

342371 7 JUN



342371

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

D E

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

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO MIXTO DE PREPARACION EN MASA DE
POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO,
EN DOS ETAPAS"

27 JUN 1963



342371

La presente invención contempla un procedimiento mixto de preparación de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, en dos etapas, con el que se obtienen polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, de propiedades mejoradas.

La Solicitante ha propuesto ya realizar la preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, escindiendo las operaciones de polimerización o de copolimerización, para efectuar en una primera etapa, en un prepolimerizador provisto de un dispositivo de agitación que imparte al medio reaccional una turbulencia elevada, una polimerización limitada denominada prepolimerización hasta que se obtiene un porcentaje de conversión del 7 al 15% y preferentemente próximo a del 8 al 10%, y luego en realizar en el curso de una segunda etapa, el complemento de la operación de polimerización en uno o varios aparatos distintos, denominados polimerizadores, provistos de dispositivos de agitación susceptibles de ser accionados a velocidad lenta, permanenciando dicha velocidad de accionamiento bastante sin embargo para permitir los intercambios térmicos necesarios para la buena marcha de la reacción, teniendo lugar las dos etapas de la preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo en condiciones de temperaturas y de presiones clásicas de polimerización denominadas "en caliente".

Este procedimiento y sus variantes de realización, que han sido descritas en particular en la patente francesa de la Sociedad solicitante nº 1.382.072, depositada en 19 marzo 1963 y en sus certificados de adición nº 84.958,



342371

5 depositado en 26 abril 1963, nº 84.965, depositado en
27 septiembre 1963, nº 84.966, depositado en 30 septiembre
1963, nº 85.672, depositado en 3o abril 1964, y en la
solicitud de certificado de adición PV 34.962, de 14 de
10 octubre de 1965, de la solicitante, y que tiene como
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", han
permitido obtener resinas polímeras y copolímeras a base
de cloruro de vinilo que presentan además de masas volúmicas
aparentes particularmente importantes para resinas obteni-
das por polimerización en masa, reparticiones granulometri-
cas extremadamente apretadas, que son además esencialmente
regulables a voluntad.

15 En su patente francesa nº 1.436.744, depositada
en 17 de marzo de 1965 y en las solicitudes de certificados
de adición a dicha patente PV. 9.756, depositada en 18 marzo
1965, PV. 9.915, depositada en 19.3.65, PV. 10.180, depo-
sitada en 22 marzo 1965 y PV. 10.328, depositada en 23 de
20 marzo 1965, que tiene por título: "Perfeccionamiento en el
procedimiento de preparación en masa de polímeros y copo-
límeros a base de cloruro de vinilo por polimerización en
2 etapas", la solicitante ha propuesto igualmente realizar
la operación de prepolimerización sobre una fracción sola-
25 mente de la composición monómera destinada a ser empleada
en el curso de la segunda etapa reaccional, denominada
polimerización final, siendo la cantidad de prepolimerizado
que ha sufrido la primera etapa, después de traslado al
polimerizador, mientras que todavía se encuentra en estado
30 líquido, adicionada con la cantidad complementaria adecuada

342371

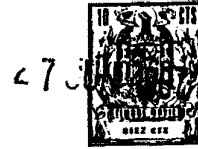
27 JUN



de composición monómera.

Sin embargo, se ha buscado obtener polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo que presentan además de las características de repartición granulométrica apretada y masa volúmica aparente relativamente elevada, un aumento de las temperaturas de inflexión y de reblandecimiento de dichos polímeros, conservando sin embargo un índice de viscosidad débil que permite el trabajo fácil de estas resinas durante operaciones ulteriores de transformación.

