoso	28
7	Blanco	A	azul	37
8	Blanco	B	azul	19
9R	Amarillo	A	amarillo	48
10R	Blanco	A	azul	17

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para el tratamiento de los polímeros de cloruro de vinilo en el cual se somete el polímero a un tratamiento térmico en presencia de un alcohol alifático y de un carboxilato de metal, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 135 y 165°C en presencia de alcohol metílico y de al menos un hidroxicarboxilato alifático de un metal seleccionado entre los metales alcalinos y alcalinotérreos.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático comprende de 2 a 10 átomos de carbono.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático comprende de 2 a 6 átomos de carbono.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático comprende de 2 a 4 átomos de carbono.

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático no comprende nin-

gún enlace insaturado en su molécula.

6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático comprende al menos un grupo hidroxilo -OH en posición α respecto a un grupo carboxilo -COOH.

7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático se selecciona entre los glicolatos, los lactatos, los malatos y los tartratos.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático se selecciona entre los glicolatos y los tartratos.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que el hidroxicarboxilato alifático se selecciona entre los glicolatos.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento térmico en presencia de una mezcla de hidroxicarboxilatos alifáticos que comprenden al menos un hidroxicarboxilato alifático de metal alcalino o de metal alcalino térreo.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento en presencia de al menos un hidroxicarboxilato alifático de metal alcalino o alcalinotérreo en ausencia de hidroxicarboxilatos alifáticos de otros metales.

12ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 10ª y 11ª, caracterizado por el hecho de que el metal alcalino o alcalinotérreo es un metal alcalinotérreo.

13ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 10ª y 11ª, caracterizado por el hecho de que el metal alcalino o alcalinotérreo es un metal alcalino.

14ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza una cantidad de hidroxicarboxilato alifático justamente suficiente para neutralizar el ácido clorhídrico que se desprende en el curso del tratamiento.

15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento térmico a una temperatura que va de 150 a 160°C.

16ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento térmico en presencia de una mezcla de alcohol metílico y de agua.

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla de alcohol metílico y de agua contiene de 10 a 30% en peso de agua.

18ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª, caracterizado por el hecho de que se efectúa el tratamiento en medio líquido.

19ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 18ª, caracterizado por el hecho

de que el mismo se aplica a los polímeros de cloruro de vinilo que contienen al menos 70% en moles de unidades monómeras derivadas del cloruro de vinilo.

20ª.- Un procedimiento para el tratamiento de los polímeros de cloruro de vinilo.

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

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

Madrid, 25.OCT.1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Padeg

