

324336



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (FRANCIA)
Avenue Matignon, nº 16

sobre:

"PERFECCIONAMIENTO EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION
EN MASA DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO
DE VINILO POR POLIMERIZACION EN DOS ETAPAS"

324336



La presente invención en la que ha colaborado D. Jean Claude THOMAS se refiere a un perfeccionamiento en el procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas distintas de polimerización.

5

La Solicitante ha propuesto ya realizar las operaciones de polimerización y de copolimerización bajo forma escindida, efectuando en una primera etapa, en una instalación provista de un dispositivo de agitación a velocidad elevada, una polimerización limitada de la totalidad del o de los monómeros empleados hasta que se obtiene un porcentaje de conversión de éste o éstos del orden del 7 al 15% y preferentemente próximo a del 8 al 10% y realizando luego en el curso de una segunda etapa, el complemento de la operación de polimerización de la mezcla de la composición monómero/polímero en otra u otras instalaciones provistas de dispositivos de agitación susceptibles de ser accionados a velocidad lenta, permaneciendo no obstante esta velocidad de accionamiento suficiente para asegurar una buena termostatación del medio reaccional hasta el término de la reacción.

10

15

20

Este procedimiento, que permite obtener polímeros o copolímeros que presentan excelentes características de densidad y granulometría, exige sin embargo, efectuar sobre la totalidad del o de los monómeros empleados la primera etapa de la operación de polimerización.

25

La Solicitante ha descubierto ahora que es posible obtener polímeros o copolímeros a base de cloruro de vinilo que presentan propiedades similares a las indicadas anteriormente, pero que tienen unas granulometrías más netamente apretadas todavía y diferenciadas prácticamente a voluntad en las gamas de grosores definidas.

30

A fines de simplificación en lo que sigue de la presente

324336



descripción, se denominará "prepolimerización" a la primera
etapa de la operación de polimerización o de copolimerización,
efectuándose esta primera etapa en un aparato denominado
"prepolimerizador". La etapa complementaria final de "polimeri-
5 zación" o de "copolimerización" será denominada simplemente
"polimerización final", y el aparato en la que se efectúa,
"polimerizador".

El procedimiento, objeto de la presente invención
consiste en efectuar la operación de prepolimerización sobre una
10 fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso
de la operación de polimerización final, en un prepolimerizador
bajo agitación a velocidad elevada hasta que se obtiene un
prepolimerizado con un porcentaje de conversión del o de los
monómeros del orden del 7 al 15% y preferentemente próximo a del
15 8 al 10%, y luego en realizar la operación final de polimerización
sobre un medio reaccional constituido por el prepolimerizado y
una cantidad complementaria de monómero o de monómeros, en uno
o varios polimerizadores bajo agitación lenta, permaneciendo esta
velocidad de agitación sin embargo suficiente para asegurar una
20 buena termostatación del medio reaccional hasta el término de
la polimerización.

La Solicitante ha comprobado en efecto que si el proce-
dimiento de prepolimerización-polimerización en dos etapas distin-
tas descrito en su patente francesa nº 1.382.072, depositada en
25 1/3/63, conducía a la obtención de polímeros y de copolímeros a
base de cloruro de vinilo de densidad elevada, de repartición
granulométrica apretada, se presentaban sin embargo ciertas
dificultades cuando se buscaba la obtención de polímeros y copo-
límeros de repartición granulométrica apretada, situada en la
30 parte superior de la escala de las dimensiones granulométricas.

324336



La Solicitante ha descubierto ahora, y ello es parte integrante de la presente invención, que además de la noción de agitación rápida observada, en el curso de la prepolimerización, que influye en la granulometría propiamente dicha del producto final salido de la polimerización, y su fórmula de repartición granulométrica, otro factor importante es susceptible de operar sobre estos dos datos, y que concretamente se trata de ^{la} naturaleza de la cantidad de partículas prepolimeras contenidas en el prepolimerizado a introducir en el medio reaccional destinado a sufrir la operación de polimerización final, no modificando por lo demás la densidad de las resinas obtenidas, estas determinaciones cualitativa y cuantitativa de la "inseminación" así realizada del medio reaccional.

Para una buena puesta en práctica de la presente invención, se realiza la operación de prepolimerización sobre una composición monómera que alcance al menos 1/3 en peso con relación a la cantidad de medio reaccional constituida por el prepolimerizado y la composición monómera adicional destinada a sufrir la operación de polimerización final.

Esta cantidad límite inferior de prepolimerizado a emplear es dada aquí a título indicativo, porque en efecto, según la presente invención, es posible hacerla sufrir ciertas modificaciones positivas o negativas, y ello en función incluso de las condiciones generales reaccionales observadas durante las etapas de prepolimerización y de polimerización propiamente dicha, siendo la velocidad de agitación rápida en el curso de la prepolimerización un factor importante en este caso. En efecto, para una cantidad de prepolimerizado dada, cuanto más elevada sea la velocidad de agitación en el curso de la prepolimerización, más importante será el número de partículas de prepolimero formadas.

324336



La Solicitante ha comprobado, además que, siempre y cuando las condiciones puestas en práctica del procedimiento perfeccionado de la invención sean observadas, no se forma población de gérmenes suplementarios durante la operación de polimerización de la totalidad del medio reaccional, y que en efecto la operación de polimerización consiste esencialmente en una verdadera nutrición y crecimiento de las partículas de prepolímero contenidas en el prepolimerizado e introducidas en un medio reaccional a polimerizar.

Generalmente, para una buena realización del procedimiento de la invención se realizará la etapa de prepolimerización sobre una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo comprendida entre $1/3$ y $1/2$ inclusive de la cantidad de medio reaccional que debe sufrir la polimerización final.

Para la realización del procedimiento perfeccionado objet de la invención, se utilizan habitualmente las condiciones de realización general y la instalación descrita en la patente francesa 1.382.072, de 1-3-1963, depositada por la solicitante. Se puede igualmente poner en práctica el procedimiento perfeccionado de prepolimerización-polimerización descrito en la solicitud de patente francesa PV 400, depositada en 30-12-64 por la solicitante y que tiene como título "Perfeccionamiento en el procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, en dos etapas".

Además de la posibilidad de obtención de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo que tienen reparticiones granulométricas apretadas y dimensiones granulométricas más o menos importantes, regulables a voluntad, el procedimiento objeto de la invención presenta además las ventajas siguientes:

- Dado que solamente una fracción del o de los monómeros es prepolimerizada, es posible utilizar prepolimerizadores de volumen menor,

324336



de donde una disminución de las inversiones por un lado, y de tamaño por otro.

5 - Al exigir la prepolimerización una agitación rápida que cree una turbulencia importante, aquella será más fácil de realizar en un prepolimerizador de volumen reducido.

10 - A la salida de la prepolimerización, después del traslado de la mezcla monómero-polímero del prepolimerizado al polimerizador, es posible realizar el lavado del prepolimerizador y del tubo de unión entre el prepolimerizador y el polimerizador por medio de una fracción al menos del 0 de los monómeros destinados a completar cuantitativamente el medio reaccional que debe sufrir la polimerización final.

15 A continuación se citan, a título ilustrativo y no limitativo, unos ejemplos de realización del procedimiento perfeccionado objeto de la invención, en el que la fase de polimerización final es realizada en autoclaves fijos, horizontales, con dispositivo de agitación del tipo "Ribbon Blender".

EJEMPLO I

20 A continuación se indica a título comparativo un ejemplo de realización de una polimerización en masa de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, en dos etapas de prepolimerización y de polimerización final, siendo la operación de prepolimerización efectuada sobre la totalidad de la composición destinada a formar posteriormente el medio reaccional introducido en el polimerizador,

25 En un prepolimerizador vertical de 200 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un dispositivo de agitación constituido por una turbina, conocido industrialmente con la denominación "tifón", de 180 mm. de diámetro, la velocidad de rotación del agitador turbina es regulada a 710 vueltas/minuto, se introducen

30

324336



187 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, se introducen igualmente en el prepolimerizador 30,6 grs., o sea el 0,018 % con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador, después de haber efectuado la purga de este aparato por medio de 17 Kgs. de cloruro de vinilo.

5

La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa de 9,3 bars en el prepolimerizador.

Después de 3 horas de prepolimerización, la mezcla monómero/prepolimero es trasladada a un polimerizador constituido por un autoclave horizontal, fijo, de 500 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un dispositivo de agitación del tipo denominado "Ribbon Blender". El polimerizador ha sido previamente purgado por vaporización de 20 Kgs. de cloruro de vinilo monómero.

10

La duración del traslado de la mezcla del prepolimerizador al polimerizador es inferior a 1 minuto. La velocidad de agitación en el polimerizador es regulada a 8 vueltas/minuto. La temperatura del polimerizador es mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa de 9,3 bars.

15

La duración de la operación de polimerización es de 12 horas, lo que corresponde a una duración total de reacción de 15 h.

20

Se recoge con un rendimiento del 72% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62 y cuya densidad aparente es de 0,58.