El procedimiento mixto de preparación en masa, de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo, objeto de la invención, consiste en realizar la operación de homopolimerización o de copolimerización, de modo escindido, en dos etapas, siendo la primera de las cuales efectuada en un prepolimerizador, bajo turbulencia elevada del medio reaccional, hasta que se obtiene en condiciones de temperaturas y presiones de pre-polimerización, denominadas "en caliente", clásicas, un porcentaje de conversión del 7 al 15% y generalmente del orden del 8 al 10%, en presencia de al menos un catalizador de corta duración de vida media en las condiciones reaccionales observadas en el curso de la prepolimerización denominada "en caliente", y luego en proceder al traslado del medio reaccional a uno o varios autoclaves, denominados polimerizadores, para efectuar en ellos la segunda etapa de polimerización en condiciones de temperatura y de presión reducida, denominadas de polimerización "en frío", después de adicionar al medio reaccional, un elemento de catálisis, en particular un sistema catalítico del



342371

5 tipo Redox u otro, eventualmente al menos un ruptor de cadenas, tal como en particular el transdicloretileno, así como un alcohol de bajo peso molecular, tal como en particular el metanol, teniendo lugar esta segunda etapa de polimerización bajo velocidad de agitación tan lenta como sea posible, permaneciendo sin embargo suficiente para asegurar una morfología adecuada de la resina y para permitir los intercambios térmicos necesarios hasta el término de la reacción.

10 Según una variante del procedimiento mixto de preparación en masa de polímeros o de copolímeros a base de cloruro de vinilo objeto de la invención, se realiza la segunda etapa de la operación de polimerización en ausencia de un ruptor de cadenas, lo que permite obtener
15 polímeros o copolímeros de masa molecular más elevada, y con un índice de viscosidad elevado, generalmente comprendido entre 150 y 400.

Según otra variante de realización del procedimiento de polimerización en masa de composiciones monómeras,
20 a base de cloruro de vinilo, objeto de la invención, se realiza la primera etapa de polimerización, denominada prepolimerización, en condiciones de polimerización "en caliente", sobre una fracción solamente de la composición monómera total destinada a ser empleada en el curso
25 de la segunda etapa de polimerización "en frío".

Por condiciones de "polimerización en caliente" observadas durante la primera etapa del procedimiento según la invención, se entiende en la presente descripción las temperaturas y las presiones efectivas comprendidas
30 generalmente entre 20 y 75°C, y entre 2 y 14 bars, siendo



estas nociones interdependientes, y generalmente comprendidas entre 50 y 70°C y 7 y 12 bars. Por condiciones de "polimerización en frío" observadas durante la segunda etapa del procedimiento según la invención, se entiende en la presente descripción las temperaturas comprendidas generalmente entre - 60°C, o sea una presión absoluta de 610 mm. de mercurio y 0°C, o sea una presión efectiva de 0,75 bars.

Entre los catalizadores de corta duración de vida media empleados en el curso de la primera etapa de "polimerización en caliente" se puede citar en particular el peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, el peroxidicarbonato de isopropilo, el peroxidicarbonato de etilhesilo. Algunos de estos catalizadores han sido por lo demás descritos más completamente en la patente francesa 1.427.935, depositada en 30 de diciembre de 1.964.

Entre los sistemas catalíticos del tipo Redox u otros, empleados durante la segunda etapa de polimerización del procedimiento, objeto de la invención, se pueden citar a título de ejemplos los sistemas formados por agua oxigenada, sulfato férrico y ácido ascórbico, los sistemas formados por un peróxido y un derivado de trialcoilboro complejo con hidrazina, los sistemas formados por un peróxido y un derivado de trialcoilboro complejo con hidrazina, adicionados además con oxígeno molecular.

Estos últimos sistemas catalíticos han sido descritos en la patente francesa nº 1.287.583, depositada en 3 de febrero de 1961, y en su certificado de adición nº 82.032, depositado en 25 de julio de 1962, así como en la solicitud de patente francesa Pv. 48.946 depositada

342371

27 JUN 1966



en 9 de febrero de 1966, a nombre de la solicitante y que tiene como título: "Perfeccionamiento en los sistemas catalíticos de polimerización de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo".

5 Entre los ruptores de cadenas empleados en el curso de la segunda etapa de polimerización efectuada "en frío", se puede citar en particular además del trans-dicloroetileno: el percloroetileno, el tetracloruro de carbono, el bromoformo.

10 Entre los alcoholes de bajo peso molecular empleado en el curso de la segunda etapa de polimerización "en frío", se pueden citar igualmente además del metanol: el isopropanol y el etanol. "

15 Debe quedar bien entendido que el procedimiento, objeto de la presente invención, puede ser realizado, según los diferentes modos de realización que constituyen el objeto de la patente francesa nº 1.382.072 y de sus certificados de adición nº 84.958, nº 84.965, nº 84.966, nº 85.672 y en la solicitud de certificado de adición
20 PV nº 34.962, ya más completamente referenciadas anteriormente.

