

322070



322070

M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

D E

UN SEGUNDO CERTIFICADO DE ADICION, EN ESPAÑA, A FAVOR  
DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, DE  
NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA)  
Avenue Matignon, nº 16

s o b r e :

"Mejoras en el objeto de la patente principal nº 297.059

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION EN MASA DE POLIMEROS Y

"COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO EN DOS ETAPAS"



322070

La solicitante ha descrito en la patente principal  
nº 297.059, un procedimiento de preparación en masa de polímeros  
y copolímeros a base de cloruro de vinilo, que consiste en escindir  
las operaciones de homopolimerización o de copolimerización, efec-  
5 tuando en una primera etapa, en una instalación provista de un  
dispositivo de agitación a velocidad elevada, una polimerización  
limitada a un porcentaje de conversión del 0 de los monómeros del  
orden del 7 al 15% y preferentemente próximo a del 8 al 10%, rea-  
10 lizando luego, en el curso de una segunda etapa, el complemento de  
la operación de polimerización en una o varias instalaciones pro-  
vistas de dispositivos de agitación susceptibles de ser arrastrados  
a velocidad lenta, permaneciendo dicha velocidad de arrastre sin  
embargo suficiente para asegurar una buena regulación de la tempe-  
15 ratura del medio reaccional y ello, hasta el término de la reacción  
de homopolimerización o de copolimerización.

La solicitante ha descrito también en la patente princi-  
pal nº 297.059 citada, un modo de realización del procedimiento de  
la invención consistente en realizar la prepolimerización en un  
20 prepolimerizador provisto de un dispositivo de agitación rápida,  
en particular del tipo turbina, accionado a velocidad elevada, y  
luego en realizar la operación de polimerización en uno o varios  
autoclaves fijos del tipo horizontal, provistos de dispositivos  
de agitación del tipo "Ribbon Blender".

25 La solicitante ha descrito igualmente en dicha patente,  
otro modo de realización del procedimiento de la invención que consis-  
te en efectuar la prepolimerización en un prepolimerizador provisto  
de un dispositivo de agitación rápida, en particular del tipo tur-  
bina, siendo realizada la operación final de polimerización en uno  
30 o varios autoclaves rotativos de tipo horizontal, provistos de

322070



dispositivos de agitación constituidos por barras, bolitas, etc...

La solicitante ha descrito igualmente en la patente expresada, otro modo de realización del procedimiento de la invención que consiste en efectuar la operación de prepolimerización de la composición monómera en un prepolimerizador provisto de un dispositivo de agitación a velocidad elevada, en particular del tipo turbina, y luego en efectuar, después del traslado de la carga monómero/polímero, la operación de polimerización final en un autoclave fijo, provisto de un dispositivo de agitación del tipo de "cuadros" que lleva uno o varios cuadros completos fijos coaxialmente sobre un mismo árbol rotativo que atraviesa el autoclave según su eje.

La solicitante también ha descrito en la indicada patente, otro modo de realización del procedimiento de la invención que consiste en realizar la operación de prepolimerización de la composición monómera en un prepolimerizador provisto de un dispositivo de agitación a velocidad elevada en particular del tipo turbina, y luego en realizar, después del traslado de la carga monómero/polímero, la operación de polimerización final en un autoclave horizontal fijo, provisto de un dispositivo de agitación denominado "de cuadros fragmentarios", que lleva un cierto número de segmentos de cuadros, que forman palas, que pasan por la proximidad de las paredes y del fondo del autoclave, siendo dichos segmentos de cuadros solidarios de un árbol rotativo colocado en el autoclave según su eje.

La solicitante ha descrito, además, en la 1ª adición a aquella patente, otro método de realización del procedimiento de la invención que consiste en realizar la operación de prepolimerización de la composición monómera en un prepolimerizador provisto de un dispositivo de agitación a velocidad elevada en particular del tipo turbina y luego en realizar, después del traslado de la carga monómero/polímero, la operación de polimerización final en un

322070 21 EN



autoclave vertical, fijo, provisto de un dispositivo de agitación  
constituído por al menos una cinta enrollada en espiras helicoida-  
les que pasan por la proximidad de las paredes del autoclave y  
fija por medio de al menos un soporte sobre un árbol rotativo dis-  
5 puesto en el autoclave según su eje.