25

A continuación se indica en el cuadro I la repartición granulométrica de la resina obtenida:

CUADRO I

tamiz	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99,5	99	98	97	96	94	49	1

30

324336



EJEMPLO II

Este ejemplo describe la puesta en práctica del procedimiento perfeccionado objeto de la invención. La prepolimerización es realizada sobre una cantidad de monómero igual a la mitad de la cantidad total de monómero utilizado.

La instalación es similar a la descrita en el ejemplo I. En un prepolimerizador, se introducen 100 Kgs. de cloruro de vinilo, habiendo sido purgado el aparato por medio de 10 Kgs. de este monómero. Se introducen igualmente en él 18 grs., o sea el 0,018% con relación al monómero de azodiisobutironitrilo como catalizador. La temperatura es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

Después de 3 H de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador en el que previamente se han introducido 100 kgs. de cloruro de vinilo y 18 grs. (o sea el 0,018% con relación al complemento de monómero del medio reaccional a polimerizar), de azodiisobutironitrilo como catalizador. El polimerizador había por lo demás sufrido anteriormente una purga efectuada con ayuda de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero.

La duración del traslado del prepolimerizado es inferior a 1 minuto.

La velocidad de agitación en el polimerizador es regulada a 8 vueltas/minuto. La temperatura de polimerización es llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

La duración de la polimerización del medio reaccional contenido en el polimerizador es de 12 H., lo que corresponde a una duración global reaccional de 15 H.

Se recoge, con un rendimiento de 64,6%, un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62. La densidad aparen-



324336

17 M

te de la resina es de 0,57.

La repartición granulométrica es dada en el cuadro II que sigue.

CUADRO II

5	tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	97	97	96	96	95	91	3	1

En tanto que según los resultados dados en el cuadro I, el 49% de las partículas de resina tenían una granulometría de dimensiones inferiores a 160 micras, en el presente caso el 88% de las partículas son de granulometría comprendida entre 160 micras y 200 micras. Se obtiene, pues, una repartición granulométrica más apretada y las dimensiones de las partículas crecen.

EJEMPLO III

Este ejemplo describe la realización del procedimiento perfeccionado objeto de la invención. La prepolimerización es realizada sobre una cantidad de monómero que es el tercio de la cantidad total de monómero utilizada.

La instalación utilizada es la descrita en el ejemplo I.

En el prepolimerizador, se introducen 75 Kgs. de cloruro de vinilo monómero después de haber purgado previamente este aparato por medio de 8 Kgs. de dicho monómero. Se introducen en él igualmente 13,5 grs., o sea el 0,018% con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador. La velocidad de agitación rápida es regulada a 710 vueltas/minuto, y la temperatura es llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

Después de 3 H. de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador que previamente ha sido cargado (después de haber sido purgado mediante 15 Kgs. de cloruro de vinilo monómero) con 150 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 27 grs., o sea el



324336

0,018% con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador.

La duración del traslado del prepolimerizado del prepolimerizador al polimerizador es inferior a 1 minuto.

5 La velocidad de agitación en el polimerizador es regulada a 8 vueltas/minuto.

La temperatura de polimerización es llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

10 La duración de la operación de polimerización es de 12 H., lo que corresponde a una duración total de la reacción de 15 H.

Se recoge, con un rendimiento del 70,4% un polímero pulverulento de índice K de Fiketscher 62. La densidad aparente de la resina es de 0,54.

15 La repartición granulométrica del polímero obtenido es dada en el cuadro III que sigue.

CUADRO III

tamiz μ	! 630 !	! 500 !	! 400 !	! 315 !	! 250 !	! 200 !	! 160 !	! 100 !
% de finos	! 100 !	! 99 !	! 98 !	! 97 !	! 95 !	! 20 !	! 7 !	! 1 !

20 Se observa en este caso que la repartición granulométrica encontrada es además muy diferente de la observada en el ejemplo I y en el ejemplo II, el 75% de las partículas son de granulometría comprendida entre 200 y 250 micras.

EJEMPLO IV

25 Se describe a continuación un ejemplo de realización del procedimiento perfeccionado objeto de la invención, según el cual la cantidad complementaria de monómero destinado a formar el medio reaccional es introducida através del prepolimerizador de modo a realizar un lavado de este aparato. La instalación utilizada es la descrita en el ejemplo I.

30 En el prepolimerizador se introducen 75 Kgs. de cloruro de



324336

vinilo monómero después de haber previamente purgado este aparato por medio de 8 Kgs. de este monómero. Se introducen en él igualmente 13,5 grs., o sea el 0,018% con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador.

5 La temperatura es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

Después de 3 H. de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador previamente purgado, por medio de 15 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y cargado con 27 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador, siendo esta cantidad calculada con relación al monómero complementario.

10 Cuando la operación de traslado es terminada, es decir en menos de un minuto, la comunicación entre el prepolimerizador y el polimerizador es cerrada por medio de una válvula situada a la entrada del polimerizador.

15 Se introducen entonces en el prepolimerizador, por bombeo, 165 Kgs. de cloruro de vinilo monómero. La temperatura es mantenida a 62°C.

20 El traslado del cloruro de vinilo monómero que ha servido para el lavado del prepolimerizador es efectuado inmediatamente hacia el polimerizador.

25 La duración total del traslado y la operación de lavado es de 10 minutos. La temperatura del medio reaccional en el polimerizador es llevada y mantenida a 62°C, la velocidad de agitación en el polimerizador es regulada a 8 vueltas/minuto y ello a contar del traslado del prepolimerizado.

La duración de la operación de polimerización es de 12 h. 30 mn., lo que corresponde a una duración total de reacción de 15 h. 30 mn.

30 Se recoge, con un rendimiento del 69,6% un polímero pul-

324336



verulento de índice K de Fikentscher igual al 62. La densidad aparente de la resina es de 0,55.

La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro IV que sigue.

5

CUADRO IV

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	98	97	95	94	25	9	1

Se observa que la repartición granulométrica obtenida se aproxima fuertemente a la observada en el cuadro III del ejemplo III anterior.

10

A continuación se citan dos ejemplos de puesta en práctica del procedimiento de la invención realizados en instalaciones de gran capacidad.

EJEMPLO V

15

En un prepolimerizador constituido por un autoclave vertical, de acero inoxidable, de una capacidad de 2 m³, provisto de un agitador rápido del tipo turbina conocido industrialmente con la denominación "tifón", de 350 mm. de diámetro, que gira a 700 vueltas/minuto, se cargan 1.700 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 96,36 grs. de catalizador peróxido de acetyl-ciclohexanosulfonhilo, en adelante denominado en abreviatura "ACSP", o sea 6,8 grs. ó el 0,0004% de oxígeno activo.

20

La temperatura del medio reaccional es llevada a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 7,85 bars. El tiempo de permanencia del prepolimerizado en el prepolimerizador es de 1 H 15 mn., tiempo después del cual el catalizador de descomposición rápida es prácticamente destruído. El porcentaje de conversión del monómero es entonces del orden de 9,2% y el prepolimerizado se encuentra en estado latente.

25

30

El prepolimerizado es trasladado por medio de un tubo

324336

17 N



de unión de 70 mm. de diámetro a un polimerizador constituido por un autoclave horizontal fijo, de acero inoxidable, de una capacidad de 12 m3 provisto de un agitador de tipo "Ribbon Blender", cuya velocidad de rotación es regulada a 5 vueltas/minuto.

5 Se lava el prepolimerizador por medio de 500 Kgs. de cloruro de vinilo monómero que se traslada seguidamente al polimerizador por medio de un tubo de unión. Esta operación deja a la instalación limpia de una nueva prepolimerización.

10 El resto de la carga de monómero, o sea 1.200 Kgs., llamado a completar el medio reaccional a polimerizar, es introducido en el polimerizador de 12 m3 de capacidad. Se introducen igualmente en este aparato 2210 grs. (o sea el 0,065% con relación al monómero total) de peróxido de laurohilo como catalizador.

15 El medio reaccional es llevado rápidamente a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 7,85 bars y la reacción se continúa durante 17 H.

20 El monómero que no ha reaccionado es entonces separado en gases y se recoge con un rendimiento del 70,3% un polímero pulverulento de 0,50 de densidad aparente, de índice K de Fikentscher igual a 68. A continuación se indica la repartición granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO V

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	98	98	98	96	21

25 Se observa que el 75% de la partículas de polímero son de granulometría comprendida entre 100 y 160 micras, y que el 96% de dichas partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras. Comparando estos resultados con los de los ejemplos precedentes, 30 se observa que la dimensión media de los granos es también función

324336

17 MA



de la instalación utilizada.

EJEMPLO VI

5 Este ensayo es realizado en la instalación que se ha descrito en el ejemplo V. Se carga en el prepolimerizador la misma cantidad de monómero y de catalizador y se opera según el proceso descrito en el ejemplo V. El porcentaje de transformación del monómero en el momento del traslado del prepolimerizado es del 9,6%.

10 Se efectúa el lavado del prepolimerizador como se ha descrito en el ejemplo V, por medio de cloruro de vinilo monómero que se traslada al polimerizador, y luego se introducen 2800 Kgs. de monómero que completan el medio reaccional. En consecuencia, solamente un tercio del monómero ha sufrido la prepolimerización. Se introducen en el polimerizador 3,250 Kgs. de peróxido de laurohilo como catalizador, o sea el 0,065% con relación al monómero total.

