

366317



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C 08
SUBCLASE G

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 VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA
A FAVOR DE PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN,
DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE
(Francia), Boulevard du Château, nº 67,

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS DE TIPO
TERNARIO A BASE DE CLORURO DE VINILO Y SUS VARIANTES
DE REALIZACION"

22 ABR 1980



La presente invención trata de un procedimiento por polimerización en masa de composiciones copolímeras de tipo ternario a base de cloruro de vinilo, de un compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, y de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño y de sus variantes de realización.

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

Se sabe igualmente que la Solicitante ha propuesto realizar la práctica de estas polimerizaciones o copolimerizaciones en masa, primero en dos fases realizadas bajo velocidades de agitación diferentes, rápida y después lenta, en un solo autoclave, después según un modo de realización particularmente importante, en dos etapas de polimerización, la primera denominada de prepolimerización, realizada bajo

22 ABR. 1965



agitación a turbulencia elevada, y la segunda, llamada de polimerización final, bajo velocidad de agitación lenta, teniendo lugar las dos etapas en instalaciones apropiadas, denominadas prepolimerizadoras y polimerizadoras.

5 Estos procedimientos y sus variantes de realización han sido por otra parte descritas de manera detallada en las patentes francesas y certificados de adición de la Solicitante, números 1.357.736; 83.377; 83.383; 83.714; depositadas respectivamente el 26 febrero 1963, 1º abril 10 1963, 2 abril 1963, 2 mayo 1963, números 1.382.072; 84.958; 84.965; 84.966; 85.672; 89.025, depositadas respectivamente el 1º marzo 1963, 26 abril 1963, 27 septiembre 1963, 30 septiembre 1963, 30 abril 1964, 14 octubre 1965. Números 1.436.744; 87.620; 87.623; 87.625; 87.626 depositadas res- pectivamente el 17 marzo 1965, 18 marzo 1965, 19 marzo 1965, 15 22 marzo 1965, 23 marzo 1965, y la número 1.450.464 depositada el 17 marzo 1965.

 Estos procedimientos y sus variantes de realización permiten obtener, de forma reproducible, homopolímeros de cloruro de vinilo, ciertos copolímeros obtenidos en par- ticular de composiciones comonomeras a base de cloruro de 20 vinilo y de acetato de vinilo que presentan características interesantes: densidad aparente elevada, repartición granu- lométrica reducida, regulable a la solicitud, y muy buenas propiedades físicas y mecánicas después de su transformación. 25 En el caso de la preparación de estos copolímeros, las composiciones comonomeras de tipo binario que sufren la primera etapa de polimerización son idénticas a las complementarias, introducidas antes de la copolimerización final.

30 Sin embargo, han sido encontradas importantes

22.10.57

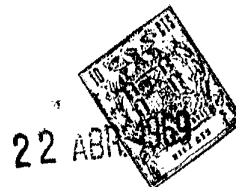


dificultades cuando se ha intentado, según estos procedimientos y sus variantes, preparar copolímeros obtenidos de composiciones comonomeras de tipo ternario a base de cloruro de vinilo, de un compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, y de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño.

Dificultades importantes de orden técnico aparecían especialmente en el momento de la realización de la primera fase de los procedimientos antes referidos, y los copolímeros de tipo ternario obtenidos presentaban inconvenientes tales como extensa granulometría, porosidad insuficiente, y masa volumínica aparente poco elevada.

La Solicitante ha encontrado ahora que es posible preparar copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo, de un compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo y de al menos un hidrocarburo de tipo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, que presenta muy buenas propiedades físicas y mecánicas después de su transformación tales como índice de viscosidad, fluidez en caliente, punto Vicat, y esto de forma particularmente sencilla.

Con objeto de facilitar la comprensión de la presente descripción, debe admitirse que las expresiones "homoprepolimerizante" y "coprepolimerizante" designan: la una, una suspensión en el cloruro de vinilo monómero de gérmenes homoprepolímeros a base de cloruro de vinilo, obtenidos por polimerización de porcentaje limitado, en masa, de una composición de cloruro de vinilo; la otra una suspensión en cloruro de vinilo monómero y eventualmente una fracción restante de un compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro



de vinilo, de gérmenes coprepolímeros a base de cloruro de vinilo y de compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, obtenido por copolimerización de porcentaje limitado en masa, de una composición comonomera a base de cloruro de vinilo y de un compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo.

En el mismo orden de ideas, se designará por "copolimerizantes de tipo ternario" los productos resultantes de la segunda fase de polimerización, después de la siembra de un medio reaccional complementario a base de cloruro de vinilo monómero, de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, y de al menos una fracción de compuesto monómero de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, por medio del homoprepolimerizante o del coprepolimerizante.