La solicitante ha descubierto ahora una variante particu-  
larmente favorable de realización del procedimiento de la invención,  
que consiste en efectuar la operación de prepolimerización de la  
composición monómera, o comonómera, a base de cloruro de vinilo,  
10 en un prepolimerizador constituído por un autoclave provisto de un  
dispositivo de agitación susceptible de ser accionado a velocidad  
elevada, en particular del tipo turbina, y luego en realizar,  
después de la transferencia de la carga monómero/polímero o  
comonómeros/copolímeros, la operación de polimerización final en un  
15 autoclave fijo sensiblemente vertical provisto de un dispositivo de  
agitación constituído por al menos una cinta enrollada en espiras  
helicoidales de tal modo que el diámetro de la hélice constituída  
por el borde exterior de la cinta sea sensiblemente inferior al  
del autoclave y preferentemente próximo a la mitad del de la  
20 autoclave y fijo por medio de al menos un soporte sobre un árbol  
rotativo que penetra en el autoclave según su eje, siendo el  
dispositivo de agitación accionado a velocidad de rotación lenta,  
permaneciendo sin embargo esta velocidad suficiente para asegurar  
una buena regulación de la temperatura del medio reaccional y esto  
25 hasta el término de la reacción de homopolimerización o de copoli-  
merización.

Según la invención, la puesta en práctica de tal dispositi-  
vo de agitación requiere un gasto energético relativamente pequeño  
y no engendra más que un par inferior al creado por los agitadores  
30 de gran diámetro. Bien entendido que se puede conservar un caudal

322070

21 EN



de materia puesta en circulación equivalente al de un agitador de gran diámetro por un ligero aumento de la velocidad de rotación.

5 Según una característica esencial del presente modo de realización del procedimiento de la invención, el dispositivo de agitación de espiras helicoidales está constituido de tal modo y accionado en un sentido de rotación tal que un movimiento ascen-  
dente es comunicado al medio en curso de polimerización en la parte central del aparato, volviendo a descender los constituyen-  
tes del medio reaccional esencialmente en la zona del autoclave  
10 próxima a las paredes. Se asegura así una traslación de doble corriente sistemática que, combinada con una acción de batido del medio reaccional, procura una gran homogeneidad a éste, así como un barrido permanente de las paredes del polimerizador.

15 Las velocidades de agitación utilizadas en el curso de la fase de polimerización después de la prepolimerización, según la invención, son de orden muy reducido con relación a las velocidades de agitación necesarias en la técnica clásica de polimeri-  
zación. Esta velocidad de agitación depende del diámetro del agi-  
tador, del paso de hélice de la cinta y de la anchura de esta  
20 cinta. La velocidad de agitación, el paso de hélice y la anchura de la cinta están determinadas de modo tal que quede asegurada una circulación suficiente de los constituyentes de la mezcla reaccio-  
nal presente en el autoclave.

25 Gracias a la variante de realización del procedimiento de polimerización en dos etapas, objeto de la invención, en la que ha colaborado D. Jean Claude THOMAS, es posible preparar por prepolimerización y polimerización final en un autoclave de tipo vertical con un agitador del tipo de espiras, cuyo diámetro exter-  
no de la espira es sensiblemente inferior al del autoclave,  
30 resinas de densidad elevada, de repartición granulométrica muy

322070

21 ENE.



apretada y constituidas por granos de diámetro medio regulable, en función incluso de la elección de las velocidades de agitación rápida en la fase de la prepolimerización y ello, aunque disminuyendo de modo importante las cantidades de energía utilizada con relación a las necesarias en el curso de una operación de polimerización de tipo clásico, en una sola fase, efectuada en un solo aparato a una velocidad de agitación necesariamente grande.