15

La operación de polimerización se continúa durante 15 H.30 mn. a una temperatura de 55°C, y luego se desprende en gases el monómero que no ha reaccionado.

20 Se recoge, con un rendimiento del 73% un polímero de densidad aparente igual a 0,35, cuyo índice K de Fikentscher es igual a 68, y cuya granulometría es dada en el cuadro VI que sigue.

CUADRO VI

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	97	96	94	92	85	62	22	0,5

25 Se observa que en este caso la prepolimerización efectuada sobre un tercio solamente de la totalidad del monómero a polimerizar, se encuentra muy en el límite de base a no sobrepasar preferentemente. Se observa que la densidad aparente de la resina obtenida es netamente inferior y que la repartición granulométrica es

30 de naturaleza más uniforme.

- 15 -
324336



Se puede, por lo demás, eliminar en gran parte estos inconvenientes, eligiendo efectuar la operación de prepolimerización siempre sobre 1/3 del monómero total a emplear, pero ello bajo velocidad de agitación rápida más elevada que la mencionada anteriormente, por ejemplo bajo velocidad de agitación doble, se tendrá entonces en el prepolimerizado un mayor número de gérmenes de prepolímero formados y se vuelven a hallar los resultados obtenidos en los ejemplos III y IV.

EJEMPLO VII

Este ensayo es realizado en la instalación que ha sido descrita en el ejemplo V. Se describe una operación de copolimerización de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, realizada según el procedimiento de inseminación objeto de la presente invención.

Se purga al principio el prepolimerizador por medio de 160 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, y luego se introducen en él 1579,6 Kgs. de cloruro de vinilo, 120,4 Kgs. de acetato de vinilo, así como 96,36 grs. de catalizador "ACSP", lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo.

La temperatura de la composición comonomera es llevada a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars. El tiempo de permanencia en el prepolimerizador es de 1 H. 15 mn. El porcentaje de conversión es entonces del orden del 9,5%.

El prepolimerizado es entonces trasladado al polimerizador de 12 m³, que ha sufrido las operaciones preliminares habituales.

Se lava el prepolimerizador por medio de 500 Kgs. de cloruro de vinilo monómero que se traslada seguidamente al polimerizador por el tubo de unión que une el prepolimerizador al polimerizador. Esta operación deja un aparato limpio para una nueva prepolimerización.



324336

El resto de la carga monómero, destinado a completar el medio reaccional, o sea 1.079,6 Kgs. de cloruro de vinilo y 120,4 Kgs. de acetato de vinilo, es introducido en el polimerizador con igualmente 612 grs., o sea el 0,018% con relación a la carga total de comonómeros, de un catalizador de descomposición lenta, en este caso azodiisobutironitrilo.

El medio reaccional es llevado rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars. La polimerización se continúa durante 11 horas, siendo la velocidad de rotación del agitador del tipo "Ribbon Blender" regulada a 5 vueltas/minuto.

Se recoge, después de desprender los gases, con un rendimiento del 75,2%, con relación a la totalidad de la composición comonomera, un copolímero, de índice K de Fikentscher igual a 56 y de densidad aparente igual a 0,69.

La repartición granulométrica obtenida es la siguiente:

CUADRO VII

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	98	94	92	88	10

Se observa que el 78% de las partículas del copolímero son de granulometría comprendida entre 100 y 160 micras, y que el 92% de dichas partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras.

La Solicitante ha descubierto también que otro modo de realización particularmente favorable del procedimiento perfeccionado ya descrito consiste en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso de la operación de polimerización final en un prepolimerizador constituido por un autoclave provisto de un dispositivo de agitación susceptible de ser accionado a velocidad elevada,

324336



5 en particular del tipo turbina, y luego efectuar después del traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores constituidos por autoclaves de tipo horizontal, rotativo, provistos de medios de agitación tales como bolas, barras y similares.

10 Bien entendido que se emplean, favorablemente, en el curso de las etapas de prepolimerización parcial y de polimerización las condiciones generales reaccionales y el conjunto de instalaciones descritas tanto en la solicitud de patente francesa PV 932.756, depositada en 26.4.63, a nombre de la solicitante y que tiene por título "Procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas y variantes de puesta en práctica de dicho procedimiento", como 15 en la solicitud de patente francesa PV 1.157, de 7.1.65, a nombre de la solicitante, que tiene por título: "perfeccionamientos en el procedimiento de preparación en masa de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas".

20 El presente modo de realización del procedimiento de preparación de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas, en el que se realiza la prepolimerización sobre una fracción solamente del medio reaccional que debe sufrir la polimerización final, presenta además de las ventajas ya descritas, 25 posibilidades de regulación particularmente importantes y simples de las dimensiones y de las reparticiones granulométricas de los polímeros y copolímeros salidos de la operación de polimerización efectuada en autoclave rotativo.

30 A continuación se citan, a título ilustrativo y no limitativo, varios ejemplos de puesta en práctica de la variante de

324336



procedimiento perfeccionado antes descrita, en la realización de la cual ha colaborado D. Jean Claude THOMAS, así como ejemplos comparativos destinados a poner en evidencia las ventajas procuradas por la presente invención.

5 EJEMPLO VIII

Se describe en este ejemplo testigo, un proceso de polimerización en masa de cloruro de vinilo, en presencia de un solo catalizador, siendo la operación de prepolimerización efectuada sobre la totalidad de la composición monómera destinada a formar
10
ulteriormente el medio reaccional que sufre la polimerización en la segunda etapa del procedimiento.

En un prepolimerizador de tipo vertical de 1 m³ de capacidad se cargan 825 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo realizada la purga de este aparato por desprendimiento en gases
15
de 75 Kgs. de cloruro de vinilo y 150 grs. o sea el 0,02% con relación al monómero, de catalizador azodiisobutironitrilo.

Este prepolimerizador está previsto de un agitador del tipo turbina conocido industrialmente con la denominación "Tifón", de 220 mm. de diámetro, la velocidad de rotación en el mismo es
20
regulada a 720 vueltas/minuto.

Después de 2 horas 45 de prepolimerización bajo una presión relativa interna de 9,5 bars, efectuada a una temperatura de 62°C, se traslada la mezcla monómero/polímero en curso de reacción a un polimerizador de tipo horizontal, rotativo, provisto de
25
bolas, de 3 m³ de capacidad.

El dispositivo de agitación está constituido por 50 bolas de 160 mm. de diámetro. Se regula la velocidad de rotación del polimerizador a 8 vueltas/minuto.

La duración de la reacción en el polimerizador es de
30
11 h. 15 a una temperatura de 62°C. Se reduce seguidamente la velo-

324336



la velocidad de rotación del polimerizador a 3 vueltas/minuto, y se procede al desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado. Se recoge, con un rendimiento del 68,2% con relación al monómero empleado, un polímero pulverulento de índice K igual a 62, cuya densidad aparente es de 0,53. La repartición granulométrica es dada en el cuadro VIII que sigue:

CUADRO VIII

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	97	96	94	92	90	86	82	3,5

Se obtiene una resina polímera cuyo 82% de partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras.

EJEMPLO IX

Se efectúa, en la misma instalación descrita en el ejemplo VIII, la puesta en práctica de la variante de realización del procedimiento perfeccionado de la invención utilizando un solo catalizador y procediendo a la prepolimerización sobre una fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo que es la 1/2 de la cantidad total del medio reaccional que sufre ulteriormente la operación de polimerización en el curso de la 2ª etapa.

En el prepolimerizador, se introducen 550 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo y 100 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador, lo que representa el 0,02% con relación al monómero empleado.

Después de 2 h. 45 de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador que ha sido previamente cargado con 550 Kgs. de cloruro de vinilo y sometido a las operaciones de purga clásica en la técnica de polimerización de cloruro de vinilo por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente en el polimerizador 100 grs. de azodiisobuti-

324336

17 M



ronitrilo como catalizador, o sea el 0,01 % con relación al medio reaccional que sufre la polimerización a una temperatura de 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

La reacción de polimerización es continuada durante 11 h. 45,

5 y luego se recoge después del desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 69,8% un polímero cuya densidad aparente es de 0,55. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro IX que sigue:

CUADRO IX

10	Tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	99	99	98	97	95	90	85	2

Se comprueba que el polímero obtenido presenta una granulometría particularmente apretada, el 85% de las partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras, y el 83% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO X

Se efectúa, en la misma instalación descrita en el ejemplo VIII, la preparación de un polímero a base de cloruro de vinilo, siendo la prepolimerización efectuada sobre una fracción solamente (1/2 en este caso), de la composición que debe formar el medio reaccional sometido a la operación de polimerización final, siendo las operaciones de prepolimerización y polimerización realizadas una en presencia de un catalizador de descomposición rápida, y la otra en presencia de un catalizador de descomposición lenta.

25 En el prepolimerizador, se cargan 550 Kgs, de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo, y 27,75 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al monómero empleado.

