



La presente invención trata de la preparación por polimerización en masa de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefínicos de pesos moleculares relativamente poco elevados.

5 Se sabe que ya ha sido propuesto por la Solicitante que se realice la preparación de homopolímeros y de copolímeros a base esencialmente de cloruro de vinilo por homopolimerización o copolimerización en masa, por un procedimiento que consiste en realizar las operaciones de
10 homopolimerización o de copolimerización asegurando una velocidad de agitación tan elevada como sea posible, en el curso de una primera fase, y hasta que se obtenga un porcentaje de conversión de la composición monómera o comonómera según que se trate de una homopolimerización, o de una co
15 polimerización, del orden del 7 al 15 por ciento y preferentemente próxima del 8 al 12 por ciento; después en reducir la velocidad de agitación en el curso de la segunda fase de la reacción a un valor tan pequeño como sea posible, pero que sea sin embargo suficiente para asegurar buenos
20 cambios térmicos en el seno del medio reaccional, y esto hasta el final de la citada reacción.

Se sabe igualmente que la Solicitante ha propuesto realizar estas polimerizaciones o copolimerizaciones en masa, primeramente en dos fases bajo velocidad de agitación
25 diferentes: rápida y después lenta en un solo autoclave; después, según un modo de realización particularmente importante, en dos etapas de polimerización, denominadas: para la primera, de prepolimerización, realizada bajo agitación de turbulencia elevada, y para la segunda, de polimerización
30 final bajo velocidad de agitación lenta. Las dos etapas



tienen lugar en instalaciones apropiadas denominadas prepo
limerizadoras y polimerizadoras.

Estos procedimientos y sus variantes de realización
han sido, por otra parte descritos de manera detallada en las
5 Patentes francesas y Certificados de Adición de la Solici-
tante, números: 1.357.736; 83.377; 83.383; 83.714; respecti-
vamente depositados el 26 de febrero de 1.963, el 1 de abril
de 1.963, el 2 de abril de 1.963, el 2 de mayo de 1.963. Los
números 1.382.072; 84.958; 84.965; 84.966; 85.672; 89.025;
10 depositadas respectivamente el 1 de marzo de 1.963; el 26
de abril de 1.963; el 27 de septiembre de 1.963; el 30 de
septiembre de 1.963; el 30 de abril de 1.964; el 14 de octu-
bre de 1.965. Los números 1.436.744; 87.620; 87.623; 87.625;
y el 87.626; respectivamente depositados el 17 de marzo de
15 1.965; el 18 de marzo de 1.965; el 19 de marzo de 1.965; el
22 de marzo de 1.965; el 23 de marzo de 1.965. La patente
número 1.450.464 depositada el 17 de marzo de 1.965.

Estos procedimientos y sus variantes de realización
permiten obtener, de forma reproducible, homopolímeros de
20 cloruro de vinilo, algunos copolímeros obtenidos especialmen-
te de composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y
de acetato de vinilo, que presentan muy buenas propiedades
físicas y mecánicas de transformación, unidas a característi-
cas interesantes de densidad aparente elevada y de distribu-
25 ción granulométrica reducida, regulable a la demanda. En el
caso de la preparación de estos copolímeros, las composiciones
comonomeras que sufren la primera fase o la primera etapa de
polimerización son idénticas a las complementarias introducidas
antes de la copolimerización final.

30 Sin embargo, se han encontrado importantes dificulta



des cuando se ha intentado preparar según estos procedimientos copolímeros obtenidos de composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefinicos de pesos moleculares relativamente pequeños.

5 Las dificultades de orden técnico aparecían particularmente en el momento de la realización de la primera fase de los procedimientos antes citados y los copolímeros obtenidos presentaban inconvenientes tales como granulometría desigualmente distribuida, menor porosidad, masa volumínica aparente
10 igualmente menor.