La presente variante del procedimiento objeto de la invención permite en particular realizar la polimerización final del cloruro de vinilo o de los comonomeros a base de cloruro de vinilo utilizando un agitador que, contrariamente a los agitadores descritos en la patente principal y adiciones a ésta, no precisará ser ajustado para pasar por las proximidades de las paredes y además no exigirá para su accionamiento más que un motor de pequeña potencia, porque el par resistente es débil.

Utilizando la presente variante del procedimiento, se mantienen además las paredes internas del polimerizador constantemente limpias; en efecto, el dispositivo de agitación hace volver a caer a la masa sólida en la proximidad de las paredes impidiendo así el depósito de una costra sobre ellas y asegurando además un desplazamiento constante del medio reaccional de la parte central del autoclave hacia la parte periférica mantenida a temperatura constante.

El modo de realización del procedimiento de la invención anteriormente descrito, autoriza además el empleo de mejores coeficientes de llenado del aparato en la fase de polimerización, dado que se puede situar las tuberías de seguridad y desprendimiento de gases en la parte superior de la tapa autoclave, o sea en la fase gaseosa, que ocupa un volumen restringido, prácticamente al abrigo de las proyecciones eventuales de polímero. Además, incluso durante

322070

21 ENE



una operación de desprendimiento de gases muy rápida, el arrastre de polímero e copolímero pulverulentos es prácticamente nulo.

5 Según una variante de puesta en práctica del procedimiento de la invención, se pueden realizar las operaciones de prepolimerización y luego de polimerización en autoclave vertical con dispositivo de agitación, tal como el descrito anteriormente, en presencia de un sistema catalítico que lleva un catalizador de descomposición rápida que tiene preferentemente una duración media inferior a algunas horas, tal como el peróxido de acetil-  
10; ciclohexanosulfonhilo para la prepolimerización, y de un catalizador de descomposición lenta que tiene una duración media del orden de 5 a 10 veces la del catalizador de descomposición rápida para la etapa de polimerización final, tal como el azodiisobutironitrilo.

15 A continuación se da, a título ilustrativo y no limitativo, con referencia a la Fig. 1 adjunta, que representa una sección vertical esquemática del aparato, una descripción sucinta del tipo de aparato para la realización de la variante del procedimiento objeto de la invención.

20 El prepolimerizador 1 con eje vertical lleva esencialmente una cuba 2 provista de una tapa estanca 3. La cuba del prepolimerizador está rodeada por una camisa 4 por la que circula un fluido intercambiador de calor que entra por la tubería 5 pasando seguidamente por medio del conducto 6 a un serpentín refrigerador 7, alojado bajo la tapa del prepolimerizador, saliendo el fluido intercambiador de calor finalmente del circuito por el conducto 8. La cuba 2 del prepolimerizador lleva además en su parte inferior una tubería 9 provista de una compuerta 10 del tipo "rompe-costras" para la evacuación de la mezcla monómero/polímero que resulta de  
25  
30 la prepolimerización.

322070 21 EN



La tapa 3 del prepolimerizador lleva en su parte superior una tubería 11 destinada a la carga del aparato con monómero, así como una tubería 12 para la alimentación con nitrógeno.

5 La tapa del prepolimerizador está provista además de una tubería 13 empalmada a un circuito de puesta bajo vacío. Es igualmente atravesada por el árbol 14 portador en su extremo de un agitador de tipo turbina 15. La estanqueidad entre la tapa 3 del prepolimerizador y el árbol 14 es asegurada por medio de una guarnición mecánica 16. El árbol 14 es arrastrado en rotación  
10 por el motor 17 eventualmente provisto de un variador o caja de velocidades no representada.