30 Después de 1 h. 15 de prepolimerización, a la temperatura

324336

17 MA



de 62°C lo que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars,
 el catalizador de descomposición rápida queda destruido práctica-
 mente, el prepólimerizador es trasladado al polimerizador que ha
 sido previamente sometido a las operaciones de purga clásica en
 5 la técnica de polimerización del cloruro de vinilo y cargado por
 medio de 500 Kgs. de cloruro de vinilo monómero así como 200 grs.
 de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta,
 lo que corresponde al 0,02% de catalizador con relación al medio
 reaccional. La reacción de polimerización es continuada durante
 10 11 horas, a una temperatura de 62°C, lo que corresponde a una
 presión relativa interna de 9,5 bars.

Se recoge, después de desprendimiento en gases del
 monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 70,2% un
 polímero cuya densidad aparente es de 0,55. La repartición granulo-
 métrica de la resina es dada en el cuadro X que sigue:
 15

CUADRO X

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	98	96	92	88	4

Si se comparan los resultados obtenidos según los ejem-
 20 plos VIII, IX y X se comprueba:
 -por un lado, que para un porcentaje de transformación totalmente
 idéntico, la duración de la reacción total es inferior en el ejemplo
 X, realizado con empleo de un par de catalizadores.
 -por otro lado, la granulometría del polímero obtenido según el
 25 ejemplo X es particularmente apretada: el 88% de las partículas son
 de dimensiones inferiores a 160 micras y el 84% de estas partículas
 son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XI

Este ejemplo es realizado en la instalación descrita en
 30 el ejemplo VIII. La operación de prepólimerización es realizada

324336

17



sobre una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo que representa 1/3 del medio reaccional que sufre anteriormente la operación de polimerización. Se emplea igualmente en el presente ensayo un par de catalizadores, siendo uno un catalizador de descomposición rápida para la prepolimerización y el otro un catalizador de descomposición lenta para la polimerización.

En el prepolimerizador se introducen 385 Kgs. de cloruro de vidrio monómero, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en gases de 35 Kgs. de cloruro de vinilo, y 19,425 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al monómero empleado.

Después de 1 h. 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C, y la presión relativa interna de 9,5 hars, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruido, y el prepolimerizado es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado por medio de 700 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 140 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta. La reacción se continúa durante 12 horas a una temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars.

Se recoge después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 69,3% un polímero pulverulento cuya densidad aparente es de 0,47. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro XI siguiente:

CUADRO XI

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	98	94	80	25	5

Si se comparan los resultados obtenidos según los ejemplos VIII, IX, X y XI se comprueba:

324336 87



- por un lado que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XI es inferior a las mencionadas en los ejemplos VIII, IX y X

5 -por otro, que la granulometría de la resina obtenida según el ejemplo XI es ligeramente más constante y que la dimensión media de las partículas es superior, puesto que solamente el 80% de estas partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras y que el 55% de dichas partículas son de dimensiones comprendidas entre 160 y 200 micras.

10 Se vuelve a comenzar aquí el ensayo según los datos indicados anteriormente, pero utilizando una velocidad de agitación de 1420 vueltas/minuto en el curso de la prepolimerización. Se observa entonces la repartición granulométrica siguiente:

CUADRO XI BIS

15	tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	99	99	99	98	96	90	80	5

La densidad aparente del polímero obtenido es igualmente de 0,47; pero la granulometría es más apretada que la del producto obtenido y descrito en el cuadro XI anterior. En efecto, el 90% de las partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras, el 80% de dichas partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 75% de éstas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XII

25 Este ejemplo es igualmente realizado en la instalación utilizada en el ejemplo VIII. Se describe en él una operación de copolimerización de una composición monómera a base de cloruro de vinilo y de otro comonómero en este caso acetato de vinilo. La prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición comonómera que corresponde a la mitad de la totalidad del medio reaccional a copolimerizar.



324336

Se introduce en el prepolimerizador 525 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, y 25 Kgs. de acetato de vinilo; se introducen igualmente 27,75 grs. de peróxido de aceticiclohexanosulfonhilo, lo que representa el 0,0004% de oxígeno activo con relación a los monómeros empleados.

Después de 1 h 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,5 bars, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruído y el prepolimerizado, en estado latente, es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado por medio de 475 Kgs. de cloruro de vinilo, de 25 Kgs. de acetato de vinilo y de 200 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al total de la carga introducida. La reacción es continuada durante 10 horas a una temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars, lo que una duración total de reacción de 11 h. 15.

Se recoge después de desprendimiento en gases de los monómeros que no han reaccionado, con un rendimiento del 73,2% un copolímero de densidad aparente igual a 0,66 y cuyo índice K de Fikentscher es de 56.

La repartición granulométrica del copolímero obtenido es dada en el cuadro XII siguiente:

CUADRO XII

Tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	98	95	87	72	2

Se comprueba que el 87% de las partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras y que el 70% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

324336

97



La solicitante ha descubierto además que un modo de
realización particularmente favorable del procedimiento perfeccio-
nado ya descrito, consiste en realizar la operación de prepolimeri-
zación de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en
5 el curso de la operación de polimerización final, en un prepolime-
rizador constituido por un autoclave provisto de un dispositivo de
agitación susceptible de ser accionado a velocidad elevada, en par-
ticular del tipo turbina, y luego en efectuar, después del traslado
del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar
10 por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo,
la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores
constituidos por autoclaves de tipo horizontal, fijos, provistos de
dispositivos de agitación del tipo de "cuadros completos".

Bien entendido que se emplea, favorablemente, en el curso
15 de las fases de prepolimerización parcial y de polimerización, las
condiciones generales reaccionales y los conjuntos de aparatos des-
critos, tanto en la solicitud de patente francesa PV 948.908 depo-
sitada en 27.9.63 a nombre de la solicitante que tiene por título
"procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a
20 base de cloruro de vinilo en dos etapas y variantes de puesta en
práctica de dicho procedimiento", como en la solicitud de patente
francesa PV 1.757 depositada en 13.1.65, a nombre de la solicitante,
y que tiene como título "Perfeccionamientos en el procedimiento de
preparación en masa de polímeros y de copolímeros a base de cloruro
25 de vinilo en dos etapas".

El presente modo de realización del procedimiento per-
feccionado de preparación de polímeros y copolímeros a base de
cloruro de vinilo en dos etapas, en el que se realiza la prepoli-
merización sobre una fracción solamente del medio reaccional que
30 debe sufrir la polimerización final, presenta, además de las

324336



ventajas ya descritas, posibilidades de regulación particularmente importantes y flexibles de las dimensiones y de las reparticiones granulométricas de los polímeros y copolímeros salidos de la fase de polimerización final efectuada en autoclave horizontal, fijo, con dispositivo de agitación del tipo de "cuadros completos".

A continuación se citan, a título ilustrativo y no limitativo, varios ejemplos de puesta en práctica de la variante de procedimiento perfeccionado antes descrita, en cuya realización ha colaborado, D. Jean Claude THOMAS, así como un ejemplo comparativo destinado a poner en evidencia las ventajas presentada por la presente invención.

EJEMPLO XIII

A continuación se da a título comparativo la descripción de un ensayo de polimerización en masa de cloruro de vinilo en dos etapas de prepolimerización y polimerización propiamente dicha efectuadas en presencia de un solo catalizador, sobre la totalidad del medio reaccional.

En un prepolimerizador vertical de 200 l. de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador del tipo turbina, concedido industrialmente bajo la denominación "Tifón", se introducen 187 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en gases de 17 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 30,6 gramos, o sea el 0,018% con relación al monómero, de catalizador azodiisobutironitrilo. La velocidad de rotación del agitador "tifón" en el prepolimerizador es regulada a 720 vueltas/minuto.

La temperatura del medio reaccional es rápidamente llevada a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars en el prepolimerizador.

Después de 3 h. de prepolimerización, la mezcla monómero/

- 324336



prepolimero es trasladada por gravedad através de un tubo de acero inoxidable de diámetro aproximadamente 50 mm., a un polimerizador constituido por un autoclave fijo, de acero inoxidable, de una capacidad de 500 l., con eje horizontal, provisto de un agitador del tipo "de cuadros completos". La velocidad del agitador es regulada a 30 vueltas/minuto.

Previamente a su carga con mezcla monómero/prepolimero, el polimerizador ha sido purgado del oxígeno que contenía por vaporización de 20 Kgs. de cloruro de vinilo monómero. Se hace circular agua fría por la doble cubierta del polimerizador en el momento del traslado de la mezcla prepolimero/monómero, para realizar el mayor gradiente posible de temperatura y de presión entre el prepolimerizador y el polimerizador. La duración del traslado de la mezcla es inferior a 1 minuto. Cuando la operación de traslado es terminada, la comunicación entre el prepolimerizador y el polimerizador es cerrada por medio de la válvula prevista a este efecto.

La temperatura de la mezcla en curso de reacción es rápidamente llevada a 62°C y la polimerización continúa durante 13 h.

Después del desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 70% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62, de densidad aparente igual a 0,56.

La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XIII que sigue:

CUADRO XIII

Tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	98	98	97	95	95	93	82	7

EJEMPLO XIV

Este ejemplo es realizado según la variante de realización

324336

17 MAR



del procedimiento expuesta en la presente descripción.

El conjunto de la instalación utilizada es el mismo que el descrito en el ejemplo XIII.