25 Por el procedimiento de la invención se obtienen polímeros y copolímeros que combinan las propiedades de masa volumétrica aparentemente importante y de repartición granulométrica particularmente apretada, a las propiedades intrínsecas de polímeros y copolímeros obtenidos por poli-
30 merización "en frío", es decir un aumento de las temperaturas de inflexión y de reblandecimiento de dichos polímeros y copolímeros, conservando sin embargo un índice de viscosidad que permite un trabajo fácil de estas resinas

342371

27 JUN



durante las operaciones ulteriores de transformación.

5 A título de ejemplo, un homopolímero de cloruro de vinilo preparado en presencia de un ruptor de cadenas, en las condiciones observadas para las dos etapas del procedimiento de la presente invención, presenta un índice de viscosidad AFNOR de 100 y un punto de reblandecimiento de 87°C. A título comparativo un policloruro de vinilo
10 preparado según una técnica similar, pero efectuando las dos etapas de polimerización "en caliente" presenta un índice de viscosidad AFNOR de 100 y un punto de reblandecimiento de 77°C.

15 El punto de reblandecimiento ha sido medido utilizando la instalación mencionada en la norma ASTM D 1.043 - , siendo extendida esta medida al cloruro de polivinilo no plastificado.

Según una variante del procedimiento objeto de la invención, se puede realizar igualmente la preparación de un policloruro de vinilo en ausencia de ruptores de cadenas.

20 Se obtiene entonces, permaneciendo todas las otras condiciones semejantes al procedimiento de la invención, un policloruro de vinilo que presenta un índice de viscosidad AFNOR de 230 y un punto de reblandecimiento de 86°C. Este producto posee una masa volumétrica aparente
25 y una repartición granulométrica comparables a las del policloruro de vinilo preparado en presencia de un ruptor de cadenas.

Entre los copolímeros a base de cloruro de vinilo obtenibles según el procedimiento objeto de la invención,
30 se pueden citar a título de ejemplos los copolímeros obtenidos a partir de las composiciones monómeras siguientes:

27 JUN 1951

342371



5 cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y estearato de vinilo, cloruro de vinilo y acrilatos tales como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isooctilo.

10 La solicitante ha comprobado igualmente que el procedimiento de polimerización en dos etapas y sus variantes de realización, objeto de la presente invención, permite obtener copolímeros a base de cloruro de vinilo que llevan porcentajes de comonomero notablemente superiores a los obtenibles anteriormente por el procedimiento en dos etapas "en caliente" lo que se muestra particularmente válido en el caso de copolímeros a base de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

15 Los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo obtenidos según la presente invención, pueden, bien entendido, como las resinas clásicas a base de cloruro de vinilo, ser empleados en el procedimiento de transformación tales como extrusiones, embutido, calandrado, etc...
20 pero son más particularmente apropiados a todas las aplicaciones bien conocidas de los polímeros y copolímeros preparados por polimerización "en frío".

25 A continuación se citan a título ilustrativo y no limitativo varios ejemplos de realización del procedimiento objeto de la invención.

EJEMPLO 1

30 En un prepolimerizador de tipo vertical, de una capacidad de 200 litros, se cargan 165 Kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del autoclave realizada por desprendimiento en gases de 15 kgs. de cloruro de vinilo,

27



342371

se añade igualmente 8,33 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al cloruro de vinilo monómero empleado.

5 La velocidad de rotación del agitador del tipo turbina "Tifón" de 160 mm. de diámetro, es regulada a 710 vueltas/minuto. Después de una hora de prepolimerización a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars, siendo el porcentaje de transformación de alrededor del 9%, la mezcla monómero/prepolímero formada
10 es trasladada a un autoclave horizontal fijo de una capacidad de 500 litros, provisto de un dispositivo de agitación del tipo "Ribbon-Blender", se ha purgado previamente este autoclave por desprendimiento en gases de 20 kgs. de cloruro de vinilo monómero.