Se utiliza, como agitador a gran velocidad en el prepolimerizador 1, preferentemente, bien un agitador del tipo conocido con la denominación industrial "bicono". Las velocidades de rotación del dispositivo de agitación en el prepolimerizador son  
15 elegidas en función de la naturaleza exacta de la resina que se desee obtener, en particular en lo que concierne a su repartición granulométrica y según el tipo de agitador. De modo preferente, las velocidades son generalmente del orden de 500 a 1.500 vueltas/  
20 minuto sin que estos valores deban, sin embargo, ser considerados como constitutivos de límites.

Bien entendido que el prepolimerizador 1 está, de modo en sí clásico, provisto de los instrumentos de control necesarios para la medida de presión, temperatura, etc., de compuertas y  
25 otros dispositivos de seguridad no representados.

Al tubo 9, situado en la parte baja de la cuba del prepolimerizador, se empalma un conducto 18, inclinado que puede ser fijado al polimerizador fijo de tipo vertical que se describe a continuación.

30 El polimerizador 19, de tipo fijo, con eje vertical,



322070

rodeado de la camisa 20 por la que circula un fluido intercambia-  
dor de calor que entra por la tubería 21 y sale por la tubería 22,  
lleva, inyectada en la parte superior de su tapa 23, una tubería  
23a, destinada a la carga de la mezcla polímero/monómero salida  
5 del prepolimerizador, estando dicha tubería 23a provista de una  
compuerta 24 a la que se empalma el conducto 18 de traslado.

El polimerizador 19 lleva, además, inyectadas sobre su  
tapa 23, una tubería 25 por donde se efectúa al término de la  
operación de polimerización, la evacuación del monómero que no  
10 ha reaccionado, así como una tubería 26 provista de juntas de  
seguridad. Debe quedar compredido, naturalmente, que la estanquei-  
dad entre la cuba del polimerizador y su tapa es asegurada por  
una junta apropiada no representada en la Fig. 1.

El polimerizador 19 está provisto en su parte inferior  
15 de una tubería 27 que asegura la evacuación de la composición polí-  
mera al final de la operación de polimerización. El polimerizador  
19 es atravesado longitudinalmente según su eje por el árbol rota-  
tivo 28, quedando asegurada la estanqueidad entre el árbol rotativo  
y la tapa del autoclave 23 por medio de una prensa estopa 28a o de  
20 una guarnición mecánica no representada. Sobre el árbol rotativo  
28 se fija por medio de soportes 29a, 29b, 29c, etc., una cinta 30  
enrollada en espiras helicoidales de diámetro próximo al valor del  
radio del autoclave y cuya porción inferior 31 y 31a está próxima  
al fondo del autoclave.

25 Al principio del ciclo operatorio el prepolimerizador es  
cargado con la composición monómera adicionada de catalizador.  
Se elimina en forma de gases una pequeña proporción de monómero  
para expulsar el aire del prepolimerizador. Las velocidades de  
rotación del agitador del tipo turbina así como la temperatura del  
30 fluido intercambiador de calor son reguladas en función de la



322070

21 EN



5 calidad del prepolimerizado a obtener. Cuando se alcanza el porcentaje de prepolimerización fijado, se empalma el empalme del prepolimerizador a uno u otro de los polimerizadores de la batería a alimentar, haciéndose ventajosamente el traslado entre los aparatos por gravedad. La pendiente del conducto de alimentación entre los aparatos puede no sobrepasar el 10%.

10 Bien entendido que se efectúan las operaciones clásicas necesarias para la buena marcha del polimerizador. Cuando el porcentaje de polimerización alcanza el valor deseado, en particular próximo al 70%, se procede de modo bien conocido a las operaciones de separación de gases, de puesta bajo vacío, de paso por atmósfera de nitrógeno y de vaciado del polímero.

15 A continuación se citan, a título ilustrativo y no limitativo, unos ejemplos prácticos de realización de la variante del procedimiento objeto de la invención.

EJEMPLO I

Este ejemplo es dado a título comparativo y utiliza una técnica clásica de polimerización realizada sin operación de prepolimerización.