5 La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización representa la mitad del medio reaccional llamado posteriormente a sufrir la polimerización.

10 En el prepolimerizador, se introducen 110 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo este aparato purgado por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 20 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador, lo que representa el 0,02% con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Las condiciones reaccionales, temperatura, presión, velocidad de agitación son idénticas a las descritas en el ejemplo XIII.

15 Después de 2 H. 45 de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador que ha sido previamente sometido a las operaciones de purga clásica en la técnica de polimerización del cloruro de vinilo y el medio reaccional a polimerizar es completado por medio de 100 Kgs. de cloruro de vinilo y de 20 grs. de azodiisobutironitrilo, lo que corresponde al 0,02% con relación al complemento del medio reaccional. La velocidad del agitador de "cuadros completos" es regulada a 30 vueltas/minuto. La reacción de polimerización del medio reaccional inseminado por el prepolimerizado es continuada durante 12 H 15, lo que da una duración total de reacción de 15 H.

25 Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 71,8% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62 y cuya densidad aparente es de 0,55.

30 La repartición granulométrica obtenida es dada en el

324336



cuadro XIV a continuación.

CUADRO XIV

Tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	97	95	93	90	1

5 Se comprueba que el polímero obtenido presenta una granulometría particularmente apretada y ligeramente mejorada con relación al producto obtenido según el ejemplo XIII. Prácticamente el 89% de las partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

10 EJEMPLO XV

 Este ejemplo es realizado según la variante de realización del procedimiento expuesta en la presente descripción, siendo la prepolimerización además efectuada en presencia de un catalizador de descomposición rápida y la polimerización del medio reaccional en presencia de un catalizador de descomposición lenta y ello en 15 las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo XIV.

 El conjunto de la instalación utilizada es el mismo que el descrito en el ejemplo XIII. La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización es 20 idéntica en valor absoluto y en proporción a la tratada como se ha descrito en el ejemplo XIV.

 En el prepolimerizador, se introducen 110 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo este aparato purgado por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 5,55 grs. de 25 peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo como catalizador, lo que corresponde a 0,0004% en oxígeno activo con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Como en los ejemplos precedentes la velocidad del agitador "tifón" es 30 regulada a 720 vueltas/minuto. La temperatura es rápidamente llevada

324336 97 MA



y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

Después de 1 h. 15, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruído, y el prepolymerizado es trasladado al polimerizador previamente purgado, y cargado por medio de 100 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, y 40 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al medio reaccional a polimerizar. La velocidad del agitador de "cuadros completos" es regulada a 30 vueltas/minuto. La temperatura es llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión interna de 9,5 bars. La reacción de polimerización se continúa durante 11 h. 30 lo que da una duración total de reacción de 12 h. 45.

Después del desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge, con un rendimiento del 70,6% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual al 62, y cuya densidad aparente es de 0,56.

La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XV a continuación :

20

CUADRO XV

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	98	97	92	90	2

Si se comparan los resultados obtenidos en los ejemplos XIII, XIV y XV, se comprueba:

- por un lado que para un porcentaje de transformación total idéntico, la duración de la reacción total es inferior en el ejemplo XV, realizado con un par de catalizadores,
- por otro que la granulometría del polímero obtenido según el ejemplo XV es igualmente apretada. En efecto, el 90% de las partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 88% de dichas

30

324336

47



partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XVI

5 Este ejemplo es realizado en la instalación descrita en el ejemplo XIII. La operación de prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo que representa 1/3 del medio reaccional que sufre ulterior-
10 mente la operación de polimerización. Se emplean, en el presente ensayo, igualmente un par de catalizadores, de los que uno es un catalizador de descomposición rápida para la prepolimerización y el otro un catalizador de descomposición lenta para la polimeriza-
ción.

15 En el prepolimerizador se introducen 77 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este aparato realizado por desprendimiento en gases de 7 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 3,885 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que
corresponde a 0,0004% de oxígeno activo con relación al monómero
utilizado.

20 Después de 1 h. 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C, y la presión relativa interna de 9,5 bars, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruído y el prepolimerizado, en estado latente, es trasladado al poli-
25 merizador previamente purgado y cargado con 140 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 42 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al monómero total empleado. La reacción se continúa durante 12 h.30 a una temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

30 Se recoge después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 69,7% un polímero

324336



pulverulento cuya densidad aparente es de 0,49. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro XVI que sigue:

CUADRO XVI

5	tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	99	98	98	97	92	78	22	4

Si se comparan los resultados obtenidos en los ejemplos XIII, XIV, XV y XVI se comprueba:

10 -por un lado, que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XVI es inferior a las obtenidas en los ejemplos XIII, XIV y XV.

15 -por otro lado, que la granulometría de la resina obtenida según el ejemplo XVI es ligeramente más fija y que la dimensión media de las partículas es superior, puesto que solamente el 78% de estas partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras y el 56% de estas son de dimensiones comprendidas entre 160 y 200 micras.

Se vuelve a comenzar el ensayo según los datos antes indicados, pero empleando una velocidad de agitación de 1440 vueltas/minuto en el curso de la prepolimerización.

20 Se observa entonces la repartición granulométrica siguiente:

CUADRO XVIBIS

	tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	99	99	99	98	97	91	78	4

25 La densidad aparente del polímero obtenido es igualmente de 0,49, pero la granometría es más apretada que la del producto descrito en el cuadro XVI. En efecto, el 91% de las partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras, el 78% de dimensiones inferiores a 160 micras y el 74% de esta partículas, de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

30 EJEMPLO XVII

-33-
324336



17 Mif

Este jemplo es igualmente realizado en la instalación descrita en el ejemplo XIII. Aquí se describe una operación de copolimerización de una composición comonomera que comprende cloruro de vinilo y acetato de vinilo. La prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición comonomera que corresponde a la mitad de la totalidad del medio reaccional a copolimerizar.

En el prepolimerizador, se introducen 105 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 5 Kgs. de acetato de vinilo; se introducen allí igualmente 5,55 grs. de peróxido de acetilciclohezanosulfonhilo, lo que representa el 0,0004% de oxígeno activo con relación a los monómeros empleados.

Después de 1 H 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,5 bars el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruido, y el prepolimerizado en estado latente es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 95 Kgs. de cloruro de vinilo, 5 Kgs. de acetato de vinilo y 40 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al total de la carga. La reacción se continúa durante 10 H. 15, a una temperatura de 62°C que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars, lo que da una duración total de reacción de 11 H 30.

Se recoge después de desprendimiento en gases de los monómeros que no han reaccionado, con un rendimiento del 75,2% un copolímero de densidad aparente igual a 0,68 y cuyo índice K de Fikentscher es de 56.

La repartición granulométrica del copolímero obtenido es

324336

17 MAR.



dada en el cuadro XVII que sigue:

CUADRO XVII

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	98	98	96	94	85	62	1

5 Se comprueba que el 85% de las partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras y que el 61% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

10 La solicitante ha descubierto asimismo que un modo particularmente favorable del procedimiento perfeccionado ya descrito consiste en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros empleados en el curso de la operación de polimerización final, 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

15 luego en efectuar, después del traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores constituidos por autoclaves de tipo horizontal, fijos, provistos de dispositivos de

20 agitación del tipo de "cuadros fragmentarios".

 Bien entendido que se emplean, favorablement, en el curso de las etapas de prepolimerización parcial y de polimerización las condiciones generales reaccionales y los conjuntos de instalaciones descritos, tanto en la solicitud de patente francesa PV 949.093,

25 depositada en 30.9.63 a nombre de la solicitante y que tiene por título "Procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, en dos etapas, y variantes de puesta en práctica de dicho procedimiento", como en la solicitud de patente francesa Pv 1923, depositada en 14.1.65 a nombre de la

30 solicitante y que tiene por título "Perfeccionamiento en el proce-

324336

17 MA



dimiento de preparación, en masa, de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas".

5 El presente modo de realización del procedimiento perfeccionado de preparación de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas, en el que se realiza la prepolimerización sobre una fracción solamente del medio reaccional que debe sufrir la polimerización final, presenta, además de las ventajas ya descritas posibilidades de regulación particularmente importantes y flexibles de las dimensiones y de las reparticiones granulométricas de los polímeros y copolímeros salidos de la etapa de polimerización final efectuada en autoclave horizontal, fijo, con dispositivo de agitación rotativo del tipo de "cuadros fragmentarios".

15 A continuación se citan, a título ilustrativo y no limitativo, varios ejemplos de puesta en práctica de la variante de procedimiento perfeccionado antes descrita, en la realización del cual ha colaborado D. Jean Claude THOMAS, así como un ejemplo comparativo destinado a poner claramente en evidencia las ventajas presentadas por la presente invención.

EJEMPLO XVIII

20 A continuación se da a título comparativo la descripción de un ensayo de polimerización en masa de cloruro de vinilo en dos etapas de prepolimerización y de polimerización propiamente dicha, efectuadas en presencia de un solo catalizador, sobre la totalidad del medio reaccional.