15 La velocidad de rotación del agitador en el polimerizador es regulada a 10 vueltas/minuto, velocidad que mantendrá durante toda la operación de polimerización final. Se lleva rápidamente la temperatura del medio reaccional a -20°C, lo que corresponde a 610 mm/Hg en presión absoluta.

20 Se introducen entonces sucesivamente en el prepolimerizador 37,5 kgs. de transdicloretileno y 0,450KGS. de ácido ascórbico disuelto en 10 kgs. de metanol: se lava entonces el conducto de traída por medio de 2 kgs. de metanol. Se introduce en el autoclave 0,450 kgs. de agua
25 oxigenada al 35%, y luego se procede a un nuevo lavado del conducto de traída por medio de 2 kgs. de metanol. Se sometè el medio reaccional a agitación durante 15 minutos y luego se añade 0,225 litro de una solución acuosa al 1% de sulfato férrico: finalmente se lava el conducto de traída
30 por medio de 5 kgs. de metanol.

342371

27 JUN



La polimerización final es realizada durante
 15 horas a una temperatura de -20°C, lo que corresponde
 a una presión absoluta de 610 mm. de mercurio: se tiene,
 pues, una duración total de prepolimerización-polimeri-
 zación en dos etapas de 16 horas.

Después de desprendimiento en gases del cloruro
 de vinilo monómero que no ha reaccionado, se recoge con
 un rendimiento del 88% con relación al cloruro de vinilo
 monomero realmente empleado, un polímero pulverulento de
 índice K de Fikentscher de 64, cuya masa volumétrica
 aparente es de 0,49, y que presenta además una granulome-
 tría apretada.

La repartición granulométrica de la resina obte-
 nida es dada en el cuadro I que sigue:

15

Cuadro I

Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
% de fino	99	98	94	92	90	85	78	15	10

EJEMPLO 2

En un prepolimerizador vertical de una capacidad
 de 200 litros se realiza una operación de prepolimerización
 según las indicaciones ya dadas en el ejemplo 1 anterior.

La mezcla monómero/prepolímero es trasladada a
 un autoclave horizontal fijo de una capacidad de 500 litros,
 provisto de un agitador rotativo con doble cuadro. Las can-
 tidades de reactivos introducidas así como las condiciones
 de polimerización son idénticas a las indicadas en el
 ejemplo 1.

Después del desprendimiento de gases del monómero
 que no ha reaccionado, al término de la polimerización



342371

final, se recoge con un rendimiento del 86% con relación al cloruro de vinilo monómero empleado, un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 64, cuya masa volumétrica aparente es de 0,50. Se obtiene la repartición granulométrica apretada siguiente:

Cuadro 2

Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
% de fino	99	99	98	95	92	85	80	12	8

EJEMPLO 3

10 En un prepolimerizador vertical de 1.000 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador constituido, o bien por una turbina del tipo "Tifón de 300 mm. de diámetro que gira a 720 vueltas/minuto, o bien por una turbina conocida industrialmente con la denominación tipo "Lightnin" de 6 palas planas de 305 mm. de diámetro que gira a 300 vueltas/minuto, se introducen 715 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo el prepolimerizador purgado por desprendimiento en gases de 65 kgs. de cloruro de vinilo monomero, y se introducen igualmente 36,09 grs.

15

20 de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al cloruro de vinilo monómero empleado. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa interna de 9,3 bars.

25 " Después de una hora de prepolimerización a 62°C, siendo el porcentaje de transformación de aproximadamente el 9%, la mezcla ,monómero-prepolímero es trasladada a un autoclave fijo de una capacidad de 2.000 litros, de tipo vertical que lleva un agitador de cinta enrollada en

30 espiras helicoidales que pasan cerca de las paredes; dicho



342371

27

autoclave encierra previamente 65 kgs. de cloruro de vinilo monómero; la purga del polimerizador es realizada después del traslado indicado anteriormente por desprendimiento en gases de 65 kgs. de cloruro de vinilo monómero.

5 La velocidad de rotación del dispositivo de agitación es regulada a 10 vueltas/minuto y la temperatura del medio reaccional es muy rápidamente llevada a -20°C , lo que corresponde a una presión absoluta de 610 mm. de mercurio.

10 Se introduce entonces sucesivamente en el autoclave 162,5 kgs. de transdicloretileno y 2,440 kgs. de ácido ascórbico en 60 kgs. de metanol; se lava seguidamente el conducto de traída por medio de 5 kgs. de metanol. Se añade seguidamente el medio reaccional, 2,440 kgs. de agua oxigenada al 35% y luego se lava de nuevo el conducto de
15 traída por medio de 5 kgs. de metanol. Se somete seguidamente el medio reaccional a agitación durante 15 minutos y luego se añade finalmente 1,220 litro de una solución acuosa al 1% de sulfato férrico y lavar finalmente el conducto de traída por medio de 11,25 kgs. de metanol.

20 La duración total de prepolimerización-polimerización es de 16 horas.

Después de desprendimiento en gases del monomero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 85% con relación al cloruro de vinilo monómero empleado,
25 un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 64, cuya masa volúmica aparente es de 0,49 y cuya granulometría apretada es dada a continuación como muestra el cuadro 3 que sigue.

Cuadro 3

342371²⁷



Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
% de fino	99	99	98	96	94	80	78	12	10

EJEMPLO 4

5 Se introduce en un prepolimerizador de 1.000 litros de capacidad de tipo clásico, una carga de 715 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo dicho autoclave purgado por desprendimiento en gases de 65 kgs. de cloruro de vinilo monómero, a la que se añade 36,09 grs. de peróxido de acetilciclohexanosulfonhilo, lo que corresponde a 0,0004% de oxígeno activo con relación al cloruro de vinilo monómero empleado.

La prepolimerización de tipo clásico es efectuada a una temperatura de 62°C bajo una presión de 9,3 bars.

15 Después de una hora de prepolimerización a dicha temperatura, siendo el porcentaje de transformación de aproximadamente el 9%, la mezcla monómera-polímero es trasladada a un autoclave fijo de tipo vertical de una capacidad de 2.000 litros, equipado con un agitador constituido por al menos una cinta enrollada en espiras helicoidales cuyo diámetro exterior es próximo de el de la mitad del diámetro del autoclave vertical.

20 Las condiciones de carga con reactivos y de polimerización final son idénticas a las indicadas en el ejemplo 3. La duración total de prepolimerización-polimerización final es de 16 horas.

25 Después del desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 88%, con relación al cloruro de vinilo monómero empleado, un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 64,

30

342371



cuya masa volumétrica aparente es de 0,51 y cuya repartición granulométrica apretada es dada a continuación en el cuadro 4.

5 Se comprueba que el polímero obtenido en el ejemplo 4 presenta una granulometría más apretada que las de los ejemplos precedentes.

CUADRO 4

Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
% de fino	99	99	99	98	95	90	85	10	7

10 EJEMPLO 5

En un prepolimerizador de una capacidad de 1.000 litros provisto de un agitador constituido, bien por una turbina del tipo "Tifón" de 300 mm. de diámetro que gira a 720 vueltas/minuto, o bien por una turbina del tipo "Lightnin" de 6 palas planas de 305 mm. de diámetro que gira a 300 vueltas/minuto se introducen 385 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del prepolimerizador realizada por desprendimiento en gases de 35 kgs. de cloruro de vinilo monómero.

20 Se introduce igualmente en el polimerizador 19,44 grs. de peróxido de acetilciclohezanosulfonhilo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al cloruro de vinilo empleado. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión de 9,3 bars.

25 Después de una hora de prepolimerización a 62°C, siendo el porcentaje de transformación de aproximadamente el 10%, la mezcla monómero-prepolímero es trasladada a un autoclave vertical fijo de una capacidad de 2.000 litros provisto de un dispositivo de agitación con enrollamiento helicoidal



342371

de un diámetro exterior próximo de la mitad del de el autoclave.

5 Este autoclave contiene ya 240 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de dicho autoclave realizada por desprendimiento en gases de 70 kgs. de cloruro de vinilo monómero.

10 La velocidad de rotación del agitador es regulada a 10 vueltas/minuto y la temperatura del medio reaccional es muy rápidamente llevada a -20°C , lo que corresponde a una presión absoluta de 610 mm. de mercurio.