20 En un polimerizador vertical fijo, de una capacidad de 2m<sup>3</sup>, provisto de un dispositivo de agitación constituido por un agitador con cinta de acero inoxidable, conformado en espiras helicoidales, cuyo diámetro exterior es la mitad del diámetro interno del autoclave, se introducen 880 kgs. de cloruro de vinilo monómero y se purgan por desprendimiento de gases 80 Kgs. de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente en el polimerizador 128 grs., o sea el 0,016% con relación al monómero de azodiisobutironitrilo como catalizador. La velocidad de agitación es regulada a 75 vueltas/minuto y el sentido de rotación es tal que el producto se levanta en la parte central y vuelve a caer a lo largo de las paredes. La temperatura

25

30

322070<sup>21</sup> EN



de polimerización es llevada rápidamente a 62°C lo que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars en el polimerizador. La duración total de la operación de polimerización es de 14 h. 30.

5 Al término de la polimerización, después del desprendimiento de gases, se recoge, con un rendimiento del 65% un polímero pulverulento de índice K de Eikentscher igual a 62. La densidad aparente de la resina polímera obtenida es de 0,350. La repartición granulométrica de la resina es dada en el cuadro siguiente.

Cuadro I

10	! tamiz (mu) !	! 630 !	! 500 !	! 400 !	! 315 !	! 250 !	! 200 !	! 160 !	! 100 !
	! % de finos !	! 96 !	! 94 !	! 93 !	! 90 !	! 80 !	! 42 !	! 18 !	! 5 !

Como puede observarse, la granulometría de esta resina polímera es de naturaleza estable.

EJEMPLO II

15 Este ejemplo es dado igualmente a título comparativo y utiliza un polimerizador tal como el descrito en la solicitud de patente de adición PV 972.927 depositada en 30 de abril de 1964, a la patente principal francesa 1.382.072, depositada en 1º marzo 1963.

20 En un prepolimerizador de 1.000 l. de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador constituido por una turbina de tipo "tifón" de 300 mm. de diámetro, que gira a 720 vueltas/mn. se introducen 880 Kgs. de cloruro de vinilo y 144 grs., o sea el 0,018% con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador. La operación de carga es seguida por una operación de purga  
25 del prepolimerizador realizada por medio de 80 Kgs. de cloruro de vinilo monómero tomados sobre la cantidad total introducida. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars en el prepolimerizador.

30 Después de 2 h. de prepolimerización, la mezcla monómero/



322070

polímero es trasladada por gravedad a un polimerizador vertical de 2 m<sup>3</sup> de acero inoxidable provisto de un dispositivo de agitación constituido por un agitador de cinta de acero inoxidable conformada en espiras helicoidales que pasan girando por las proximidades inmediatas de las paredes. El movimiento de rotación de estas espiras es regulado a 20 vueltas/minuto y en un sentido tal que el producto sólido formado sufre un movimiento ascendente en la zona periférica y vuelva a caer hacia el centro. La temperatura de polimerización es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars en el polimerizador. La duración total de la polimerización es de 16 H.

Al término de la polimerización después del desprendimiento de gases, se recoge con un rendimiento del 72%, un polímero pulverulento de índice K de Fiketscher igual a 62 y cuya densidad aparente es de 0,55. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro II.

Cuadro II

	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
	! Tamiz (mu)	! 630	! 500	! 400	! 315	! 250	! 200	! 160	! 100	!
20	! % de finos	! 99	! 98	! 97	! 96	! 95	! 92	! 85	! 1	!

Se comprueba que el polímero obtenido presenta una granulométrica particularmente apretada.

EJEMPLO III

Se describe a continuación una operación de polimerización efectuada según el modo de realización del procedimiento objeto de la invención.

Se introduce en un prepolimerizador idéntico al descrito en el ejemplo II, 880 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 144 grs.,

322070



o sea 0,018% en peso con relación al monómero de azodisobutiro-  
 nitrilo como catalizador. La operación de carga ha sido, bien  
 entendido, seguida de una operación de purga del prepolimerizador  
 con ayuda de 80 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, tomada sobre  
 5 la carga total. El agitador gira a una velocidad de 720 vueltas/  
 minuto. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador  
 es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión  
 relativa de 9,5 bars en el prepolimerizador.