25 En un prepolimerizador vertical de 200 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un dispositivo de agitación constituido por una turbina del tipo conocido industrialmente bajo la denominación "tifón", de 180 mm. de diámetro, que gira a 710 vueltas/minuto, se introducen 187 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en

30

324336

17 MAR



gases de 17 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 30,6 grs. o sea el 0,018% con relación al monómero, de azodiisobutironitrilo como catalizador.

5 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.

10 Después de 2 horas de prepolimerización, la mezcla monómero/prepolímero es trasladada por gravedad a un polimerizador que es un autoclave de tipo horizontal, fijo, de una capacidad de 500 l., provisto de un dispositivo de agitación constituido por un agitador de "cuadros fragmentarios", siendo además los segmentos de palas provistos de raspadores que entran en contacto con las paredes del polimerizador.

15 Previamente al traslado de la composición monómero/prepolímero, el polimerizador ha sido purgado del oxígeno que encerraba por vaporización de 20 Kgs. de cloruro de vinilo monómero.

20 Se hace circular agua fría por la doble envoltura del polimerizador en el momento del traslado de la mezcla monómero/prepolímero, para realizar el mayor gradiente posible de temperatura y presión entre el prepolimerizador y el polimerizador. La duración del traslado de la mezcla es inferior a 1 minuto.

Cuando el traslado termina, la comunicación entre el prepolimerizador y el polimerizador es cerrada por medio de una válvula situada a la entrada del polimerizador.

25 La velocidad de rotación del dispositivo de agitación es regulada a 8 vueltas/minuto.

La temperatura en el interior del polimerizador es mantenida igualmente a 62°C durante 14 horas, en tanto que la reacción de polimerización continúa.

30 Después de este período, el monómero que no ha reaccionado

324336



es desprendido en gases y se recoge después de vaciado el polimerizador, con un rendimiento del 72,6% con relación al monómero, un polímero pulverulento de índice K de Fiketscher igual a 62.

La densidad aparente del polvo de polímero es de 0,58.

5 A continuación se da en el cuadro XVIII la repartición granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO XVIII

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99,5	99	98	96	96	84,5	27	1

10 EJEMPLO XIX

Este ejemplo es realizado según la variante de realización del procedimiento expuesto en la presente descripción.

El conjunto de la instalación utilizada es el mismo que el descrito en el ejemplo XVIII.

15 La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización representa la mitad del medio reaccional llamado posteriormente a sufrir la polimerización.

20 En el prepolimerizador, se introducen 110 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 20 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador, lo que representa el 0,02% con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Las condiciones reaccionales, temperatura, presión, velocidad de agitación son idénticas a las descritas en
25 el ejemplo XVIII.

Después de 2 H. 30 de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador, que ha sido previamente sometido a las operaciones de purga clásica en la técnica de polimerización del cloruro de vinilo y el medio reaccional a polimerizar completado
30 por medio de 100 Kgs. de composición monómera a base de cloruro de

324336



5 vinilo y 20 grs. de azodiisobutironitrilo, lo que corresponde al 0,02% con relación al medio reaccional. La velocidad del agitador de "cuadros fragmentarios" es regulada a 8 vueltas/minuto. La reacción de polimerización del medio reaccional insemidado por el prepolimerizado es continuada durante 12 H 45 lo que da una duración total de reacción de 15 H 15.

10 Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 70,7% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62, y cuya densidad aparente es de 0,56.

La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XIX que sigue.

CUADRO XIX

	!	!	!	!	!	!	!	!	!
tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100	!
% de finos	99	98	98	97	94	92	89	2	!!

15 Se comprueba que el polímero obtenido presenta una granulometría particularmente apretada y mejorada con relación al producto obtenido según el ejemplo XVIII. Prácticamente el 87% de las partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

20 EJEMPLO XX

Este ejemplo es realizado según la variante de realización del procedimiento expuesta en la presente descripción, siendo la polimerización efectuada en presencia de un catalizador de descomposición rápida y la polimerización del medio reaccional en presencia de un catalizador de descomposición lenta, y ello en las condiciones reaccionales.

25 El ejemplo de instalación utilizado es el mismo que el descrito en el ejemplo XVIII.

30 La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización es idéntica en valor absoluto

324336

07



y en proporción a la tratada como se ha descrito en el ejemplo XIX.

5 En el prepolimerizador, se introducen 110 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo este aparato purgado por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 5,55 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo como catalizador, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Como en los ejemplos precedentes la velocidad del agitador "tifón" es regulada a 710 vueltas/minuto. La temperatura es rápidamente llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

10 Después de 1 H 15, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruido, y el prepolimerizado es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado por medio de 100 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 40 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al medio reaccional a polimerizar. La velocidad del agitador de "cuadros fragmentarios" es regulada a 8 vueltas/minuto. La temperatura es llevada y mantenida a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars. La reacción de polimerización es continuada durante 11 H 15, lo que da una duración total de la reacción de 12 H 30.

25 Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge, con un rendimiento del 71,2%, un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62, y cuya densidad aparente es de 0,56.

30 La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XX a continuación.

324336

17 MA



CUADRO XX

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	97	96	93	89	1

Si se comparan los resultados obtenidos en los ejemplos XVIII, XIX y XX se comprueba:

- 5 -por un lado, que para un porcentaje de transformación total idéntico, la duración total de la reacción es inferior en el ejemplo XX, realizado con un par de catalizadores.
- por otro que la granulometría del polímero obtenido según el ejemplo XX, es igualmente apretada. En efecto, el 89% de las partículas
- 10 son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 88% de dichas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XXI

Este ejemplo es realizado en la instalación descrita en el ejemplo XVIII. La operación de prepolimerización es realizada sobre

15 una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo que presenta 1/3 del medio reaccional que sufre posteriormente la operación de polimerización. Se emplea, igualmente en el presente ensayo, un par de catalizadores, de los que uno es un catalizador de descomposición rápida para la prepolimerización, y el otro un

20 catalizador de descomposición lenta para la polimerización.

En el prepolimerizador, se introducen 77 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este aparato realizada por desprendimiento en gases de 7 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 3,885 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que

25 corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al monómero empleado.

Después de 1 H. 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 710 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,5 bars,

30 el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente

324336 17



destruido y el prepolimerizado, en estado latente, es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 140 Kgs. de cloruro de vinilo monómero. Se introducen igualmente en el polimerizador 42 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al monómero total empleado. La reacción continúa durante 12 H.45 a una temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa de 9,5 bars.

Se recoge después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 69,4% con relación al monómero total empleado, un polímero pulverulento cuya densidad aparente es de 0,48 y cuyo coeficiente K de Fikentscher es de 62. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro XXI a continuación.

CUADRO XXI

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	, 98	98	98	96	91	80	20	3

Si se comparan los resultados obtenidos en los ejemplos XVII, XIX, XX y XXI se comprueba:

-por un lado, que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XXI es inferior a las obtenidas según los ejemplos XVIII, XIX y XX.

-por otro, que la granulometría de la resina obtenida según el ejemplo XXI es ligeramente más fija, y que la dimensión media de las partículas es superior, puesto que solamente el 80% de estas partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras y el 60% de ellas son de dimensiones comprendidas entre 160 y 200 micras.

Se vuelve a iniciar el ensayo según los datos antes indicados pero utilizando una velocidad de agitación rápida de 1.420 vueltas/minuto en el curso de la prepolimerización.

324336



Se observa entonces la repartición granulométrica siguiente:

CUADRO XXIBIS

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	97	97	92	75	5

5 La densidad aparente del polímero obtenido es igualmente de 0,48, pero la granulometría es más apretada que la del producto descrito en el cuadro XXI.

En efecto, el 92% de las partículas son de dimensiones inferiores a 200 micras, el 75% son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 70% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

10

EJEMPLO XXII

Este ejemplo es igualmente realizado en la instalación descrita en el ejemplo XVIII. Aquí se describe una operación de copolimerización de una composición comonomera que comprende cloruro de vinilo y acetato de vinilo. La precopolimerización es realizada sobre una cantidad de composición comonomera que corresponde a la mitad de la totalidad del medio reaccional a copolimerizar.

15

En el prepolimerizador, se introducen 105 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 10 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 5 Kgs. de acetato de vinilo; se introducen allí igualmente 5,55 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que representa el 0,0004% de oxígeno activo con relación a los monómeros empleados.

20

Después de 1 H. 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 710 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,5 bars, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruído y el prepolimerizado en estado latente es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 95 Kgs. de cloruro de

25

30

324336



vinilo y 5 Kgs. de acetato de vinilo y 40 grs. de azodiisobuti-
 ronitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corres-
 ponde al 0,02% con relación a la carga total. La reacción es con-
 tinuada durante 10 H 15 a una temperatura de 62°C, que corresponde
 5 a una presión relativa interna de 9,5 bars, lo que da una duración
 total de reacción de 11 H 30.

Se recoge después de desprendimiento en gases de los monó-
 meros que no han reaccionado, con un rendimiento del 73,6% un copo-
 límero de densidad aparente igual a 0,66 y cuyo índice K de
 10 Fikentscher es de 56.

La repartición granulométrica del copolímero obtenido
 es dada en el cuadro XXII a continuación:

CUADRO XXII

	!	!	!	!	!	!	!	!	!
tamiz	630	500	400	315	250	200	160	100	!
% de finos	99	98	97	96	92	84	58	2	!