15 Se introduce entonces en el polimerizador sucesivamente 175 kgs. de transdicloretileno y 2,625 kgs. de ácido ascórbico disuelto en 60 kgs. de metanol. Se procede entonces al lavado del conducto de traída por medio de 5 kgs. de metanol. Se introduce entonces en el polimerizador 2,625 kgs. de agua oxigenada al 35% y se lava el conducto de traída por medio de 5 kgs. de metanol. Se somete el medio reaccional a agitación durante 15 minutos y luego se añade a él 1,312 litros de una solución acuosa al 1% de sulfato férrico. Se procede al lavado del conducto de traída por medio de 17,5 kgs. de metanol.

20 La segunda etapa de polimerización es realizada durante 15 horas a la temperatura de -20°C lo que corresponde a una presión absoluta de 610 mm. de mercurio; se tiene, 25 pues, una duración total de prepolimerización-polimerización de 16 horas.

30 Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 88% con relación al cloruro de vinilo monómero empleado un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 64,

27 JUN



342371

cuya masa volumétrica aparente es de 0,50 y cuya repartición granulométrica es muy próxima de la obtenida en el ejemplo 4.

Cuadro 5

5	Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
	% de fino	99	99	98	97	96	90	82	13	10

EJEMPLO 6

En un prepolimerizador vertical de 1.000 litros de capacidad ya descrito en los ejemplos precedentes, se introducen 1.100 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga del aparato realizada por desprendimiento en gases de 100 kgs. de cloruro de vinilo monómero, así como 55,52 grs. de peróxido de acetilciclohexanofulfonylo, lo que corresponde al 0,0004% de oxígeno activo con relación al cloruro de vinilo monómero empleado.

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

Después de una hora de prepolimerización, la mezcla monómero-polímero es transferida a un autoclave vertical de 2m³ que ha sido ya más completamente descrito en el ejemplo 5, y que encierra ya 100 kgs. de cloruro de vinilo monómero, siendo la purga de este polimerizador realizada por desprendimiento en gases de 100 kgs. de cloruro de vinilo monómero.

La velocidad de rotación del agitador es regulada a 10 vueltas/minuto, velocidad que se mantiene durante la totalidad de la operación de polimerización final, y se lleva rápidamente la temperatura del medio reaccional a -20°C, lo que corresponde a una presión absoluta de 610 mm.

342371

27



de mercurio.

Se introduce entonces en dicho polimerizador 1,875 kgs. de ácido ascórbico disuelto en 90 kgs. de metanol y se efectúa el lavado del conducto de traída por medio de 5 kgs. de metanol.

Se introduce en el reactor 1,875 kgs. de agua oxigenada al 35% y se lava el conducto de traída por medio de 5 kgs. de metanol. Se somete el medio reaccional a agitación durante 10 minutos y luego se añade 0,938 litros de una solución acuosa al 1% de sulfato férrico, y se realiza el lavado final del conducto de traída por medio de 22,5 kgs. de metanol.

Se efectúa la operación de polimerización final durante 14 horas a - 20°C lo que da una duración total de reacción de 15 horas.

Después de desprendimiento en gases del monómero que no ha reaccionado, se recoge con un rendimiento del 88% con relación al cloruro de vinilo monómero empleado, un polímero pulverulento de índice K de Fikentscher de 90 + 6 - 1, cuya masa volúmica aparente es de 0,52 y cuya granulometría es dada en el cuadro 6 que sigue.

Cuadro 6

Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
% de fino	99	99	99	98	97	90	90	20	8

Se observa que la resina obtenida presenta una granulometría particularmente apretada.

EJEMPLO 7

Se obtienen resultados comparables a los mencionados anteriormente cuando se polimeriza más que la mitad de la totalidad del cloruro de vinilo monómero empleado.