Después de 2 h. de prepolimerización, la mezcla monómero/  
 10 polímero es transferida por gravedad a un polimerizador vertical  
 de 2 m3 idéntico al descrito en el ejemplo I después de que este  
 aparato ha sido purgado con ayuda de 80 Kgs. de cloruro de vinilo  
 monómero. Esta operación de traslado ha durado 1 minuto aproxima-  
 damente.

15 Se regula la velocidad de agitación en el polimerizador  
 a 40 vueltas/minuto. La temperatura mantenida durante la operación  
 de polimerización es de 62°C lo que corresponde a una presión  
 relativa de 9,5 bars.

La duración de la operación de polimerización es de 14 h.,  
 20 o sea una duración total de la reacción (prepolimerización y poli-  
 merización) de 16 h.

Se recoge, con un rendimiento del 72% un polímero pulve-  
 rulento cuyo índice K de Fikentscher es de 62 y la densidad aparente  
 de 0,56. La repartición granulométrica del producto es dada por  
 25 el cuadro siguiente.

Cuadro III

!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
! Tamiz (mu)	! 630	! 500	! 400	! 315	! 250	! 200	! 160	! 100	!	!
!	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
! % de finos	! 99	! 99	! 98	! 98	! 96	! 92	! 87	! 1	!	!

30 Se comprueba que el polímero obtenido en el ejemplo III  
 presenta una granulometría tan apretada como la del ejemplo II.

322070 21 EN



EJEMPLO IV

Se describe a continuación una operación de copolimerización efectuada según el modo de realización del procedimiento objeto de la invención.

5                   Se introducen en un prepolimerizador idéntico al descrito en el ejemplo II, 832 Kgs. de cloruro de vinilo, 48 Kgs. de acetato de vinilo y 184 grs., o sea el 0,023% con relación a los comonomeros de azodiisobutironitrilo como catalizador. Bien entendido que la operación de carga del prepolimerizador ha sido seguida por  
10 una purga del prepolimerizador realizada por desprendimiento en gases de 80 Kgs. de cloruro de vinilo monómero tomado sobre la carga total.

La velocidad de agitación en el prepolimerizador es regulada a 720 vueltas/minuto. La temperatura es llevada rápidamente  
15 a 60°C lo que corresponde a una presión relativa de 9 bars. Después de 2 h. 30 de precopolimerización, la mezcla es transferida al polimerizador previamente purgado con ayuda de 80 Kgs. de cloruro de vinilo. La duración del traslado de la mezcla es de 1 minuto aproximadamente. Se regula la velocidad de agitación  
20 del polimerizador a 40 vueltas/minuto. El polimerizador empleado ha sido ya descrito más ampliamente en el ejemplo I. La temperatura de copolimerización es llevada y mantenida a 60°C lo que corresponde a una presión relativa interna de 9 bars. La duración de la copolimerización es de 10 H. 30, es decir que la duración total  
25 de la operación (precopolimerización y copolimerización) es de 13 h.

Se efectúa una operación clásica de desprendimiento de gases y vaciado del polimerizador. Se recoge, con un rendimiento del 70%, un copolímero pulverulento cuya densidad aparente es  
30 0,66 y cuyo índice K de Fikenstcher es de 56.

322070

21 EN



A continuación se indica en el cuadro IV la repartición granulométrica de la resina obtenida.

Cuadro IV

	Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100
5	% de finos	99	98	97	96	91	90	27	0

EJEMPLO V

Se describe a continuación una operación de polimerización efectuada en el aparato descrito en el ejemplo III según una variante del modo de realización del procedimiento objeto de la invención.

En el prepolimerizador, se cargan 880 Kgs. de cloruro de vinilo, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en gases de 80 Kgs. de cloruro de vinilo, y 44,4 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo (ACSP), lo que corresponde a 0,0004% de oxígeno activo.