La solicitante ha encontrado sin embargo que era posible preparar copolímeros a base de cloruro de vinilo e hidrocarburos olefinicos de pesos moleculares relativamente pequeños, que presentaban muy buenas propiedades físicas y mecánicas, tales como índice de viscosidad, fluidez en caliente,
15 punto Vicat, de una forma particularmente sencilla.

Con objeto de simplificar la comprensión de la presente descripción, debe admitirse que la expresión "homoprepolimerizante", designa una suspensión, en cloruro de vinilo monómero de gérmenes homoprepolímeros a base de cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización a porcentaje limitado, en masa, de
20 una composición monómera de cloruro de vinilo.

En el mismo orden de ideas se designará por "copolimerizante" los productos que resultan de la segunda fase de polimerización, después de la siembra en un medio reaccional complementario a base de cloruro de vinilo monómero, y de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, por medio del homoprepolimerizante.
25

La presente invención examina un procedimiento de preparación de productos de copolimerización en masa de compo
30



siciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefinicos de pesos moleculares relativamente pequeños y más especialmente a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefinicos que tengan un número de átomos de carbono comprendidos entre 2 y 4 inclusive, que consiste en realizar en una primera fase la preparación de un homoprepolimerizante a base de cloruro de vinilo, esto bajo agitación a turbulencia elevada, hasta obtener un porcentaje de conversión del cloruro de vinilo monómero en homoprepolímero, del orden del 7 al 15 por ciento y preferentemente del orden del 8 al 12 por ciento; consiste después en poner en presencia, en una segunda fase, este homoprepolimerizante con un medio reaccional comonomero, complementario, formado por una composición a base de cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo olefinico de peso molecular relativamente pequeño, y después en efectuar la operación final de copolimerización.

Entre los hidrocarburos olefinicos de peso molecular relativamente pequeño, susceptibles de ser copolimerizados con el cloruro de vinilo, se pueden citar en particular: el propileno, el etileno, el isobuteno, el buteno-1, los butenos-2 cis y trans, aisladamente o mezclados.

Cuando, según la invención, se preparan copolímeros a base de cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo olefinico de peso molecular relativamente pequeño, se utilizarán ventajosamente proporciones de hidrocarburos olefinicos, tomadas separadamente o mezcladas, del orden de 0,1 al 35 por ciento en peso y más generalmente del 0,1 al 25 por ciento.

Según las condiciones de copolimerización en el curso de la segunda fase del procedimiento objeto de la invención: particularmente la naturaleza, el porcentaje de los hidrocar-



buros olefínicos, la temperatura de copolimerización, se obtienen copolimerizantes cuyas propiedades, tales como índice de viscosidad, aptitud para la utilización, estabilidad térmica, pueden ser determinadas a voluntad.

5 La presente invención tienen igualmente por objeto los copolimerizantes a base de cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño obtenidos por el procedimientos antes descrito.

10 A título de ejemplo: los copolímeros preparados a igual temperatura, a partir de composiciones comónómeras, a base de cloruro de vinilo y de isobuteno una, y de cloruro de vinilo y propileno la otra, que presenten porcentajes similares de hidrocarburos olefínicos de pesos moleculares relativamente pequeños, tendrán índices de viscosidad muy diferentes, según
15 se indica en el cuadro I:

CUADRO I

Temperatura: 50 grados centígrados, 15 por ciento de hidrocarburo olefínico.-		
	ISOBUTENO	PROPILENO
Indice de viscosidad según la norma AFNOR número NF T 51013	26	54

20
25
30 Análogamente, cuando para un mismo hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, se hace variar la temperatura de copolimerización, o el porcentaje de este hidrocarburo olefínico, se obtienen copolimerizantes de índice



de viscosidad diferentes como lo muestran los cuadros II y III relativos a la utilización del propileno.

CUADRO II

5

Temperatura: 45 grados centígrados	
POR CIENTO DE PROPILENO	INDICE DE VISCOSIDAD SEGUN LA NORMA AFNOR número NF T 51013
9 por ciento	80
15 por ciento	60
23 por ciento	47

10

CUADRO III

15

15 por ciento de PROPILENO	
TEMPERATURA EN GRADOS CENTIGRADOS	INDICE DE VISCOSIDAD SEGUN LA NORMA AFNOR número NF T 51013
20	108
45	60
50	54

20

25 Cuando se realiza el procedimiento objeto de la invención, la primera fase de homopolimerización se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas del orden de 55 a 60 grados centígrados, pudiendo efectuarse la segunda fase de copolimerización dentro de una gran escala de temperaturas, comprendidas generalmente entre -40 grados centígrados y + 80 grados centígrados.

30



Se dan a continuación, a título no limitativo, varios ejemplos de realización del procedimiento de la invención.

EJEMPLO I

5 En un prepolimerizador vertical de 200 litros de capacidad, se introducen 140 kilogramos de cloruro de vinilo monómero, del cual se desgasifican 15 kilogramos para purgar el prepolimerizador, después se introduce una cantidad de peroxidicarbonato de etil-hexilo que corresponde a 0,625
10 gramos de oxígeno activo.

 Se utiliza, para homogeneizar el medio sometido a la prepolimerización, un agitador de turbina conocido industrialmente bajo la denominación de agitador de turbina "tipo typhon" que gira a 720 vueltas/minuto. Se lleva rápidamente
15 el medio reaccional a una temperatura que corresponde a una presión relativa interna de 11,5 bars, presión que se mantiene durante 1 hora.

 Se transfiere entonces el homopolimerizante obtenido a un autoclave de 500 litros de capacidad, de tipo horizontal fijo, provisto de un agitador de tipo "Ribbon Blender".
20 En este autoclave se encuentra ya, después de una operación de purga, una composición comonomera formada por 75 kilogramos de cloruro de vinilo y 10,5 kilogramos de propileno. A esta composición se agrega el sistema catalítico constituido por
25 una cantidad de peroxidicarbonato de octilo en solución, en ftalato de metilo, que corresponde a 1,05 gramos de oxígeno activo, y por 210 gramos de peróxido de lauroilo.

 Se lleva rápidamente por calefacción, bajo una agitación de 30 vueltas/minuto el medio reaccional a una presión
30 relativa interna de 11,5 bars.



Esta presión se mantiene durante 12 horas 30. Se desgasifica a continuación la composición monómera que no ha reaccionado. Se recoge al final de la operación 158 kilogramos de un copolímero a base de cloruro de vinilo-propileno que posea las propiedades siguientes:

CUADRO IV

Tamiz Ø malla en micras.-	630	500	400	345	250	200	160	100
Finos por ciento	87	86	84	84	82	81	65	2

Indice de viscosidad AFNOR según la Norma número NF T 51013: 69

Fluidez en caliente: 185 grados centígrados para 20 g/10 mn.

Se describen a continuación sucintamente las condiciones de esta medida: se determina la temperatura necesaria para obtener un gasto de 20g/10 mn. en un aparato conocido industrialmente bajo la denominación "tipo Grader". Este aparato está constituido por un cilindro de 10,45 milímetros de diámetro en cuyo interior puede desplazarse un pistón de 10,4 milímetros. Con ayuda del pistón se obliga a atravesar la resina calentada, una hilera de 2,1 milímetros de diámetro, bajo una presión de 52 kilogramos/centímetro cuadrado.

Porcentaje de propileno copolimerizado: 2,5 por ciento.

EJEMPLO 2

Sé citan a continuación varios ensayos de copolimerización de composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y de propileno realizados según el procedimiento de la invención.

En el curso de estos ensayos, se hacen variar: los



porcentajes de olefinas utilizados durante la copolimerización, las temperaturas reaccionales observadas. Los resultados obtenidos se agrupan en el cuadro V que se expone a continuación, en el que se dan además las composiciones y temperaturas, las reparticiones globales granulométricas de los copolímeros obtenidos, los resultados en tanto por ciento de hidrocarburos olefínicos copolimerizados así como los resultados de análisis de índice de viscosidad, de fluidez en caliente y grado Vicat.

Las medidas se han reagrupado en el cuadro V que sigue:

CUADRO V

Olefina	Olefina % poli.	Tº C. polim.	% fin 250 μ	Olefina copolim. % polim.	I.V. AFNOR nº NF T 5013	Fluidez en cal ºC. (20 g / 10 mn)	Índice Vicat 1 kg.	Observaciones.
Propileno	4	61	96	2,4	72	186	92	Ex.1
"	5	61	96	2,5	69	185	88	"
"	13	45	87	6,2	64	167	77,5	"
"	15	50	83	6,8	60	152	74,5	"
"	23	45	75	9,6	47	134	68	"
"	10	-15	95	3,9	104	-	95	PVC frío

EJEMPLO 3

Se han realizado diversos ensayos de copolimerización según el procedimiento de la invención, haciendo variar la naturaleza de los hidrocarburos olefínicos introducidos de pesos moleculares relativamente pequeños, así como las temperaturas de polimerización observadas.

Las indicaciones complementarias dadas, son análogas a las que figuran en el cuadro V.



CUADRO VI

Olefina	Olefina % poli.	Tº C. polim.	% finos 250µ	Olefina copolim. % polim.	I.V. AFNCR nº NF T 51013	Fluidez en cal. º C. (20 g/ 10 mn)	Indice Vicat 1 kg.	Mezcla en %
Buteno-1	1	72	96	-	67	181	92	
Buteno-2	1	72	96	-	67	182	92	
Isobuteno	3	72	80	2	52	159	81	
"	5	73	70	3	41	-	-	
"	5	-15	89	3,2	91	-	95	
Mezcla:								
(Buteno-1								40 %
Buteno-2	2	72	80	1,1	60	173	86	20 %
Isobuteno)								2 %
								Isobute
								no.

NOTA

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

1a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefínicos", caracterizado porque consiste en realizar, en una primera fase, la preparación de un homoprepolimerizante a base de cloruro de vinilo, esto bajo agitación de turbulencia elevada, hasta que se obtenga un porcentaje de conversión del cloruro de vinilo monómero en homoprepolímero, del orden del 7 al 15 por ciento y preferentemente del orden del 8 al 12 por ciento, después en poner en presencia, en una segunda fase, este homoprepolimerizante con un medio reaccional comonómero, complementario, formado por una composición a base de cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo olefínico de peso



molecular relativamente pequeño, después en efectuar la operación final de copolimerización.

5 2a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefínicos", según reivindicación 1a, caracterizado porque se pone en presencia, en el momento de la segunda fase reaccional, el homoprepolimerizante a base de cloruro de vonilo con un me
10 dio reaccional comonómero, complementario, formado por una composición a base de cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo olefínico, escogido en el grupo formado por el propileno, el etileno, el isobuteno, por el buteno-1, los butenos-2-cis y trans tomados aisladamente o en mezclas.

15 3a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefínicos", según la reivindicación 1a y 2a, caracterizado porque se uti
lizan proporciones de hidrocarburos olefínicos tomados separa
damente o en mezclas del orden del 0,1 al 35 por ciento en peso y más generalmente del 0,1 al 25 por ciento.

20 4a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de hidrocarburos olefínicos", según reivindicaciones 1a, 2a y 3a, caracterizado porque se realiza la preparación del homoprepolimerizante a base de cloruro de vinilo, a temperaturas generalmente del orden de 55 a 60 grados centígrados y la segunda fase de copolimeriza
25 ción se efectúa según una gran escala de temperaturas general
mente comprendidas entre -40 grados centígrados y +80 grados centígrados.

30 5a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO Y DE HIDROCARBUROS OLEFINICOS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memo-



ria y nota reivindicatoria que consta de 13 páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 MAR 1969

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

Paulo Cortes