27



342371

Para un porcentaje de transformación total del 87% la masa volúmica aparente es de 0,52 y la repartición granulométrica de la resina obtenida es la siguiente:

Cuadro 7

5	Tamiz (mu)	630	500	400	315	250	200	160	100	63
	% de fino	99	99	98	98	96	92	90	22	10

N O T A

En resumen, esta patente de invención, se contrae a las reivindicaciones siguientes:

10 1a.- Procedimiento mixto de preparación en masa de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo, en dos etapas, caracterizado porque consiste en realizar la operación de homopolimerización o de copolimerización de modo escindido, en dos etapas, siendo la primera de estas efectuada en un

15 prepolimerizador, bajo turbulencia elevada del medio reaccional hasta que se obtiene en condiciones de temperaturas y presiones de polimerización denominadas "en caliente", un porcentaje de conversión del 0 de los monómeros del orden del 7 al 15 por ciento y generalmente del orden del

20 8 al 10 por ciento, en presencia al menos de un catalizador de corta duración de vida media en las condiciones reaccionales observadas en el curso de la polimerización "en caliente", y luego en proceder al traslado del medio reaccional a uno o varios autoclaves, denominados polimerizadores y

25 en efectuar en ellos la segunda etapa de polimerización en condiciones de temperatura y presión reducida denominadas de polimerización "en frío", después de adición al medio reaccional de un elemento de catálisis del tipo sistema óxido reductor u otro, de al menos, eventualmente, un ruptor

30 de cadenas, tal como en particular el transdicloretileno,

27 JU



342371

así como un alcohol de bajo peso molecular, tal como en particular el metanol, teniendo lugar esta segunda etapa de polimerización bajo velocidad de agitación tan lenta como sea posible, permaneciendo no obstante suficiente para asegurar una morfología adecuada de la resina y permitir los intercambios térmicos necesarios hasta el término de la reacción.

2a.- Procedimiento, según la reivindicación 1a, caracterizado porque, con arreglo a una variante, se realiza dicha segunda etapa de la operación de polimerización en ausencia de un ruptor de cadenas.

3a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque, conforme a otra variante, se realiza la primera etapa de polimerización denominada prepolimerización sobre una fracción solamente de la composición monómera total destinada a ser utilizada en el curso de la segunda etapa de polimerización.

4a.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el curso de la primera etapa de polimerización "en caliente" las temperaturas y presiones utilizadas están comprendidas entre 20 y 75 grados centígrados y entre 2 y 14 bars de presión efectiva, siendo las temperaturas generalmente comprendidas entre 50 y 70 grados centígrados y las presiones efectivas entre 7 y 12 bars.

5a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque las condiciones de polimerización "en frío" observadas en el curso de la segunda etapa de polimerización corresponden a temperaturas comprendidas entre menos 60 grados centígrados, o sea una presión absoluta de 65 milímetros de mercurio, y más 20 grados centígrados,

342371



o sea una presión efectiva de 2 bars, y lo más generalmente a temperaturas comprendidas entre menos 20 grados centígrados, o sea una presión absoluta de 610 milímetros de mercurio, y cero grado centígrado, o sea una presión efectiva
5 de 0,75 bar.

6a.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque entre los catalizadores de corta duración de vida media empleados en el curso de la primera etapa de polimerización efectuada "en caliente" se pueden
10 citar particularmente el peróxido de acetilciclohexano sulfonhilo, el peroxidicarbonato de isopropilo, el peroxidicarbonato de etilhexilo.

7a.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque entre los catalizadores empleados en
15 el curso de la segunda etapa de polimerización efectuada "en frío" se pueden citar particularmente los sistemas formados de agua oxigenada de sulfato férrico y de ácido ascórbico, los sistemas formados por un peróxido y un derivado de trialcoilboro complejo con hidrazina, los sistemas
20 formados por un peróxido y un derivado de trialcoilboro complejo con hidrazina, adicionados además con oxígeno molecular.

8a.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes caracterizado porque entre los ruptores de cadena empleados
25 en el curso de la segunda etapa de polimerización efectuada "en frío" se puede citar en particular además del transdicloretileno: el percloretileno, el tetracloruro de carbono, el bromoformo.

9a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre los alcoholes de bajo punto
30

27



342371

molecular empleados en el curso de la segunda etapa de polimerización efectuada "en frío" se puede citar igualmente además del metanol: el isopropanol y el etanol.

5 10a.- "PROCEDIMIENTO MIXTO DE PREPARACION EN MASA DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO, EN DOS ETAPAS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 22 páginas mecanografiadas.

Madrid, 27 JUN. 1967

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY SAINT-GOBAIN