La temperatura es llevada rápidamente y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

El agitador gira a 720 vueltas/minuto.

Después de 1 h.15 de prepolimerización, el catalizador de descomposición rápida es prácticamente destruido y la mezcla monómero, polímero es trasladada al polimerizador, previamente purgado del oxígeno que encerraba por separación en gases de 80 Kgs. de cloruro de vinilo, y luego 128 grs. de azodiisobutironitrilo, o sea 0,016% son entonces añadidos.

La temperatura es llevada rápidamente y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

El agitador gira a una velocidad de 40 vueltas/minuto.

La reacción de polimerización es seguida durante 12 h.30 lo que da una duración total de reacción de 13 h. 45.

Se recoge con un rendimiento del 70,7% un polímero pulverulento de índice de Fikentscher de 62 y cuya densidad aparente es

32207021 ENE.



de 0,54.

Cuadro V

Tamiz (mu)	680	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	99	98	90	88	2

5                    Se comprueba que el polímero obtenido presenta una granulometría igualmente apretada, y que por lo demás, para un porcentaje de transformación total idéntica a los ejemplos precedentes, la duración de reacción total es sensiblemente inferior.

EJEMPLO VI

10                    Se describe a continuación una operación de copolimerización efectuada según la variante del modo de realización del procedimiento objeto de la invención utilizada en el ejemplo V.

                    La instalación utilizada es igualmente la descrita en el ejemplo III.

15                    Se cargan en el prepolimerizador 836 Kgs. de cloruro de vinilo (la purga de este aparato es realizada por desprendimiento en gases de 76 kgs. de cloruro de vinilo) y 40 Kgs. de acetato de vinilo. Se introducen 44,4 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que representa el 0,0004% de oxígeno activo.

20                    La temperatura es rápidamente llevada y mantenida a 60°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9 bars.

                    El agitador gira a una velocidad de 720 vueltas/minuto.

                    Después de 1 h. 15 de prepolimerización, el catalizador de descomposición rápida es destruido prácticamente, y el prepolimerizado en estado latente es trasladado al polimerizador, previamente purgado por desprendimiento en gases de 80 Kgs. de cloruro de vinilo, y se introducen 144 grs. de azodisobutironitrilo, o sea el 0,018%.

25

                    La temperatura es llevada rápidamente y mantenida a 60°C lo que corresponde a una presión relativa interna de 9 bars.

30

32207021 ENG



El agitador gira a una velocidad de 40 vueltas/minuto.

La reacción de copolimerización se continua durante 11 horas, lo que da una duración total de reacción de 12 h. 15.

5 Se recoge, con un rendimiento del 73,2% un copolímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 56, y densidad aparente igual a 0,67.

Cuadro VI

! Tamiz (mu) !	! 630 !	! 500 !	! 400 !	! 315 !	! 250 !	! 200 !	! 160 !	! 100 !
! % de finos !	! 99 !	! 98 !	! 97 !	! 94 !	! 92 !	! 90 !	! 25 !	! 0 !

10 Se comprueba que el 90% de las partículas tienen una granulometría inferior a 200 micras y que el 65% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 160 y 200 micras.

N O T A

15 En resumen, el presente certificado de adición recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 297.059 sobre procedimiento de fabricación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas, caracterizadas porque consisten en realizar la operación

20 de prepolimerización de la composición monómera en un prepolimerizador constituido por un autoclave provisto de un dispositivo de agitación susceptible de ser accionado a velocidad elevada, en particular del tipo turbina, y luego en efectuar

25 ción de polimerización final en un autoclave sensiblemente vertical provisto de un dispositivo de agitación constituido por al menos una cinta enrollada en espiras helicoidales de tal modo que el diámetro de hélice constituido por el borde exterior de la cinta sea sensiblemente inferior al del autoclave

30 y preferentemente próximo a la mitad del diámetro del autoclave,

32207021 ENE



estando fijado dicho dispositivo de agitación con enrollamiento de tipo helicoidal por medio de al menos un soporte sobre un eje rotativo que penetra en el autoclave según su eje y siendo accionado a velocidad de rotación lenta hasta el término de la reacción de homopolimerización o de copolimerización, siendo elegidos el sentido de enrollamiento de las espiras del dispositivo de agitación y su sentido de rotación de modo tal que el medio reaccional esté sometido a un movimiento ascendente en la parte central del autoclave y que vuelve a caer a lo largo de las paredes del autoclave bajo el efecto de la gravedad.