Debe entenderse igualmente en la definición general del procedimiento de la invención que la expresión "prepolimerizante", agrupa a la vez las nociones de "homoprepolimerizante" y de "coprepolimerizante".

La presente invención examina un procedimiento de polimerización en masa, de composiciones comonomeras de tipo ternario a base de cloruro de vinilo, de un compuesto de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo y de al menos una olefina de peso molecular relativamente pequeño, que consiste en realizar en una primera fase la preparación de un prepolimerizante a partir de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, hasta que se obtenga un porcentaje de conversión limitado de la composición monómera, generalmente del orden del 7 al 12 por ciento y preferentemente del 8 al 10 por ciento, después en poner en presencia

22 ABR.



este prepolimerizante, en una segunda fase, con un medio reaccional constituido por una composición comonomera al menos de tipo binario, complementaria, a base de cloruro de vinilo, de al menos un hidrocarburo olefinico de pequeño peso molecular, y eventualmente de un compuesto de tipo vinilico distinto del cloruro de vinilo, después en realizar la operación final de copolimerización.

La presente invención puede efectuarse según diversas variantes.

Según la primera, se realiza en una primera fase la preparación de un homopolimerizante de cloruro de vinilo a partir de al menos una fracción de la cantidad de cloruro de vinilo utilizado en el curso del conjunto de la operación de polimerización, después se pone en presencia, en una segunda fase, este prepolimerizante con un medio reaccional constituido por una composición comonomera complementaria, a base de al menos un hidrocarburo olefinico de peso molecular relativamente pequeño, de un compuesto vinilico distinto del cloruro de vinilo y eventualmente de la cantidad de cloruro de vinilo necesaria para completar la formación de la composición comonomera de tipo ternario sometida a la operación de copolimerización.

Según otra variante de realización del procedimiento objeto de la invención, se efectúa en una primera fase, la preparación de un coprepolimerizante a base de al menos una fracción de la cantidad de cloruro de vinilo utilizada en el curso del conjunto de la operación de polimerización, y de al menos una fracción de la cantidad de compuesto de tipo vinilico distinto del cloruro de vinilo; después se pone en presencia este coprepolimerizante de tipo binario,



5 en una segunda fase, con un medio reaccional complementario
constituido por una composición comonomera a base de al
menos un hidrocarburo de tipo olefinico de peso molecular
relativamente pequeño y eventualmente de una fracción de la
cantidad de compuesto de tipo vinílico distinto del cloruro
de vinilo destinado a ser utilizado en el curso del conjunto
de copolimerización, y eventualmente de la cantidad comple-
mentaria de cloruro de vinilo monómero que entra en reacción,
después se efectúa la operación final de copolimerización.

10 Entre los hidrocarburos olefinicos de peso molecu-
lar relativamente pequeño susceptibles de ser copolimeriza-
dos según la invención, en el seno de composiciones comonó-
meras de tipo ternario, se escogerán particularmente los
hidrocarburos olefinicos que tengan de 2 a 4 átomos de car-
bono incluidos, a saber: el etileno, el propileno, el iso-
buteno, el buteno-1, los buteno-2 cis y trans, tomados
aisladamente o en mezclas.

15 Cuando, según la invención, se preparan copolíme-
ros de tipo ternario, a base de cloruro de vinilo, de al
menos un hidrocarburo olefinico de peso molecular relativa-
mente pequeño y de un compuesto de tipo vinílico distinto
del cloruro de vinilo, se utilizarán ventajosamente propor-
ciones de hidrocarburos olefinicos, tomados separadamente o
en mezclas, del orden de 0,1 a 25 por ciento en peso con
relación a la totalidad de la composición comonomera de tipo
25 ternario destinada a ser polimerizada, y más generalmente
de 0,1 a 15 por ciento.

Entre los compuestos de tipo vinílico distintos
del cloruro de vinilo, susceptibles de ser copolimerizados
30 en el seno de las composiciones comonomeras de tipo ternario,



según la invención, se pueden citar, preferentemente, los ésteres vinílicos tales como el acetato de vinilo, los derivados vinílicos halogenados tales como el cloruro de vinilideno, los derivados acrílicos tales como los ésteres acrílicos o metacrílicos, el acrilonitrilo.

5 Cuando, según la invención, se preparan copolímeros de tipo ternario, a base de cloruro de vinilo, de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, y de un compuesto de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, se utilizarán ventajosamente proporciones de compuesto de tipo vinílico del orden de 0,1 a 25 por ciento en peso con relación a la totalidad de la composición comonomera de tipo ternario destinada a ser polimerizada, y más generalmente de 0,1 a 15 por ciento.

10 Bien entendido, que se introduce en la composición comonomera a polimerizar la cantidad complementaria de cloruro de vinilo monómero necesaria, en función semejante a los porcentajes en peso escogidos para los otros dos componentes de la composición comonomera de tipo ternario.

15 Según las condiciones de copolimerización, en el curso de las dos fases del procedimiento objeto de la invención, particularmente la naturaleza, el porcentaje de hidrocarburos olefínicos y compuestos de tipo vinílico distintos del cloruro de vinilo, las temperaturas de prepolimerización y de copolimerización, se obtienen copolimerizantes de tipo ternario cuyas propiedades, tales como índice de viscosidad, aptitud a la utilización, estabilidad térmica, pueden ser determinadas a voluntad.

20 Como ya se ha mencionado, el procedimiento objeto de la invención, permite fijando un cierto número de

30



parámetros, regular la naturaleza y las propiedades de los copolímeros de tipo ternario. A título de ejemplos, el cuadro I expuesto a continuación reagrupa en su primera parte los datos necesarios que conciernen a las concentraciones ponderales referidas a cien partes de cloruro de vinilo utilizado; los parámetros examinados, así como los valores adoptados que les conciernen. La segunda parte del cuadro reagrupa los resultados obtenidos que siguen: porcentajes acumulativos de finos al tamiz de 630 micras, proporciones en tanto por ciento de compuestos de tipo vinílico distintos del cloruro de vinilo y de olefinas copolimerizadas, índice de viscosidad, fluidez en caliente "Grader".

CUADRO I (primera parte)

| | % ponderal para 100 partes de cloruro de vinilo | Parámetros | Valores del parámetro |
|----|--|--|----------------------------------|
| 15 | I acetato de vinilo 4,1 % propileno 5 % | presión | 8,3 bars 8,5 " 9 " |
| 20 | II propileno 10 % presión 9 bars | acetato de vinilo | 6,2 % 4,1 % |
| 25 | III acetato de vinilo 7,5 % T ₉ en 2C 45 2C | propileno | 9,1 % 14 % |
| 30 | IV acetato de vinilo 5 % T ₉ en 2C 57 2C | buteno-1 buteno-2 isobuteno propileno | 2,5 % 2,5 % 2,5 % 2,5 % |



CUADRO I (segunda parte)

| | % de finos tamiz 630 μ | % acetato de vi- nilo copolime- rizado en peso | % olefina copolime- rizada en peso. | Índice de viscosidad Norma AFNOR NEFT 510 13 | Fluidez en caliente "Grader" T° °C 20 g/10 mn. | |
|----|-------------------------------|--|---|---|--|-----|
| 5 | I | 92 | 2,9 | 2,1 | 88 | 188 |
| | | 88 | 2,5 | 2,3 | 83 | 186 |
| | | 88 | 3 | 1,5 | 80 | 183 |
| 10 | II | 75 | 5 | 2,2 | 70 | 171 |
| | | 88 | 3 | 1,5 | 80 | 183 |
| | III | 82 | 4,7 | 3,8 | 69 | 154 |
| | | 77 | 4,9 | 4,7 | 64 | 149 |
| 15 | IV | 76 | 3,2 | 1 | 73 | 178 |
| | | 78 | 3,2 | 1 | 72 | 177 |
| | | 80 | 3,3 | 1,8 | 69 | 174 |
| | | 86 | 3,5 | 1,1 | 85 | 186 |

En el momento de la realización del procedimiento objeto de la invención, la prepolimerización se realiza ventajosamente a temperaturas generalmente del orden de 45 grados centígrados a 75 grados centígrados, y con preferencia de 55 grados centígrados a 65 grados centígrados, mientras que la copolimerización final es efectuada en un amplio margen de temperaturas, comúnmente comprendidas, entre 30 grados centígrados y 80 grados centígrados y preferentemente entre 40 grados centígrados y 70 grados centígrados.



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

EJEMPLO I.-

5 Este ejemplo se da a título comparativo. Describe la preparación de un copolímero de tipo binario a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, realizado en una sola fase en un autoclave provisto de un dispositivo de agitación de tipo lento.

10 En un autoclave vertical de 60 litros de capacidad, provisto de un agitador de banda que pasa próximo a las paredes, y de doble envolvente con circulación de agua caliente, se introducen sucesivamente:

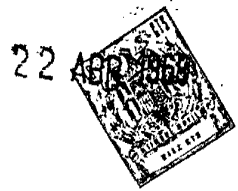
- 1,7 kilogramos de acetato de vinilo,
- 15 - 1,07 gramos de oxígeno activo en forma de solución de peróxido-carbonato de etilhexilo disuelto en ftalato de metilo,
- 17 kilogramos de cloruro de vinilo monómero del cual se desgasifican 2 kilogramos para purgar
- 20 el autoclave.

La velocidad de agitación se regula a 30 vueltas/ minuto. Se lleva la temperatura del medio reaccional a 45 grados centígrados, esta temperatura se mantiene durante 8 horas 30 minutos.

25 Después de una prolongada desgasificación, por puestas bajo vacío repetidas, de los monómeros que no han reaccionado y se encuentran en el autoclave, se recogen 13,3 kilogramos de polvo cuya granulometría del tipo expuesto es la siguiente:

30

CUADRO I



| | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Abertura de las | | | | | | | | | |
| mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 | |
| % de finos | 86 | 76 | 67 | 64 | 43 | 28 | 15 | 3 | |

5 El índice de viscosidad de la resina, según la norma AFNOR NPT 51.013 es de 93, y contiene 9,7 por ciento de acetato de vinilo.

La fluidez al "Grader" es tal que es preciso una temperatura de 181 grados centígrados para tener un consumo de 20 g/10 mn.

10 Se describen a continuación sucintamente las condiciones de esta medida: se determina la temperatura necesaria para obtener un consumo de 20 g/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 el interior del cual un pistón de 10,4 milímetros puede desplazarse. Con la ayuda del pistón se fuerza la resina calentada a atravesar una hileca de 2,1 milímetros de diámetro, bajo una presión de 52 kilogramos/centímetro cuadrado.

20 EJEMPLO II.-

Este ejemplo que describe una copolimerización de tipo ternario, efectuada en una sola fase, bajo velocidad de agitación lenta constante, se da igualmente a título comparativo y está destinado a poner en evidencia el progreso técnico importante realizado por la ejecución del procedimiento de polimerización en dos fases, puesto en práctica por la Solicitante.

En el autoclave descrito ya en el ejemplo I,

22



se cargan sucesivamente:

- 1,7 kilogramos de acetato de vinilo,
- 2,21 gramos de oxígeno activo bajo forma de una solución de peroxidicarbonato de etilhexilo en ftalato de metilo,
- 17 kilogramos de cloruro de vinilo del cual se desgasifican 2 kilogramos para purgar el autoclave,
- 1,7 kilogramos de propileno.

La temperatura de la mezcla reaccional se lleva a 45 centígrados. La reacción dura 15 horas. Después de la desgasificación se recogen, 13 kilogramos de resina en forma pulverulenta, cuya repartición granulométrica del tipo expuesto es la siguiente :

CUADRO II

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Abertura de las | | | | | | | | | |
| mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 | |
| % de finos | 78 | 67 | 59 | 57 | 42 | 36 | 20 | 4 | |

El índice de viscosidad, según la norma AFNOR, referenciada anteriormente es de 67. La fluidez al "Grader" está medida por una temperatura de 154 grados centígrados. Su punto Vicat es de 75 grados centígrados y su temperatura de flexión bajo torsión es de 66 grados centígrados. La granulometría del tipo expuesto de esta resina hace su utilización bastante difícil, especialmente en el caso en que se alimenta una máquina de extrusión.

EJEMPLO III.--

En un autoclave vertical fijo de 60 litros, provisto de un dispositivo de agitación rápido, constituido por una turbina conocida industrialmente bajo la denominación,

22 ABR. 1964



turbina de tipo "Typhon", de un dispositivo de agitación
lenta constituido por un agitador del tipo de áncora que
pasa cerca de las paredes de dicho autoclave, y provisto
además de una doble envoltura con circulación de agua ca-
5 liente, se efectúa la preparación de un copolímero de tipo
ternario en una operación de polimerización en dos fases,
según una de las variantes del procedimiento de la invención.

Se introducen en primer lugar para realizar la
primera fase de polimerización, a porcentaje limitado,
10 según la invención:

- 1,7 kilogramos de acetato de vinilo,
- 0,130 gramos de oxígeno activo bajo forma de
una solución de peroxidicarbonato de
etilhexilo en disolución en ftalato de
15 metilo,
- 17 kilogramos de cloruro de vinilo del cual se
desgasifican 2 kilogramos para purgar el
autoclave.

Se regula la velocidad de agitación de la turbina
20 a 700 vueltas/minuto y se lleva rápidamente la temperatura
a 65 grados centígrados.

Se alcanza un porcentaje de transformación de
11 por ciento de la composición comonomera binaria, en 1 hora.

Se agregan entonces al medio reaccional:

- 25 - 2,2 gramos de catalizador peroxidicarbonato
de etilhexilo,
- 1,7 kilogramos de propileno.

Se pone en marcha el agitador de tipo lento, a
una velocidad de 30 vueltas/minuto, y se regula la tempera-
30 tura a 45 grados centígrados. Después de 13 horas de la



72 177 1903

segunda fase de copolimerización, se obtienen 12,5 kilogramos de resina copolímera de tipo ternario, cuyo índice de viscosidad según la norma AFNOR es de 65, y que contiene 8 por ciento en peso de acetato de vinilo y 2,5 por ciento de propileno.

La fluidez "Grader" es tal que es preciso una temperatura de 152 grados centígrados para tener un consumo de 20 gramos/10 minutos.

Se da a continuación, en el cuadro III, la repartición granulométrica de la resina.

CUADRO III

| | | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Abertura de las | | | | | | | | |
| | mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| | % acumulado de | | | | | | | | |
| 15 | finos | 92 | 92 | 90 | 89 | 80 | 73 | 18 | 2 |

EJEMPLO IV.-

Se da a continuación un ejemplo de realización del proceso de copolimerización, según la invención, realizado según la variante, en dos etapas.

La instalación está constituida por dos autoclaves provistos de dobles envolventes con circulación de un fluido termo-regulador.

El primer autoclave es de tipo vertical, de capacidad 200 litros, está provisto de un agitador tipo turbina "Typhon" que gira a 720 vueltas/minuto. Este autoclave es el prepolimerizador.

El segundo autoclave, de tipo horizontal fijo, de una capacidad de 500 litros, está provisto de un agitador de cuadro que gira a 40 vueltas/minuto.

Se cargan sucesivamente en el prepolimerizador:



- 13 kilogramos de acetato de vinilo,
- 0,6 gramos de oxígeno activo bajo forma de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en disolución en ftalato de metilo,
- 135 kilogramos de cloruro de vinilo monómero, del cual se desgasifican 10 kilogramos para purgar el autoclave.

5

La presión en el prepolimerizador se lleva bajo agitación a 10,7 bars y esta presión se mantiene durante 1 hora 15 minutos. El porcentaje de transformación es entonces del 12,6 por ciento.

10

Se transfiere el coprepolimerizante del prepolimerizador al polimerizador que ha sido previamente purgado, y que contiene 65 kilogramos de cloruro de vinilo y 30 gramos de oxígeno activo bajo forma de peroxidisulfonato de octilo. Se agregan a continuación 18,3 kilogramos de propileno y se lleva la temperatura del medio reaccional a 45 grados centígrados.

15

Se obtienen, después de una cuidadosa desgasificación, por puestas bajo vacío repetidas (3 veces) durante 3 horas a 50 grados centígrados, 152 kilogramos de resina pulverulenta, cuya repartición granulométrica está indicada en el cuadro IV que sigue.

20

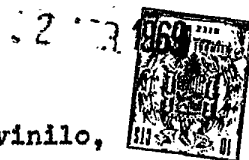
25

CUADRO IV

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Abertura de las | | | | | | | | | |
| mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 | |
| % acumulado | | | | | | | | | |
| de finos | 94 | 93 | 91 | 91 | 85 | 75 | 21 | 1 | |

30

La composición de la resina es:



91,5 por ciento de cloruro de vinilo,
4,7 por ciento de acetato de vinilo,
3,8 por ciento de propileno.

5 El índice de viscosidad AFNOR de esta resina es
de 69.

La fluidéz al "Grader" es de 154 grados centígrados.
Su punto Vicat 73,5 grados centígrados y su temperatura de
flexión bajo torsión, de 63,5 grados centígrados.

10 Se comprueba que la granulometría de esta resina
es más apretada que la obtenida por una polimerización en
dos fases (ver cuadro III del ejemplo 3); en efecto, el 94
por ciento de las partículas son de dimensiones inferiores
a 630 micras, y solamente el 1 por ciento inferiores a
100 micras.

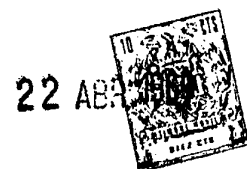
15 EJEMPLO V.-

Se opera en el mismo conjunto de instalación que
en el ejemplo IV.

Se cargan en el prepolimerizador:

- 20 - 12,5 kilogramos de acetato de vinilo,
- 0,64 gramos de oxígeno activo bajo forma de
peróxido de aceticiclohexanosulfo-
nilo en disolución en ftalato de
metilo,
- 25 - 125 kilogramos de cloruro de vinilo monómero,
del cual se desgasifican 10 kilo-
gramos para purgar el prepolimeriza-
dor.

30 Se lleva la presión relativa interior en el pre-
polimerizador a 10,7 bars y se mantiene esta presión durante
1 hora 15 minutos, el porcentaje de transformación alcanzado



es del 11,5 por ciento.

Se transfiere entonces el coprepolimerizante del prepolimerizador al polimerizador, que ha sido previamente purgado, y que contiene:

- 5 - 72,5 kilogramos de cloruro de vinilo monómero,
- 21 gramos de oxígeno activo bajo forma de peroxidicarbonato de octilo.

Se agregan a continuación 10 kilogramos de propileno.

10 Se lleva entonces la presión relativa interna a 9 bars y se mantiene esta presión durante 5 horas 30 minutos. Se recogen después de la desgasificación 185,6 kilogramos de resina pulverulenta cuya repartición granulométrica es la siguiente:

15

CUADRO V

| | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| Abertura de las | | | | | | | | | |
| mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 | |
| % acumulado de | | | | | | | | | |
| finos | 86 | 78 | 72 | 71 | 60 | 54 | 48 | 27 | |

20

Esta resina presenta las características siguientes:

- Composición: - cloruro de vinilo 92,8 por ciento,
- acetato de vinilo 5 por ciento,
- propileno 2,2 por ciento.

- Índice de viscosidad AFNOR : 70

25

- Fluidéz "Grader" : 171 grados centígrados.

EJEMPLO VI.-

Se pone en marcha la instalación descrita en el ejemplo IV.

Se cargan en el prepolimerizador:

30

- 8,3 kilogramos de acetato de vinilo,



- 8,33 gramos de oxígeno activo bajo forma de peroxidicarbonato de octilo,
- 125 kilogramos de cloruro de vinilo monómero del cual se desgasifican 10 kilogramos para purgar el prepolimerizador.

5

Se lleva a la presión relativa interna en el prepolimerizador a 8 bars, y se mantiene esta presión durante 1 hora 15 minutos. El porcentaje de transformación es entonces del 11,8 por ciento. Se transfiere el coprepolimerizante del prepolimerizador al polimerizador previamente purgado por desgasificación del cloruro de vinilo monómero y que contiene :

10

- 8,3 gramos de oxígeno activo bajo forma de peroxidicarbonato de octilo,
- 77 kilogramos de cloruro de vinilo monómero.

15

Se introducen entonces en el polimerizador 10 kilogramos de propileno, y se lleva la presión relativa interna a 8 bars.

20

Después de 11 horas de copolimerización, y después de la desgasificación se recogen 157 kilogramos de resina pulverulenta cuya repartición granulométrica está dada en el cuadro VI que sigue.

CUADRO VI

| | | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Abertura de las | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| 25 | mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| | % acumulado de | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! | ! |
| | finos | 92 | 91 | 90 | 90 | 87 | 77 | 15 | 1 |

Esta resina de tipo ternario presenta las características siguientes:

30

- Composición: cloruro de vinilo 95 por ciento



acetato de vinilo 2,9 por ciento
propileno 2,1 por ciento

- Índice de viscosidad AFNOR: 88
- Fluidez "Grader": 188 grados centígrados.

5 EJEMPLO VII.-

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo VI, utilizando las mismas cargas y observando los mismos datos, sin embargo la presión relativa interna en el polimerizador se lleva a 8,5 bars.

10 Se recogen después de 9 horas 30 minutos de copolimerización, 155 kilogramos de resina pulverulenta cuya repartición granulométrica está dada en el cuadro VII, que sigue.

CUADRO VII

| | | | | | | | | | |
|----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 15 | Abertura de las | | | | | | | | |
| | mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| | % acumulado de | | | | | | | | |
| | finos | 92 | 89 | 88 | 87 | 84 | 78 | 20 | 2 |

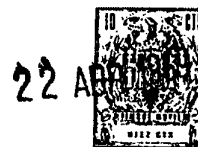
Las características de la resina son las siguientes:

- 20 - Composición: cloruro de vinilo 95,2 por ciento
acetato de vinilo 2,5 por ciento
propileno 2,3 por ciento
- Índice de viscosidad AFNOR : 83
- Fluidez en caliente "Grader" : 186 grados centí-
25 grados.

EJEMPLO VIII-

Se repite el ensayo descrito en el ejemplo VII, utilizando las mismas cargas y observando los mismos datos; sin embargo la presión relativa interna en el polimerizador se lleva a 9 bars.

30



Se recogen después de 8 horas 45 minutos de copolimerización, 154 kilogramos de resina pulverulenta cuya repartición granulométrica está expuesta en el cuadro VIII, que sigue.

5

CUADRO VIII

| | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Abertura de mallas en μ | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 |
| % acumulado de finos | 89 | 88 | 86 | 85 | 83 | 73 | 19 | 0 |

10

Las características de la resina son las siguientes:

- Composición: cloruro de vinilo 95,5 por ciento
acetato de vinilo 3 por ciento
propileno 1,5 por ciento

- Índice de viscosidad AFNOR : 80

15

- Fluidéz en caliente "Grader" : 183 grados centígrados.

EJEMPLO IX.-

20

Se dispone de una instalación que comprende un prepolimerizador vertical fijo de 3 metros cúbicos de capacidad, provisto de un agitador rápido, conocido industrialmente bajo la denominación, agitador tipo "Lightnin", y de un polimerizador de tipo vertical, fijo, de 8 metros cúbicos de capacidad, provisto de un dispositivo de agitación de tipo lento, de banda helicoidal cuyo diámetro es la mitad del diámetro interior del polimerizador.

25

El prepolimerizador y el polimerizador están provistos ambos de condensadores de reflujo, que permiten eliminar una parte de las calorías, condensando el cloruro de vinilo monómero vaporizado en el curso de la reacción.

30

Se cargan en el prepolimerizador:

22 ABR.



- 230 kilogramos de acetato de vinilo,
- 14,9 gramos de oxígeno activo bajo forma de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo en disolución en ftalato de metilo,

5

- 2.100 kilogramos de cloruro de vinilo monómero de cual se desgasifican 200 kilogramos para purgar el prepolimerizador.

Se lleva entonces la presión relativa interna a 9,3 bars, y se mantiene esta presión durante 1 hora. El porcentaje de transformación alcanza entonces el 12,8 por ciento.

10

Se transfiere a continuación el contenido del prepolimerizador al polimerizador previamente purgado, y que contiene:

15

- 2.500 kilogramos de cloruro de vinilo,
- 31,7 gramos de oxígeno activo bajo forma de peroxidicarbonato de octilo,
- 1.586 gramos de azodiisobutironitrilo.

20

Se lleva la presión a 10,5 bars; se la mantiene en este valor durante 3 horas 10 minutos y se recogen, después de la desgasificación, 3.800 kilogramos de resina pulverulenta, cuyas características figuran a título comparativo, junto a las de la resina obtenida según el ensayo descrito en el ejemplo X (cuadro IX).

25

EJEMPLO X.-

Se pone en marcha la instalación descrita en el ejemplo IX.

Se cargan en el prepolimerizador:

30

- 170 kilogramos de acetato de vinilo,
- 14 gramos de oxígeno activo bajo forma de



22 ABR. 1969

peróxido de acetilciclohexanosulfonilo
en disolución en ftalato de metilo,

- 1.940 kilogramos de cloruro de vinilo + 200 kilo-
gramos para purgar el autoclave.

5 Se lleva la presión relativa interna a 9,3 bars
y después de 1 hora el porcentaje de transformación alcanza
un 11,5 por ciento, se transfiere el contenido del prepolime-
rizador al polimerizador previamente purgado y que contiene:

- 2.150 kilogramos de cloruro de vinilo monómero.

10 - 210 gramos de oxígeno activo bajo forma de
peroxidicarbonato de octilo,

- se cargan a continuación 210 kilogramos de propileno.

Se lleva la presión relativa interna a 9 bars.

15 Después de 7 horas de copolimerización y desgasificación, se
recogen 3.200 kilogramos de resina pulverulenta cuyas caracte-
rísticas figuran en el cuadro IX expuesto a continuación:

CUADRO IX

| Ejemplos números | Granulometría: % acumulado de finos, en los tamí- ces de abertura de mallas en μ | | | | | | | | |
|---------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | 630 | 500 | 400 | 315 | 250 | 200 | 160 | 100 | |
| 9 | 91 | 89 | 89 | 89 | 85 | 75 | 66 | 4 | |
| 10 | 98 | 98 | 98 | 98 | 95 | 89 | 78 | 4 | |

CUADRO IX (continuación)

| Ejemplos número | Indice de visco- dad: AFNOR | Fluidez "Grader" en °C. | Estabilidad a la prensa a 190 °C en mn. |
|--------------------|--------------------------------|----------------------------|---|
| | | | |
| 10 | 76 | 175 °C. | 30 |



Se observa según los datos de los ejemplos IX y X, que el ensayo de copolimerización con propileno de una resina que, para una fluidez en caliente sensiblemente equivalente, presenta una repartición granulométrica muy superior (98 por ciento del producto tamizado a 630 μ , contra 91 por ciento) así como una estabilidad térmica mejorada.

N O T A

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

1a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", caracterizado porque consiste en realizar en una primera fase la preparación de un prepóli-
merizante a partir de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, hasta que se obtiene un porcentaje de conversión limitado de la composición monómera, generalmente del orden del 7 al 12 por ciento, y preferentemente del orden del 8 al 10 por ciento, después en poner en presencia este prepóli-
merizante, en una segunda fase, con un medio reaccional constituido por una composición comonómera al menos de tipo binario, complementaria, a base de cloruro de vinilo, de al menos un hidrocarburo olefínico de pequeño peso molecular, y eventualmente de un compuesto de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo, después en realizar la operación final de copolimerización.

2a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicación 1a, caracterizado



5 porque se realiza, en una primera fase la preparación de un homoprepolimerizante de cloruro de vinilo a partir de al menos una fracción de la cantidad de cloruro de vinilo utilizado en el curso del conjunto de la operación de polimerización, después se pone en presencia este homoprepolimerizante, en una segunda fase, con un medio reaccional constituido por una composición comonomera complementaria, a base de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño, de un compuesto vinílico distinto del cloruro de vinilo y eventualmente de la cantidad de cloruro de vinilo necesaria para completar la formación de la composición comonomera de tipo ternario sometida a la operación de copolimerización.

10

15 3a.-"Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicación 1a, caracterizado porque se realiza, en una primera fase, la preparación de un coprepolimerizante a base de al menos una fracción de la cantidad de cloruro de vinilo utilizada en el curso del conjunto de la operación de polimerización, y de al menos una fracción de la cantidad de compuesto de tipo vinílico distinto del cloruro de vinilo; después se pone en presencia este coprepolimerizante de tipo

20

25 binario, en una segunda fase, con un medio reaccional complementario constituido por una composición comonomera a base de al menos un hidrocarburo de tipo olefínico de peso molecular relativamente pequeño y eventualmente de una fracción de la cantidad de compuesto vinílico distinto del cloruro de vinilo destinado a ser

30



utilizado en el curso del conjunto de la operación de copolimerización, y eventualmente de la cantidad complementaria de cloruro de vinilo monómero que entra en reacción, después se efectúa la operación de copolimerización.

5

4a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a, 2a y 3a, caracterizado porque los hidrocarburos olefinicos de peso molecular relativamente pequeño susceptibles de ser copolimerizados en el seno de copolímeros de tipo ternario son escogidos en el grupo de los hidrocarburos olefinicos que poseen de 2 a 4 átomos de carbono, a saber: el etileno, el propileno, el isobuteno, el buteno-1, los butenos-2 cis y trans, tomados aisladamente o en mezclas.

10

15

5a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a, 2a, 3a y 4a, caracterizado porque se pondrán ventajosamente en reacción proporciones de hidrocarburos olefinicos de peso molecular relativamente pequeño, tomados separadamente o en mezclas, del orden de 0,1 al 25 por ciento en peso con relación a la totalidad de la composición comonomera de tipo ternario destinada a ser polimerizada, y más generalmente de 0,1 al 15 por ciento.

20

25

6a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a, 2a y 3a, caracterizado porque entre los compuestos de tipo

30



vinílico distintos del cloruro de vinilo, susceptibles de ser copolimerizados en el seno de los copolímeros de tipo ternario, se podrán ventajosamente en reacción los ésteres vinílicos tales como el acetato de vinilo, los derivados vinílicos halogenados tales como el cloruro de vinilideno, los derivados acrílicos tales como los ésteres acrílicos o metacrílicos, el acrilonitrilo.

5
10
15
7a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a, 2a, 3a y 6a, caracterizado porque se pondrán ventajosamente en reacción proporciones de compuesto vinílicos, distintos del cloruro de vinilo, del orden de 0,1 al 25 por ciento en peso con relación a la totalidad de la composición comonomera de tipo ternario destinada a ser copolimerizada, y más generalmente de 0,1 al 15 por ciento.

20
8a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque las dos fases de polimerización son realizadas en dos fases en un solo polimerizador.

25
30
9a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones 1a a 7a, caracterizado porque las dos fases de polimerización son realizadas en dos etapas; la primera tiene lugar en un prepolimerizador destinado a alimentar al menos un polimerizador donde se realiza la segunda etapa de copolimerización final.

22 ABR. 1969



22 ABR. 1969

- 10a.- "Procedimiento de preparación de copolímeros de tipo ternario a base de cloruro de vinilo y sus variantes de realización", según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque esta invención presenta las
- 5 ventajas de que los copolimerizantes de tipo ternario, a base de cloruro de vinilo, de al menos un hidrocarburo olefínico de peso molecular relativamente pequeño y de un compuesto de tipo vinílico distinto
- 10 del cloruro de vinilo, preparados según el procedimiento y sus variantes, descritos de 1a a 9a, tienen excelentes propiedades como son : índice de viscosidad, facilidad de utilización, estabilidad
- térmica.
- 11a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS DE TIPO
- 15 TERNARIO A BASE DE CLORURO DE VINILO Y SUS VARIANTES DE REALIZACION", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que constan de 28 páginas mecanografiadas.

Madrid, 22 ABR. 1969

PRODUITS CHIMIQUES
PECHINEY - SAINT - GOBAIN