Se comprueba que el 84% de las partículas son de dimensio-
 nes inferiores a 200 micras y que el 56% de estas partículas son
 de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

La solicitante ha descubierto igualmente que un modo
 20 particularmente favorable del procedimiento perfeccionado ya des-
 crito consiste en realizar la operación de prepolimerización de
 la fracción de la composición monómera a base de cloruro de vinilo,
 que se pondrá en reacción en su totalidad en el curso de la opera-
 ción de polimerización final, en un prepolimerizador constituido
 25 por un autoclave provisto de un dispositivo de agitación suscepti-
 ble de ser accionado a velocidad elevada, en particular del tipo
 turbina y luego en efectuar después del traslado del prepolimerizado
 y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una
 composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación
 30 de polimerización final en un polimerizador constituido por un
 autoclave sensiblemente vertical, fijo, provisto de un dispositivo

324336



de agitación constituido por al menos una cinta enrollada en
espiras helicoidales que pasan por las proximidades de las paredes
del autoclave, solidarizada por medio de soportes a un árbol gira-
torio dispuesto según el eje del autoclave, siendo dicho disposi-
5 tivo de agitación accionado a velocidad de rotación lenta, perma-
neciendo esta velocidad de accionamiento sin embargo suficiente
para asegurar una buena termostatación del medio reaccional y
ello hasta el término de la reacción de homopolimerización o de
copolimerización.

10 Bien entendido que se emplea, favorablemente, en el curso
de las etapas de prepolimerización parcial y de polimerización,
las condiciones generales reaccionales y los conjuntos de instala-
ciones descritos tanto en la solicitud de patente francesa
PV 972.927 de 30.4.64 a nombre de la solicitante y que tiene por
15 título "Procedimiento de preparación en masa de polímeros y de
copolímeros a base de cloruro de vinilo en dos etapas, y variantes
de realización de dicho procedimiento", como en la solicitud de
patente francesa PV 2098 de 15.1.65 a nombre de la solicitante
y que tiene por título "Perfeccionamiento en el procedimiento de
20 preparación, en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro
de vinilo en dos etapas".

El presente modo de realización del procedimiento perfec-
cionado de preparación de polímeros y de copolímeros a base de
cloruro de vinilo en dos etapas en el que se realiza la prepolimeri-
25 zación sobre una fracción solamente del medio reaccional que debe
sufrir la polimerización final, presenta, además de la ventajas
ya descritas, posibilidades de regulación particularmente importan-
tes y flexibles de las dimensiones y de las reparticiones granulo-
métricas de los polímeros y copolímeros salidos de la etapa de
30 polimerización final efectuada en autoclave fijo, sensiblemente

324336



vertical, con dispositivo de agitación del tipo de "cinta enrollada en espiras helicoidales que pasan por la proximidad de las paredes del autoclave".

5 A continuación se indican, a título ilustrativo y no limitativo, varios ejemplos de realización de la variante de procedimiento perfeccionado antes descrita, en la realización de la cual ha colaborado D. Jean Claude THOMAS, así como un ejemplo comparativo destinado a poner claramente en evidencia las ventajas presentadas por la presente invención.

10 EJEMPLO XXIII

A continuación se indica a título comparativo la descripción de un ensayo de polimerización en masa de cloruro de vinilo, en dos etapas de prepolimerización y de polimerización propiamente dicha, efectuadas en presencia de un solo catalizador, sobre la totalidad del medio reaccional.

15 En un prepolimerizador vertical de 1.000 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador constituido por una turbina del tipo "tifón" de 300 mm. de diámetro, que gira a 720 vueltas/minuto, se introducen 880 Kgs. de cloruro de vinilo (siendo la operación de purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 80 Kgs. de cloruro de vinilo monómero) y 144 grs., o sea el 0,018% con relación al monómero, de azodisobutironitrilo como catalizador. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars en el prepolimerizador.

25 Después de 2 horas de prepolimerización la mezcla monómero/polimero es trasladada por gravedad a un polimerizador vertical fijo, de 2 m³ de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un dispositivo de agitación, que pasa por la proximidad de las

30

324336



paredes, constituido por un agitador de cinta de acero inoxidable, conformada en espiras helicoidales.

Bien entendido que antes de este traslado, el polimerizador ha sido sometido a una operación de purga con ayuda de 80 Kgs. de cloruro de vinilo monómero. La duración del traslado de la mezcla es de 1 minuto aproximadamente.

Se regula la velocidad de agitación en el polimerizador a 10 vueltas/mn. La temperatura observada durante la operación de polimerización es de 62°C lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

La duración de la operación de polimerización es de 13 horas lo que da en total una duración de la reacción (prepolimerización y polimerización) de 15 horas.

Se recoge con un rendimiento del 70,8% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62. La densidad aparente de la resina es de 0,52. Se da en el cuadro XXIII que sigue la repartición granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO XXIII

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	98	98	98	97	93	90	1

Se observa que la resina obtenida presenta una granulometría apretada en la parte baja de la escala granulométrica, encontrándose la mayoría de las partículas entre dimensiones superiores a 100 micras e inferiores a 160 micras.

Se obtienen resultados comparables a los antes mencionados cuando se utiliza en el polimerizador una velocidad de agitación de 5 vueltas/minuto.

EJEMPLO XXIV

Este ejemplo es realizado según la variante de realización del procedimiento expuesta en la presente descripción.



El conjunto de la instalación utilizada es el mismo que el descrito en el ejemplo XXIII.

La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización representa la mitad
5 del medio reaccional llamado ulteriormente a sufrir la polimerización.

En el prepolimerizador se introducen 550 Kgs. de cloruro de vinilo monómero (siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo monómero),
10 y 100 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador lo que representa el 0,02% con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Las condiciones reaccionales, temperatura, presión, velocidad de agitación son idénticas a las descritas en el ejemplo XXIII.

15 Después de 2 horas de prepolimerización, el prepolimerizado es trasladado al polimerizador que ha sido previamente cargado con 550 Kgs. de cloruro de vinilo y sometido a las operaciones de purga clásicas en la técnica de polimerización del cloruro de vinilo por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de
20 vinilo y 100 grs. de azediisobutironitrilo, lo que corresponde al 0,01% con relación al medio reaccional total que sufre la polimerización. La velocidad del agitador del tipo de cinta enrollada en espigas helicoidales que pasan por la proximidad de las paredes del autoclave es regulada a 10 vueltas/minuto.
25 La reacción de polimerización del medio reaccional inseminado por el prepolimerizado es continuada durante 12 horas lo que da una duración total de reacción de 14 horas.

Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 73,2% un
30 polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62

324336



y cuya densidad aparente es de 0,62.

La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XXIV a continuación.

CUADRO XXIV

5	tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	99	99	99	98	97	90	88	1

Si se comparan los resultados obtenidos anteriormente a los del ejemplo XXIII se comprueba:

10 -por un lado que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XXIV es sensiblemente superior a la del polímero obtenido según el ejemplo XXIII.

15 -por otro, que la granulometría de la resina es igualmente muy apretada. En efecto el 88% de la partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 87% de estas partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras y el 87% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XXV

20 Este ejemplo es realizado según la variante de realización del procedimiento expuesta en la presente descripción, siendo la prepolimerización además efectuada en presencia de un catalizador de descomposición rápida y la polimerización del medio reaccional en presencia de un catalizador de descomposición lenta y ello en las condiciones reaccionales idénticas.

25 El conjunto de la instalación utilizada es el mismo que el descrito en el ejemplo XXIII.

La fracción de composición monómera a base de cloruro de vinilo sometida a la prepolimerización es idéntica en valor absoluto y en proporción a la tratada como se ha descrito en el ejemplo XXIV.

30 En el prepolimerizador, se introducen 550 Kgs. de cloruro

324336



de vinilo monómero (la purga del aparato es realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo monómero) y 27,75 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo como catalizador, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación a la fracción de composición monómera sometida a la prepolimerización. Como en los ejemplos precedentes, la velocidad del agitador "Tifon" es regulada a 720 vueltas/mn. La temperatura es rápidamente llevada y mantenida a 62°C lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

Después de 1 h. 15, el catalizador de descomposición rápida es prácticamente destruido y el prepolimerizado es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 500 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 200 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación al total de cloruro de vinilo empleado. La velocidad del agitador del tipo de cinta enrollada en espiras helicoidales que pasan por la proximidad de las paredes es regulada a 10 vueltas/minuto. La temperatura es llevada y mantenida a 62°C lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars. La reacción de polimerización es continuada durante 11 h 15 lo que da una duración total de reacción de 12 h 30.

Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento de 72,8% un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher igual a 62 y cuya densidad aparente es de 0,63.

La repartición granulométrica obtenida es dada en el cuadro XXV a continuación.

CUADRO XXV

tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	98	98	98	93	91	2

324336

17 M



Si se comparan los resultados obtenidos anteriormente a los ejemplos XXIII y XXIV se comprueba:

-que la granulometría de la resina es igualmente muy apretada.

5 En efecto, la mayoría de las partículas son de dimensiones superiores a 100 micras e inferiores a 160 micras.

-que para un porcentaje de transformación total muy próximo, la duración total de la reacción es inferior en este ejemplo realizado con un par de catalizadores.