2ª.- Mejoras, según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque, según ellas, efectúan la etapa de prepolimerización en presencia de un catalizador de descomposición rápida que tiene preferentemente una duración media inferior a algunas horas tal como el peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, y luego se realiza la etapa de polimerización final en presencia de un catalizador de descomposición lenta que tiene una duración media del orden de 5 a 10 veces la del catalizador de descomposición rápida utilizado en el curso de la etapa de prepolimerización, tal como el azodiisobutironitrilo.

3ª.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 297.059 sobre "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION EN MASA DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO EN DOS ETAPAS", según quedan descritas y reivindicadas en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 18 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

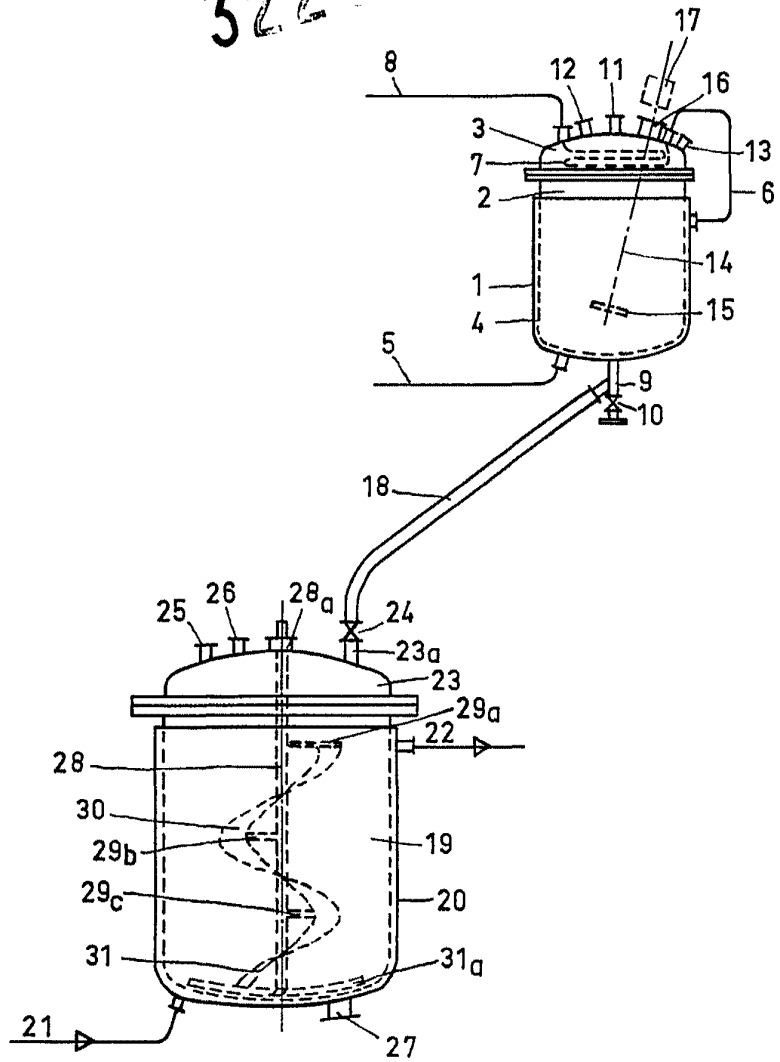
Madrid, 21 ENE. 1966  
PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

Hoja única.

21 ENE.



322070



21 ENE. 1959

PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY-SAINTE-GOBAIN

Escala variable