10 -que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XXV es análoga a la del polímero obtenido según el ejemplo XXIV.

EJEMPLO XXVI

Este ejemplo es realizado en la instalación descrita en el ejemplo XXIII. La operación de prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo que representa 1/3 del medio reaccional que sufre posteriormente la operación de polimerización. Se utilizan igualmente en el presente ensayo un par de catalizadores, de los que uno es un catalizador de descomposición rápida para la prepolimerización y el otro un catalizador de descomposición lenta para la polimerización.

20 En el prepolimerizador, se introducen 385 Kgs. de cloruro de vinilo monómero (siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 35 Kgs. de cloruro de vinilo monómero) y 19,425 grs. de peróxido de aceticiclohexanosulfonhilo, lo que

25 corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al monómero empleado.

Después de 1 h. 15 de prepolimerización efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,5 bars,

30 el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente

324336



destruido, y el prepolimerizado en estado latente, es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 700 Kgs. de cloruro de vinilo monómero y 210 grs. de azodiisobutirironitrilo como catalizador de descomposición lenta. La reacción es continuada durante 11 h 45 a una temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa interna de 9,5 bars.

Se recoge después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado y con un rendimiento del 70,2% con relación al monómero total utilizado, un polímero pulverulento cuya densidad aparente es de 0,50 y cuyo coeficiente K de Fikentscher es de 62. La repartición granulométrica de la resina obtenida es dada en el cuadro XXVI siguiente.

CUADRO XXVI

tamiz	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	98	98	97	92	80	25	2

Si se comparan los resultados obtenidos anteriormente a los del los ejemplos precedentes, se comprueba:

- por un lado que la densidad aparente del polímero obtenido según el ejemplo XXVI es inferior a la del polímero obtenido según los ejemplos XXIV y XXV
- por otro que la granulometría de la resina es más fija en este ensayo en que la cantidad de cloruro de vinilo monómero empleado en el curso de la primera fase represente 1/3 de la cantidad total del monómero destinado a entrar en reacción y donde la velocidad del agitador rápido, "turbina tifón" no es más que de 720 vueltas/minuto, lo que no permite una inseminación suficiente.

EJEMPLO XXVIBIS

Se vuelve a comenzar el ensayo según los datos antes indicados, pero empleando una velocidad de agitación rápida de 1.440 vueltas/minuto en el curso de la prepolimerización.

324336



Se observa entonces la repartición granulométrica siguiente:

CUADRO XXVI BIS

	tamiz	630	500	400	315	250	200	160	100
5	% de finos	99	99	99	98	95	90	80	1

La densidad del polímero obtenido es igualmente de 0,50. Se comprueba que la granulometría de la resina es netamente más apretada que la del producto obtenido según el ejemplo XXVI. En efecto el 80% de las partículas son de dimensiones inferiores a 160 micras ynel 79% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

EJEMPLO XXVII

Este ejemplo es igualmente realizado en la instalación descrita en el ejemplo XXIII. En el se describe una operación de copolimerización de una composición comonomera que comprende cloruro de vinilo y acetato de vinilo. La prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición comonomera que corresponde a la mitad de la totalidad del medio reaccional a copolimerizar.

En el prepolimerizador se introducen 525 Kgs. de cloruro de vinilo monómero (la purga del aparato es realizada por desprendimiento en gases de 50 Kgs. de cloruro de vinilo monómero), 25 Kgs. de acetato de vinilo y 27,75 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que representa el 0,0004% de oxígeno activo con relación a los monómeros empleados.

Después de 1 h. 15 de prepolimerización, efectuada bajo una velocidad de agitación rápida de 720 vueltas/minuto, siendo la temperatura de 62°C y la presión relativa interna de 9,3 bars, el catalizador de descomposición rápida queda prácticamente destruído y el prepolimerizado en estado lantente es trasladado al polimerizador previamente purgado y cargado con 475 Kgs. de cloruro

324336



de vinilo, 25 kgs. de acetato de vinilo y 200 grs. de azodiisobutironitrilo como catalizador de descomposición lenta, lo que corresponde al 0,02% con relación a la carga total.

5 La reacción se continúa durante 9 h 45 a una temperatura de 62°C que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars, lo que da una duración total de reacción de 11 horas.

10 Se recoge, después de desprendimiento en gases de los monómeros que no han reaccionado con un rendimiento del 74,1% un copolímero de densidad aparente igual a 0,69 y cuyo índice K de Fikentscher es de 56.

La repartición granulométrica del copolímero obtenido es dada en el cuadro XXVII siguiente.

CUADRO XXVII

	!	!	!	!	!	!	!	!	!	!
tamiz μ	630	500	400	315	250	200	160	100	!	!
% de finos	99	99	98	98	95	90	75	1	!	!

15 Se comprueba que el 90% de las partículas de la resina son de dimensiones inferiores a 200 micras y que el 74% de estas partículas son de dimensiones comprendidas entre 100 y 160 micras.

N O T A

20 En resumen, esta patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Perfeccionamiento en el procedimiento de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo por polimerización en dos etapas, caracterizado porque consiste en efectuar
25 la operación de prepolimerización sobre una fracción del 0 de los monómeros utilizados en la reacción en el curso de la operación de polimerización final, en un prepolimerizador bajo agitación a velocidad elevada hasta que se obtiene un prepolimerizado que
30 tiene un porcentaje de conversión del 0 de los monómeros del orden del 7 al 15 por ciento y preferentemente próximo a del 8 al 10 por

324336

17 MA



ciento, y luego en realizar la operación final de polimerización sobre un medio reaccional constituido por el prepolimerizado y una cantidad complementaria de monómero o comonómeros, en uno o varios polimerizadores bajo agitación lenta, permaneciendo no obstante esta velocidad de agitación suficiente para asegurar una buena termostatación del medio reaccional hasta el término de la polimerización.

2ª.- Perfeccionamiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se realiza la operación de prepolimerización sobre una composición monómera que alcanza al menos 1/3 en peso con relación a la cantidad de medio reaccional constituida por el prepolimerizado y la composición monómera adicional destinada a sufrir la operación de polimerización final.

3ª.- Perfeccionamiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la cantidad límite mínimo de 1/3 de la totalidad del medio reaccional destinado a sufrir la operación de polimerización final, que es sometida a la prepolimerización sufre modificaciones positivas o negativas que son función en particular de la velocidad de agitación rápida empleada en el curso de la prepolimerización, estando estas modificaciones de la cantidad de prepolimerizado en razón inversa de dicha velocidad de agitación rápida.

4ª.- Perfeccionamiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de prepolimerización es realizada sobre una cantidad de composición monómera a base de cloruro de vinilo comprendida entre 1/3 y 1/2 incluso de la cantidad del medio reaccional que debe sufrir la polimerización final.

5ª.- Perfeccionamiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las etapas de prepolimerización y polimerización final son efectuadas una en presencia de un catalizador de

324336

17 MA



descomposición rápida en las condiciones reaccionales de prepolimerización, y la otra en presencia de un catalizador de descomposición lenta en las condiciones reaccionales de la polimerización final.

5 6ª.- Perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se efectúa el lavado del prepolimerizado después de la operación de prepolimerización y traslado del prepolimerizado formado en un polimerizador, por medio de una porción al menos de la cantidad de composición monómera destinada a completar el medio reaccional que debe sufrir la polimerización final.

10 7ª.- Perfeccionamiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque consiste también en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso de la operación de polimerización final, 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 después del traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores constituidos por autoclaves de tipo horizontal, rotativo, provistos de medios de agitación tales como bolas, barras o similares.

15 8ª.- Perfeccionamiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque consiste en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso de la operación de polimerización final, 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, después del

324336

17 M



52 traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores constituidos por autoclaves de tipo sensiblemente horizontal, fijo, provistos de medios de agitación constituidos por un agitador rotativo del tipo de "cuadros completos".

9.- Perfeccionamiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque consiste en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso de la operación final 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 después del traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, la operación de polimerización final en uno o varios polimerizadores constituidos por autoclaves de tipo sensiblemente horizontal, fijo, provistos de medios de agitación constituidos por un agitador rotativo del tipo "de cuadros fragmentarios", que pasan por las proximidades de las paredes del polimerizador.

10.- Perfeccionamiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque consiste en realizar la operación de prepolimerización de la fracción del o de los monómeros puestos en reacción en el curso de la operación de polimerización final 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 después de traslado del prepolimerizado y complemento del medio reaccional a polimerizar por medio de una composición monómera a base de cloruro de

324336

17 MAR



5 vinilo, la operación de polimerización en uno o varios polimeriza-
dores constituidos por autoclaves de tipo sensiblemente vertical,
fijo, provistos de medios de agitación constituidos por un agita-
dor rotativo de tipo que lleva al menos una cinta enrollada en
espiras helicoidales que pasan por la proximidad de las paredes
del autoclave.

10 11ª.- PERFECCIONAMIENTO EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACION EN MASA
DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO POR POLIME-
RIZACION EN DOS ETAPAS, según queda descrito y reivindicado en la
precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 57 páginas
mecanografiadas.

17 MAR. 1966
Madrid
PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN