



375675

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

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 NEUILLY-SUR-  
SEINE (FRANCIA), BOULEVARD DU CHATEAU, Nº 67

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIM  
MEROS INSOLUBLES EN SUS COMPOSICIONES MONOMERAS O  
COMONOMERAS".-

375675



La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras.

5                   Un objeto de la invención es obtener resinas polímeras y copolímeras a base de cloruro de vinilo que presenten una distribución granulométrica muy reducida cuyo diámetro medio puede estar comprendido entre 0,1 y 500 micras y con más exactitud entre 0,2 y 200 micras.

10                   Otro objeto es obtener resinas polímeras y copolímeras a base de cloruro de vinilo cuyas partículas elementales presenten una compacidad elevada. Estas partículas elementales pueden obtenerse en estado individual, lo que conduce a resinas de densidad aparente muy elevada, cosa que permite producciones de extrusión elevadas de policloruro de vinilo rígido, y evita la densificación previa de las resinas.

15                   Estas partículas elementales pueden ser también reaglomeradas en el curso de la polimerización, lo que conduce a resinas cuya densidad aparente es menor y cuya porosidad es mayor, permitiendo esto el uso de tales resinas en la transformación del policloruro de vinilo plastificado. Por otra parte, tales productos no tienen ningún "Fish-eyes", lo que les asegura una transparencia perfecta.

20                   Otros fines y ventajas se deducirán de la descripción siguiente:

25                   La presente invención se refiere a un procedimiento caracterizado porque se dispersa de forma finamente dividida y en pequeñas cantidades una suspensión de una solución acuosa de al menos una parte de un sistema catalítico

30



en una composición monómera o comonómera de tipo vinílico esencialmente a base de cloruro de vinilo y realiza la polimerización de dicha composición.

5 Se describen a continuación diversas variantes de puesta en práctica del procedimiento, realizada en discontinuo.

10 Una primera variante de ejecución del procedimiento de la invención está caracterizada porque se realiza primero después de la preparación de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico, una dispersión finamente dividida de ésta en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo, después se somete la composición reaccional así preparada a condiciones de polimerización en una sola fase realizada bajo velocidad de agitación moderada.

15 Una segunda variante de ejecución del procedimiento de la invención está caracterizada porque se realizan en una primera fase, conjuntamente las operaciones de dispersión de forma finamente dividida de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo y el comienzo de la polimerización de ésta bajo agitación a velocidad elevada, hasta un porcentaje de conversión comprendido generalmente entre el 1 y el 50% y de preferencia entre el 3 y el 25%, después se somete el medio reaccional en el curso de una segunda fase a una polimerización bajo agitación lenta, pero que es suficiente sin embargo para evitar la reaglomeración de los granos en período de evolución.

25 Una tercera variante de ejecución del procedimiento de la invención está caracterizada porque se realizan en una pri-  
30

375675



5 mera etapa, en un aparato denominado prepolimerizador, conjun-  
tamente las operaciones de dispersión de una forma finamente  
dividida de la suspensión de la solución acuosa de al menos  
una parte del sistema catalítico en la composición monómera  
o comonómera a base de cloruro de vinilo, y de prepolimeri-  
zación del medio reaccional así constituido, bajo agitación  
a turbulencia elevada, hasta un porcentaje de conversión com-  
prendido generalmente entre el 1 y el 30% y preferentemente  
entre el 3 y el 15%, luego se somete en una segunda etapa,  
10 después de su transferencia a un polimerizador, el prepoli-  
merizado, a una polimerización final bajo agitación lenta  
manteniéndose no obstante suficiente para evitar la reaglomera-  
ción de los granos en periodo de evolución.

15 Se puede igualmente efectuar una operación preliminar  
la dispersión según la invención, de forma finamente dividida  
y en pequeñas cantidades, de una suspensión de una solución  
acuosa de al menos una parte del sistema catalítico en una  
composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencial-  
mente a base de cloruro de vinilo, luego realizar la disolu-  
ción de la parte complementaria del sistema catalítico en una  
20 composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencial-  
mente a base de cloruro de vinilo, conjuntamente con una ope-  
ración de polimerización en una o dos fases, o con una ope-  
ración de prepolimerización seguida de una polimerización final.

25 Se podría igualmente en el caso en que se utilizase  
un sistema catalítico compuesto de varios constituyentes so-  
lubles en agua, introducir por separado las soluciones acuosas  
de dichos constituyentes en la mezcla reaccional en diversas  
fases del proceso de polimerización.

30 Se describen a continuación dos variantes particular-

375675



mente favorables de ejecución del procedimiento realizadas en continuo.

5 Una primera variante de ejecución del procedimiento de la invención está caracterizada porque se realiza de una manera esencialmente continua, la dispersión de una forma finamente dividida y en pequeñas cantidades de una suspensión de una solución acuosa de al menos una parte de un sistema catalítico en toda o parte de una composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo, después se realiza en continuo la polimerización de dicha composición en contacto con una cantidad determinada de composición monómera y con una cantidad de polímero o de copolímero, estando previamente preparado este último según el mismo procedimiento, manteniéndose el medio reaccional bajo agitación moderada en el reactor de polimerización, asegurando de manera esencialmente continua la extracción de polímeros o de copolímeros formados así como su desgasificación con el fin de separarlos de la composición monómera que no haya reaccionado.

20 Para una buena realización de esta variante del procedimiento de preparación de polímeros y de copolímeros esencialmente de tipo vinílico, según la invención se mantendrá en el reactor de polimerización la relación en peso polímero a monómero en un valor comprendido entre 0,3 y 9 y preferentemente entre 1 y 4, agregando eventualmente una composición monómera complementaria exenta de cualquier catalizador.

25 Según una forma preferente de esta variante del procedimiento de la invención, las regulaciones ponderales de las operaciones de aducción en composición monómera, de polimerización, y de evacuación del polímero, se hacen independien

30

375675



tes esto de manera esencialmente automática, de forma que se puedan regular según se desee las condiciones de polimerización, y por consiguiente el porcentaje de transformación y la naturaleza de los polímeros y copolímeros formados.

5                   La extracción, fuera del reactor de polimerización, del polímero pulverulento lleno de monómero, puede hacerse por cualquier medio apropiado y ventajosamente por el procedimiento descrito en la patente francesa número 1.261.921 depositada el 11-4-1.960 a nombre de la Solicitante, procedimiento según  
10 el cual se efectúa la extracción a través de un orificio uniendo directamente el recinto de polimerización con el circuito de desgasificación y de separación del polímero, estando sometido este orificio de forma intermitente a aperturas y cierres muy bruscos y durante un periodo muy breve cada vez, siendo  
15 repetidas estas aperturas durante la unidad de tiempo un número de veces suficiente para evacuar, en dicha unidad de tiempo, la cantidad de polímero deseada que se recoge en continuo.

                  Para una buena realización de esta variante del procedimiento de preparación del policloruro de vinilo o de copolímeros a base de cloruro de vinilo, según la invención, con el  
20 fin de operar siempre con una eficaz agitación, es preferible comenzar la introducción continua de la composición monómera en la cual está disuelta la parte complementaria eventual, insoluble en el agua, del sistema catalítico, y la de la solución  
25 acuosa de catalizador, sobre una cierta cantidad de polímero o de copolímero previamente preparada.

                  Esta cantidad de polímero o de copolímero realizada previamente a la polimerización en continuo, es habitualmente preparada bien directamente por polimerización en el reactor,  
30 efectuándose el llenado de éste de composición monómera en la

375675

20



cual está disuelta la parte complementaria eventual insoluble en agua, del sistema catalítico y de catalizador en solución acuosa mediante una tobera de pulverización; bien por polimerización en una instalación diferente.

5                    Para realizar, según la invención, una buena dispersión de forma finamente dividida de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico en la composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo, se pondrá ventajosamente en marcha, según los casos, un aparato equipado con  
10 una turbina que gira a grandes velocidades, un mezclador provisto de una tobera de pulverización, un aparato con diafragma que produzca pérdida de carga de 100 a 600 bars, en particular un aparato conocido industrialmente con la denominación  
15 "Homogeneizador Manton Gaulin".

                  Se dá a continuación, a título ilustrativo, haciendo referencia al esquema 1 adjunto, una sucinta descripción de un conjunto de instalación particularmente apropiada a la realización de esta variante del procedimiento objeto de la  
20 invención.

                  El depósito (1) que contiene la composición monómera en la cual está disuelta la parte complementaria eventual, insoluble en agua, del sistema catalítico, colocado sobre una báscula de pesada electrónica (2), y provisto de un agitador  
25 (1a), lleva en su parte inferior un tubo con válvula de seguridad (3) unido por el conducto (4) a la bomba dosificadora (5) que por medio del conducto (4a) refluye el monómero al homogeneizador (6).

                  El depósito (7), igualmente provisto de una balanza  
30 electrónica (7a) y de un agitador (8), contiene la mezcla:

375675

20



5 agua, emulsificante, parte hidrosoluble del sistema catalítico. Este depósito (7) lleva en su parte inferior un tubo (9), unido por un conducto (10) a una bomba dosificador (11) que refluye la solución acuosa catalítica por medio del conducto (10a) al homogeneizador (6).

10 El homogeneizador (6) alimentado por los conductos (4a) y (10a), lleva un agitador del tipo "grandes velocidades" (12) y alimenta el reactor (14) por medio del conducto (13). En el momento de su introducción en el reactor (14), la mezcla: composición monómera, agua emulsificante, sistema catalítico, es finamente dispersada al pasar por el pulverizador (15).

15 El reactor (14) de tipo vertical lleva en la parte superior de su tapa (14a), los arranques de tubos necesarios: para el cargue de la composición monómera (16); para la evacuación por desgasificación por (17) de la composición monómera que no haya reaccionado al final de la operación; para la instalación de un dispositivo de seguridad (18); así como para el paso de la parte superior del árbol (19) del agitador, la estanqueidad está asegurada por el prensa-estopa (20).

20 El reactor (14) está colocado sobre la báscula electrónica (21), y está provisto de doble envoltura (22) por la cual circula un fluido cambiador de calor que entra por el tubo (23) y sale por el tubo (24). La agitación del medio reaccional está asegurada por el agitador (25), montado sobre el árbol (19).

25 La evacuación continua de la composición polímero/monómero fabricada se efectúa por la parte inferior del reactor (14) a través del tubo (26), sobre el cual está instalada una válvula de pistón (27) de mando neumático.

30 La mezcla polímero/monómero pasa entonces por medio del conducto (28) a un desgasificador (29).

375675



El desgasificador (29) de tipo horizontal está atrasado por un árbol giratorio (30) sostenido por los cojinetes (31) y (32), estando asegurada la estanqueidad por los prensa-estopas (33) y (34).

5 El árbol giratorio (30) lleva un agitador de tipo helicoidal (35) que asegura la agitación de la mezcla de la composición polímero/monómero en el desgasificador (29) de manera que favorezca la eliminación de la composición monómera.

10 El desgasificador (29) está provisto de doble envolvente (36) por la que circula un fluido cambiador de calor que entra por el tubo (37) y sale por el tubo (38). En la parte superior de la cuba del desgasificador (29) está adosado un tubo (39), unido a los circuitos de puesta bajo vacío y de desgasificación, por el cual se procede a la evacuación de la  
15 composición monómera que no ha reaccionado, y esto durante toda la operación de polimerización, de evacuación, y de desgasificación del polímero. El desgasificador (29) está provisto además de un tubo de seguridad (40).

20 La evacuación del polímero se efectúa por el tubo (40), situado en la parte inferior de una de las tapas (42) y (43) del desgasificador (29) y preferentemente en el lado opuesto al de llegada de la composición polímero/monómero. El caudal de evacuación del polímero está regulado por la apertura de la válvula (44) montada en el tubo (41).

25 Una segunda variante de ejecución del procedimiento de la invención se caracteriza porque se realizan de una forma esencialmente continua, en un aparato denominado prepolimerizador, conjuntamente las operaciones de dispersión de forma finamente dividida y en pequeñas cantidades, de una suspensión de una solución acuosa de al menos una parte de un siste-  
30



375675

ma catalítico en toda o parte de una composición monómera o  
comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro  
de vinilo y de la prepolimerización del medio reaccional  
así constituido bajo agitación a turbulencia elevada, hasta  
5 un porcentaje de transformación comprendido generalmente  
entre el 1 y el 20% y preferentemente entre el 2 y el 10%,  
después se realiza en continuo después de transferida a un  
polimerizador, la polimerización del prepolimerizado, en con-  
tacto con una cantidad determinada de composición monómera y  
10 con una cantidad de polímero o de copolímero, estando previa-  
mente preparado este último según el mismo procedimiento man-  
teniéndose el medio reaccional bajo agitación lenta, pero que  
es, sin embargo, suficiente para evitar la reaglomeración de  
los granos en curso de evolución, asegurando de manera esencial  
15 mente continua la extracción de los polímeros o copolímeros  
formados así como su desgasificación, con el fin de separar-  
los de la composición monómera que no haya reaccionado.

Para una buena realización de esta variante del pro-  
cedimiento de preparación de polímeros y de copolímeros esen-  
20 cialmente de tipo vinílico, según la invención, se man-  
tendrá en el polimerizador la relación en peso, polímero a monómero,  
en un valor comprendido entre 0,3 y 9, y preferentemente entre  
1 y 4, agregando eventualmente una composición monómera comple-  
mentaria exenta de cualquier catalizador.

25 Según una forma preferente de esta variante del proce-  
dimiento de la invención, las regulaciones ponderales de las  
operaciones de aducción en composición monómera, de polimeri-  
zación y de evacuación del polímero se hacen independientes,  
esto de manera esencialmente automática de forma que se pueda  
30 regular a voluntad las condiciones de polimerización, y por



375675

tanto el porcentaje de transformación y la naturaleza de los polímeros y copolímeros formados.

La extracción fuera del polimerizador, del polímero pulverulento lleno de monómero, puede hacerse por cualquier medio apropiado y ventajosamente por el procedimiento descrito en la patente francesa número 1.261.921, depositada el 11-4-1960 a nombre de la Solicitante, procedimiento según el cual se efectúa la extracción a través de un orificio que une directamente el polimerizador con el circuito de desgasificación y de separación del polímero, estando sometido este orificio de forma intermitente a aperturas y cierres muy bruscos y cada vez durante un período muy breve, estas aperturas se repiten durante la unidad de tiempo un número de veces suficiente para evacuar, en dicha unidad de tiempo, la cantidad de polímero deseada que se recoge en continuo.

Se dan a continuación a título ilustrativo, haciendo referencia al esquema 2 adjunto, una descripción sucinta de un conjunto de instalación particularmente apropiada a la realización de esta variante del procedimiento objeto de la invención.

El depósito(1) que contiene la composición monómera en la cual está disuelta la parte complementaria eventual, insoluble en agua, del sistema catalítico, colocado sobre una báscula de pesada electrónica (2) y provisto de un agitador (1a), lleva en su parte inferior un tubo con válvula de seguridad (3) unido por el conducto (4) a la bomba dosificadora (5) que por medio del conducto (4a) refluye el monómero al prepólimerizador (6).

El depósito(7), igualmente provisto de una balanza electrónica (9) y de un agitador (8) contiene la mezcla: agua,

375675



emulsificante, parte hidrosoluble del sistema catalítico. Este depósito (7) lleva en su parte inferior un tubo con una válvula de seguridad (10), unida por un conducto (11) a una bomba dosificadora (12) que refluye la solución acuosa catalítica por medio del conducto (11a) al prepolimerizador (6).

El prepolimerizador (6) de tipo vertical está colocado sobre una báscula electrónica (12) y está provisto de una doble envolvente (13) por la cual circula un fluido cambiador de calor que entra por el tubo (14) y sale por el tubo (15). La agitación del medio reaccional está asegurada por el agitador del tipo "grandes velocidades" (16), montado sobre el árbol (16a).

El prepolimerizador (6) lleva en la parte superior de su tapa (6a), los tubos necesarios; (4a) para la carga de la composición monómera; el conducto (11a) para la introducción de la solución acuosa catalítica; el conducto (17) para la evacuación por desgasificación de la composición monómera que no haya reaccionado al final de la operación; un tubo para establecer un dispositivo de seguridad (18); y otro para el paso de la parte superior del eje (16a) del agitador, la estanqueidad de éste está asegurada por el prensa-estopa (16b).

La evacuación continua del prepolimerizador se efectúa por la parte inferior del prepolimerizador (6), por el tubo (19), en el cual se ha fijado una válvula (20).

La mezcla polímero/monómero evacuada del prepolimerizador (6) se transfiere por medio del conducto (21) al polimerizador (22).

El polimerizador (22) de tipo vertical está colocado sobre una báscula electrónica (23) y está provisto de una doble envoltura (24) por la cual circula un fluido cambiador

375675



de calor que entra por el tubo (25) y sale por el tubo (26). La agitación del medio reaccional está asegurada por el agitador (27), montado sobre el eje (27a).

5 El polimerizador (22) lleva, en la parte superior de su tapa (22a): el tubo necesario para la carga de la composición monómera (4b); el conducto (28) para la evacuación por desgasificación de la composición monómera que no ha reaccionado al final de la operación; un tubo (29) para establecer un dispositivo de seguridad; el tubo (27a) para el paso de  
10 la parte superior del eje del agitador, estando asegurada su estanqueidad mediante el prensa-estopa (27b).

La colocación entre el prepolimerizador (6) y el polimerizador (22) de un depósito "tampón" no representado en el dibujo, en el cual el prepolimerizado se mantiene bajo agi-  
15 tación a una temperatura del orden de 15 a 20 grados centígrados, lo que corresponde a una presión efectiva de aproximadamente 2 bars, permite una mayor flexibilidad de funcionamiento, amortiguando los efectos de posibles irregularidades de marcha del prepolimerizador (6) sobre la marcha del polimeri-  
20 zador (22).

La evacuación continua de la composición polímero/monómero fabricada, se efectúa por la parte inferior del polimerizador (22) por el tubo (30), en el cual se ha fijado una válvula de pistón (31), con mando neumático.

25 La mezcla polímero/monómero se transfiere entonces por medio del conducto (32) al desgasificador (33).

El desgasificador (33) de tipo horizontal está atravesado por un árbol rotativo (34) apoyado en los cojinetes (35) y (35a), estando asegurada la estanqueidad por los prensa-estopas (36) y (36a).  
30

375675



5 El árbol rotativo (34) lleva un agitador de tipo helicoidal (37) que asegura la agitación de la mezcla de la composición polímero/monómero en el desgasificador (33) de manera que favorezca la eliminación de la composición monó-

10 El desgasificador(33) está provisto de una doble envoltura (38) por la cual circula un fluido cambiador de calor que entra por el tubo (39) y sale por el tubo (40). En la parte superior de la cuba del desgasificador (33) se dispone un tubo (41) unido a los circuitos de puesta bajo vacío y de desgasificación, por el cual se procede a la evacuación de la composición monómera que no ha reaccionado, esto durante todo el tiempo de la operación de polimerización, de evacuación y de desgasificación del polímero. El desgasificador (33)

15 está provisto a-demás de un tubo de seguridad (42).

La evacuación del polímero se efectúa por el tubo (43) situado en la parte inferior de una de las tapas (44) y (44a) y preferentemente por el lado opuesto al de llegada de la composición polímero/monómero. El caudal de evacuación del polímero está regulado por la apertura de la válvula (45) montada en el tubo (43).

20

Según la presente invención, y para una buena puesta en práctica de ésta, es necesario, que el comienzo de la operación de polimerización, que ha tenido lugar en discontinuo en una sola fase, en dos fases o en dos etapas o en continuo en un solo o en dos aparatos, se ha realizado en presencia de una cantidad suficiente de solución acuosa catalítica en forma finamente dividida para que haya una fase acuosa distinta de la fase orgánica. Es así que en el caso de la polimerización del cloruro de vinilo se emplea ventajosamente una

25

30

375675



cantidad de solución acuosa al menos igual al 0,1% en peso para una temperatura de polimerización de 60 grados centígrados y susceptible de alcanzar el 10%.

5 Para una buena realización del procedimiento de polimerización según la invención, y de sus variantes, puede introducirse en el medio reaccional, la mayoría de las veces por medio de la suspensión de la solución acuosa catalítica, un emulsificante que puede ser del tipo, agua en aceite.

10 Entre los emulsificantes susceptibles de ser utilizados, se pueden citar a título de ejemplo los emulsificantes:

- del tipo catiónico tales como:

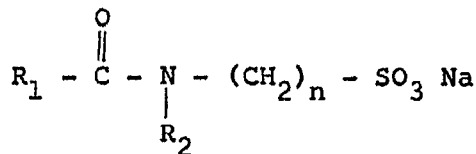
sales de amonio cuaternario de fórmula general;



siendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> radicales alifáticos o aromáticos, y X un halógeno.

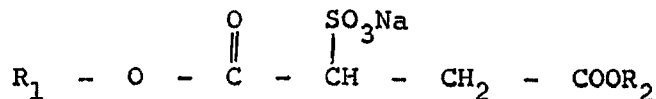
- del tipo aniónico tales como:

20 sales alcalinas de sulfonato, de fórmula general;



25 siendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, cadenas alifáticas que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono, y estando n comprendida entre 2 y 6.

- o del tipo sulfosucinato, tales como:



30 siendo R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, cadenas alifáticas que tienen entre 3 y 15 átomos de carbono.

375675



- del tipo no-iónico, tales como:

- polióxido de etileno injertado por el estireno o el acetato de vinilo.

5                   - polietoxiésteres de ácidos grasos de fórmula general:



siendo R una cadena alifática que tiene de 5 a 20 átomos de carbono y estando comprendida n entre 10 y 150, que pueden ser utilizados solos o mezclados.

10                   Para una buena puesta en práctica del procedimiento de polimerización y de sus variantes, según la invención, se realiza generalmente dicha polimerización en un medio reaccional en tampón, de tal manera que se tengan favorablemente valores de pH de 2 a 10 y de preferencia de 4 a 8,5. Entre  
15 los agentes tampón utilizados se pueden citar a título de ejemplo: las soluciones acuosas de sosa y de fosfato monopotásico, de bórax y de ácido clorhídrico, de sosa y de ftalato ácido de potasio.

20                   Según la presente invención, se pueden utilizar monómeros y comonómeros que presentan una cierta solubilidad en la fase acuosa finamente dispersada, antes definida.

Análogamente, según la invención, el polímero o copolímero formado debe ser insoluble en el medio monómero o comonómero de partida.

25                   De esta forma el procedimiento de polimerización según la invención se aplicará de manera particularmente satisfactoria a medios reaccionales a base de cloruro de vinilo tomados aisladamente, a base de cloruro de vinilo, y de al menos una olefina tal como el etileno, el propileno, el buteno-1,  
30 el buteno-2, el isobuteno, el metil, 4-penteno, 1; a base de



5 cloruro de vinilo y de acetato de vinilo; a base de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de al menos una olefina; a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, y otros, siempre que los copolímeros formados sean esencialmente insolubles en las composiciones comonomeras de partida.

A título de ejemplos no limitativos se realizará favorablemente según la invención la polimerización de las composiciones comonomeras siguientes:

10 - composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y al menos una olefina que contenga de 0,1 al 30% en peso de olefina y preferentemente de 0,1 al 10% de este comonomero.

15 - composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo que contengan de 0,1 al 30% en peso de acetato de vinilo y preferentemente de 0,1 a 15% en peso de este comonomero.

- composiciones comonomeras a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno que contengan de 0,1 al 30% en peso y de preferencia de 0,1 al 20% en peso, de cloruro de vinilideno.

20 Para una buena realización del procedimiento de polimerización y de sus variantes, objeto de la invención, pueden utilizarse sistemas catalíticos de los cuales al menos uno de los constituyentes es insoluble en la fase orgánica del medio reaccional debiendo ser solubles el o los citados constituyentes en la fase acuosa.

25 Entre los sistemas catalíticos susceptibles de ser utilizados se pueden citar a título de ejemplo: las persales o el agua oxigenada; las persales o el agua oxigenada asociadas a un reductor mineral u orgánico tal como las sales de metales de varias valencias, especialmente de hierro y de cobre,

30

375675



5 ronalita, bisulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, sulfina-  
tos, ácido ascórbico, osas y otras; sistemas catalíticos de  
los cuales uno de los constituyentes es soluble en el cloruro  
de vinilo y ligeramente soluble en agua, otro componente es  
soluble en agua e insoluble en el cloruro de vinilo; entre  
10 los cuales se pueden citar; los sistemas formados por oxidan-  
tes tales como los peróxidos, especialmente el peróxido de  
acetilciclohexanosulfonilo, los hidropéroxidos, tales como  
los de Ecumeno y de terciobutil o activados por reductores  
tales como las sales de metales de varias valencias, especial-  
mente de hierro o de cobre, y más especialmente por sales ta-  
les como los bisulfitos, metabisulfitos, tiosulfatos, sulfina-  
tos, o los reductores orgánicos tales como el ácido ascórbico,  
15 las osas y otros; los sistemas formados de componentes reduc-  
tores, solubles en el cloruro de vinilo y poco solubles en el  
agua, tales como la benzoina, los acetilacetatos, y compo-  
nentes oxidantes de activación solubles en el agua, tales como  
las persales o el agua oxigenada.

Las reacciones de polimerización según la invención:  
20 pueden realizarse con un amplio margen de temperaturas, general-  
mente comprendidas entre 0 y 90 grados centígrados y preferen-  
temente entre 50 y 70 grados centígrados. Sin embargo se puede  
también tratar de realizar operaciones de polimerización a  
muy baja temperatura, agregando previamente un antigel especial-  
mente cloruro cálcico, o un poli-alcohol, a la suspensión de  
25 la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalíti-  
co antes de ser dispersado.

La presente invención tiene igualmente por objeto la  
fabricación de polímeros y copolímeros esencialmente de tipo  
30 vinílico, insolubles en sus composiciones monómeras o comonó-

375675



5 meras que presentan además de una repartición granulométrica muy reducida cuyo diámetro medio puede estar comprendido entre 0,1 y 500 micras y con más precisión de 0,2 a 200 micras, una compacidad elevada cuando las partículas elementales se encuentran en estado individual lo que conduce a polímeros copolímeros de masa volumínica aparente de 0,55 a 0,90 g/cm<sup>3</sup>, o una porosidad elevada cuando las partículas elementales están reaglomeradas, lo que conduce a polímeros copolímeros de masa volumínica aparente de 0,25 a 0,65 g/cm<sup>3</sup>.

10 Se dan a continuación a título puramente ilustrativo varios ejemplos de realización del procedimiento de polimerización y de sus variantes que constituyen el objeto de la invención.

EJEMPLO 1.

15 Según este ejemplo se realiza primero una dispersión sumaria de la fase acuosa catalítica en el monómero, después se hace pasar ésta pre-dispersión a un homogeneizador, toda a temperatura ambiente, después se efectúa la operación de polimerización en una sola fase.

20 En un autoclave vertical de 500 litros, se carga una solución de 0,2 kg de dioctilsulfosucinato de sodio y de 0,2 kg. de persulfato de amonio en 10 litros de agua. Se cargan entonces 250 Kg de cloruro de vinilo y se realiza una dispersión sumaria de la fase acuosa en el monómero, a la temperatura ambiente, bajo el efecto de una agitación de tipo clásico realizada por medio de un agitador helicoidal que gira a 150 vueltas/minuto. Se hace a continuación pasar esta pre dispersión a través de un homogeneizador, conocido industrialmente con la denominación "Homogeneizador Manton Gaulin" bajo 25 una presión de 200 bars. La dispersión finamente dividida ob-

30

375675



tenida se recoge en un autoclave de una capacidad de 500 litros provisto de un agitador de tipo clásico que gira a 150 vueltas/minuto. La polimerización se realiza a una temperatura de 60 grados centígrados. La reacción dura 10 horas hasta el comienzo de la caída de presión. Después de la desgasificación, y enfriamiento, se recoge un polímero cuyo diámetro medio está comprendido entre 5 y 40 micras, con una preponderancia de partículas de 20 micras. El rendimiento de la polimerización es del 65%. Cuando se mezclan 60 partes en peso de este polímero con 40 partes de ftalato de dioctilo, se obtiene un plastisol cuya viscosidad a 25 grados centígrados medida luego con ayuda de un viscómetro conocido industrialmente con la denominación de "Viscómetro Drage", es de 12.000 centipoises.

EJEMPLO 2.

En un autoclave de tipo vertical, de 200 litros de capacidad, provisto de un agitador tipo turbina, conocido industrialmente con la denominación "Turbina Lightning" que gira a 700 vueltas/minuto, se cargan sucesivamente:

- 100 kg de cloruro de vinilo monómero,
- 2 kg de agua,
- 100 g de persulfato amónico.

La presión efectiva se lleva por calentamiento a 11,5 bars, y se mantiene bajo agitación durante 1 hora. El porcentaje de conversión obtenido es entonces del 8%. La suspensión es transferida entonces a un autoclave de tipo horizontal, de 500 litros de capacidad, provisto de un agitador de cuadro, previamente purgado del oxígeno que contenía por desgasificación de 10 kg. de cloruro de vinilo monómero, y que contiene ya 100 kg de cloruro de vinilo monómero. Se

375675



continúa la reacción de polimerización manteniendo la presión efectiva a 11,5 bars durante 5 horas. Se obtienen 180 kg de polímero pulverulento.

EJEMPLO 3.

5 Se opera como en el ejemplo 2, pero introduciendo en el prepolimerizador 30 g de un polióxido de etileno injertado por el poliestireno. La reacción se desarrolla de la misma forma.

10 El cuadro 1 expuesto a continuación reagrupa las propiedades de las resinas obtenidas en los ejemplos 2 y 3.

CUADRO 1

PROPIEDADES	Ejemplo 2	Ejemplo 3
15 Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,8	0,6
Indice de viscosidad AFNOR según norma NFT 51013	84	84
Diámetro medio en micras	210	100
20 Tiempo de salida del polvo en segundos *	17	24
Toma de plastificante en frío (ml)	3	6
Fish-eyes	nada	nada
Materias volátiles (%) **	1,4	0,8
25 Estabilidad térmica en minutos ***	30	30

\* La instalación utilizada para esta medida es la que se describe en la norma ASTM D 1895-65T.

El embudo utilizado está completamente lleno y se mide el tiempo necesario para el vaciado total del embudo.

30 \*\* Porcentaje de materias volátiles: se trata de la



375675



	Diámetro medio en micras <sup>3*</sup>	133
	Tiempo de salida del polvo en segundos	26
	Toma de plastificante en frío (ml)	13
	Materias volátiles (%)	0,38
5	Fish-eyes	nada
	Estabilidad térmica en minutos	55

<sup>3\*</sup>Estos granos están constituidos por partículas elementales compactas y esféricas reaglomeradas, de un diámetro de 10 micras.

EJEMPLO 5.

Se cargan en el prepolimerizador de 200 litros de capacidad, provisto de un agitador de tipo turbina que gira a 700 vueltas/minuto; 100 kg de cloruro de vinilo monómero; 2 kg de agua; 160 g de persulfato amónico; 80 g de metabisulfito de sodio. La presión efectiva se lleva por calentamiento a 8,3 bars y es mantenida en este valor durante 2 horas. El porcentaje de conversión alcanzado es entonces del 5 al 6 %. Se realiza entonces la transferencia al autoclave de polimerización previamente purgado y que contiene ya 100 kg de cloruro de vinilo monómero. La presión se mantiene durante 10 horas en 8,3 bars. Se recogen 170 kg de resina pulverulenta. Las propiedades de esta resina están expuestas a continuación en el cuadro 3.

25 CUADRO 3

PROPIEDADES	Producto Ejemplo 5
Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,74
Indice de viscosidad AFNOR según norma NFT 51013	127



20 ENE

Diámetro medio en micras	280
Tiempo de salida del polvo en segundos	17
Toma de plastificante en frío (ml)	3
Materias volátiles (%)	1,0

5

EJEMPLO 6.

Según este ejemplo se prepara un homopolímero de cloruro de vinilo de índice de viscosidad AFNOR 100 según la norma NFT 51013.

10

En un autoclave de 200 litros, vertical, provisto de un agitador del tipo "Turbina Lightning" girando a 700 vueltas/minuto, se cargan sucesivamente:

15

- 100 kg de cloruro de vinilo monómero
- 2 kg de agua
- 80 g de metabisulfito de sodio
- 160 g de persulfato de amonio
- 30g de polióxido de etileno injertado por el estireno.

20

La presión efectiva se lleva por calentamiento a 9,5 bars y se mantiene en este valor durante 1 hora 15 minutos.

El porcentaje de transformación alcanza entonces el 12,8 %.

La suspensión se transfiere a un autoclave de tipo horizontal fijo, de 500 litros de capacidad, provisto de un agitador de cuadro, previamente purgado y que contiene ya 100 kg de cloruro

25

de vinilo monómero. Se continúa la reacción de polimerización durante 9 horas bajo una presión efectiva de 9,5 bars. Se obtienen 184 kg de polvo seco. Se dan a continuación reagrupadas en el cuadro 4 las propiedades de la resina obtenida.

CUADRO 4

30



	PROPIEDADES	Producto Ejemplo 6
	Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,67
5	Indice de viscosidad AFNOT según norma NFT 51013	102
	Diámetro medio en micras	160
	Tiempo de salida del polvo en segundos	22
	Toma de plastificante en frío (ml)	8
	"Fish-eyes" (extrusión rígida)	nada
10	Materias volátiles (%)	0,6

EJEMPLO 7.

Según este ejemplo se prepara un homopolímero de cloro de vinilo de índice de viscosidad AFNOR próxima a 110.

15 El modo operatorio y el cargue son idénticos a los realizados en el ejemplo 6, pero la presión efectiva mantenida en los dos autoclaves es de 9 bars.

Al cabo de 9 horas 15 minutos de reacción, de los cuales 35 minutos son de prepolimerización, se recogen 160 kg de resina pulverulenta.

Las propiedades de esta resina están resumidas en el cuadro 5 siguiente:

CUADRO 5

	PROPIEDADES	Producto Ejemplo 7
25	Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,65
	Indice de viscosidad AFNOR según norma NFT 51013	114
30	Diámetro medio en micras	180

375675



Tiempo de salida del polvo en segundos	22
Toma de plastificante en frío (ml)	10
Materias volátiles (%)	0,7

5

EJEMPLO 8.

Se opera como en el ejemplo 7, pero en lugar de polio<sub>6</sub>xido de etileno injertado por el estireno, se introducen:

- 40 g de sal sódica de sulfosucinato de octanoilo
- 40 g de sal sódica de oleilmetiltaurido
- 10 - 140 ml de sosa normal
- 24 g de fosfato monopotásico (PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K)

Se obtienen después de 8 horas de polimerización, 182 Kg de polvo seco. Se dan a continuación en el cuadro 6 las propiedades de la resina obtenida.

15

CUADRO 6

PROPIEDADES	Producto Ejemplo 8
Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,40
20 Índice de viscosidad AFNOR según norma NPT 51013	110
Diámetro medio en micras <sup>*</sup>	110
Tiempo de salida del polvo en segundos	28
25 Toma de plastificante en frío (ml)	19
Estabilidad térmica en minutos	60
Materias volátiles (%)	0,20

<sup>\*</sup>Los granos están constituidos por partículas elementales compactas y esféricas reaglomeradas, de un diámetro

30

375675

20



aproximado de 10 micras.

EJEMPLO 9.

Según este ejemplo se prepara un copolímero a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo de índice de viscosidad AFNOR 75.

5

En el autoclave de 200 litros se cargan sucesivamente:

- 89,5 kg de cloruro de vinilo
- 10,5 kg de acetato de vinilo.
- 140 g de persulfato de amonio

10

- 2 kg de agua
- 30 g de peróxido de etileno injertado por el estireno.

La prepolimerización dura 1 hora 30 minutos bajo una presión efectiva de 11,5 bars y la polimerización realizada después de transferida al autoclave de 500 litros, previamente purgado y cargado con 100 kg de cloruro de vinilo monómero, se efectúa a la misma presión en 4 horas 45 minutos. Se recogen finalmente 164 kg de resina copolímera pulverulenta cuyas características están agrupadas en el cuadro 7 siguiente.

15

20

CUADRO 7

PROPIEDADES	Resina copolímera CV/AV del ejemplo 9
Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,72
Indice de viscosidad AFNOR según norma NFT 51013	75
Porcentaje de acetato de vinilo copolimerizado (%)	4,6
Diámetro medio en micras	180
Temperatura para tener un caudal al Grader de 20g/10 min (2 C)	170

25

30

375675 20



EJEMPLO 10.

Según este ejemplo se prepara un copolímero a base de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo que tienen un índice de viscosidad AFNOR próximo a 90.

5 Se opera según se ha descrito en el ejemplo 9, pero se agregan además 90 g de metabisulfito de sodio en el prepolimerizador. La presión efectiva de polimerización es de 9 bars. Se obtienen después de 50 minutos de prepolimerización y 10 horas de polimerización, 160 kg de resina copolímera  
10 cuyas características están agrupadas en el cuadro 8 siguiente

CUADRO 8

PROPIEDADES	Resina copolímera CV/AV del ejemplo 10.
15 Masa volumínica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,71
Indice de viscosidad AFNOR-norma NFT 51013	92
Porcentaje de acetato de vinilo copolimerizado (%)	4
20 Diámetro medio en micras	180
Temperatura para tener un caudal al Grader de 20g/10 min (°C)*	187

\*Se determina la temperatura necesaria para tener un  
25 caudal de 20 g/10 mm, en un aparato conocido industrialmente con la denominación "Grader". Este aparato está constituido por un cilindro de 10,45 mm de diámetro, en el interior del cual se desplaza un pistón de 10,4 mm. Con ayuda de este pistón se fuerza la resina calentada a través de una hilera de  
30 2,1 mm de diámetro, bajo una presión de 52 kg/cm<sup>2</sup>.

375675



EJEMPLO 11.

Se pone en práctica la instalación descrita anteriormente y representada en el esquema 1.

En un reactor vertical, de acero inoxidable, de 200  
5 litros de capacidad, se introducen por medio de un homogenei-  
zador y de un pulverizador 165 kg de cloruro de vinilo monómero  
(habiéndose efectuado la purga del aparato por desgasifica-  
ción de 15 kg de cloruro de vinilo monómero) y una solución  
acuosa que contiene 2,250 kg de agua desmineralizada, 30 g de  
10 dioctilsulfosucinato de sodio como emulsificante, y 90 g de  
persulfato de sodio (o de potasio), estando dicha solución  
tamponada a un valor de pH igual a 7, por adición de 160 g  
de sosa normal y de 27 g de fosfato monopotásico.

La velocidad de giro del agitador está regulada y  
15 mantenida a 50 vueltas/minuto. La temperatura del medio reac-  
cional se lleva rápidamente a 67 grados centígrados y se man-  
tienen en este valor lo que corresponde a una presión efectiva  
de 11,5 bars en el reactor. Esta primera fase discontinua dura  
2 horas 30 minutos para alcanzar un porcentaje de transforma-  
20 ción total del 65 al 70 %.

Después se introduce en continuo, por medio del homo-  
geneizador y del pulverizador, el cloruro de vinilo monómero  
con un caudal de 30 kg/h y la solución acuosa del emulsifican-  
te y del catalizador con un caudal de 0,511 kg/h, lo que corres-  
25 ponde a 1,5 % de agua, 0,02 % de emulsificante y 0,06 % de  
catalizador, en peso, con relación al cloruro de vinilo monóme-  
ro utilizado. Se mantiene por una parte un peso constante en  
el reactor, y por otra parte un porcentaje de transformación  
total próximo al 70 %.

30 El policloruro de vinilo fabricado se extrae en con-

375675



tinuo del reactor con un caudal, expresado en polímero seco, de 105 kg/h/m<sup>3</sup> y es recogido en un receptor anejo, donde el cloruro de vinilo monómero que no ha reaccionado se desgasifica en continuo.

5 Al vaciar el desgasificador, se recoge un polímero pulverulento cuyas principales características, después de 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

- Índice de viscosidad AFNOR según la norma NFT 51013 ..... 80
- 10 - Masa volumínica aparente ..... 0,65 g/cm<sup>3</sup>.
- Toma de plastificante en frío .... 8 ml.

Se dá a continuación en el cuadro 9 la distribución granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO 9

15

Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	95	95	95	94	90	77	62	19

20

EJEMPLO 12.

Este ejemplo es similar al ejemplo 11 pero al emulsificante utilizado, el dicotilo-sulfosucinato de sodio, se asocia otro emulsificante que es la sal sódica del oleilmetil-  
25 taurido.

Se introduce, pues en el reactor, una solución acuosa que contiene 2,250 kg de agua desmineralizada, 30 g de dioctilo-sulfosucinato de sodio, 30 g de sal sódica de oleil metiltaurido y 90 g de persulfato de sodio (o de potasio) estando dicha solución tamponada a un valor 7 de pH por adi-  
30



ción de 160 g de sosa normal y 27 g de fosfato monopotásico. Las condiciones de polimerización son idénticas a las descritas en el ejemplo 11 anterior.

5 El policloruro de vinilo fabricado se extrae en continuo del reactor, en el que el porcentaje de transformación total se aproxima siempre al 70 %, con un consumo, expresado en polímero seco, de 105 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en el receptor anejo, donde se desgasifica en continuo el cloruro de vinilo monómero que no haya reaccionado.

10 Se recoge un polímero pulverulento, cuyas características principales, tras 20 horas de marcha continua son las siguientes:

- Índice de viscosidad AFNOR según la norma NFT 51013 ..... próximo al 80
- 15 - Masa volumínica aparente ..... 0,38 g/cm<sup>3</sup>
- Toma de plastificante en frío .19 ml.

Se dá a continuación en el cuadro 10 la distribución granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO 10

20

Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	95	95	92	90	89	80	55	10

25

Si comparamos estas cifras con las del ejemplo 11, comprobamos que la masa volumínica aparente del polímero obtenido con la adición de emulsificantes es claramente inferior y la toma de plastificante en frío es mayor.

30

EJEMPLO 13.

375675

20 EN



Se dá a continuación un ejemplo de polimerización continua con arranque de la polimerización sobre una simiente de polímero previamente preparada por prepolimerización en otro aparato.

5                    En un prepolimerizador, de acero inoxidable, con capacidad útil para 200 litros, se introducen 165 kg de cloruro de vinilo monómero, efectuándose la purga del aparato por desgasificación de 15 kg de cloruro de vinilo monómero, siendo las cargas idénticas a las mencionadas en el ejemplo  
10 11. La velocidad de rotación del agitador, que es del tipo: turbina con paletas planas, se regula a 400 vueltas/minuto.

La temperatura del medio reaccional se lleva rápidamente a 67 grados centígrados y se mantiene en este valor, lo que corresponde a una presión efectiva de 11,5 bars. Después  
15 de 40 minutos de prepolimerización, siendo el porcentaje de transformación aproximadamente igual al 7 %, se efectúa la transferencia por gravedad al reactor vertical descrito en el ejemplo 11, reactor que ha sido previamente purgado por desgasificación de 15 kg de cloruro de vinilo monómero.

20                    La temperatura del medio reaccional se reajusta a 67 grados centígrados. Después de 2 horas de polimerización, cuando el porcentaje de transformación total está comprendido entre el 65 y el 75 %, comienza la polimerización continua en las mismas condiciones que para el ejemplo 11.

25                    El policloruro de vinilo fabricado se extrae en forma continua del reactor, en el que el porcentaje de transformación total se aproxima siempre al 70 %, en una cantidad, expresada en polímero seco, de 105 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en el receptor anejo, donde se desgasifica en continuo el cloruro  
30 de vinilo monómero que no haya reaccionado.

375675



Se recoge un polímero pulverulento, cuyas características principales, tras 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

- Índice de viscosidad AFNOR según la norma NFT 51013 ..... 80
- Masa volumínica aparente ..... 0,67 g/cm<sup>3</sup>
- Toma de plastificante en frío ... 5 ml.

Se dá en el cuadro 11 la distribución granulométrica de la resina obtenida.

10

CUADRO 11

15

Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	99	99	99	99	93	76	57	15

EJEMPLO 14.

20

Este ejemplo se realiza de forma idéntica al ejemplo 13, siendo el sistema de emulsificantes utilizados, el mismo que se describió en el ejemplo 12.

25

El policloruro de vinilo fabricado se extrae en forma continua del reactor, en el que el porcentaje de transformación total se aproxima siempre al 70 %, en una cantidad, expresada en polímero seco, de 105 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en el receptor anejo, donde se desgasifica en continuo el cloruro de vinilo monómero que no haya reaccionado.

Se recoge un polímero pulverulento, cuyas características principales, tras 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

30

- Índice de viscosidad AFNOR según

375675

375675



norma NFT 51013 ..... próximo al 80

- Masa volumínica aparente ..... 0,50 g/cm<sup>3</sup>

- Toma de plastificante en frío. 14 ml.

5 Se dá a continuación en el cuadro 12 la distribución granulométrica de la resina obtenida.

CUADRO 12

Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
% de finos	97	96	95	94	92	83	62	6

Comparando estas cifras con las que figuraban en el ejemplo 13, se comprueba;

15 - por una parte, que la masa volumínica aparente de este polímero es netamente inferior a la del producto obtenido según el ejemplo 13.

20 - por otra parte, que su granulometría es ligeramente más reducida. Se ve que solo el 6 % de las partículas tienen dimensiones inferiores a 100 micras y que la toma de plastificante en frío es de 14 ml frente a 5 ml para el producto que se obtiene con un solo emulsificante.

EJEMPLO 15.

25 Sé utiliza la instalación antes descrita, que está representada en el esquema 2.

30 En un reactor vertical (no representado en el esquema 2), de acero inoxidable, con capacidad útil, de 200 litros, se introducen 165 kg de cloruro de vinilo monómero (efectuándose la purga del aparato por desgasificación de 15 kg de cloruro de vinilo monómero) y una solución acuosa que contenga 2,250 kg de agua desmineralizada, 60 g de emulsificantes de los cuales 30 g son de dioctilsulfosucinato de sodio y los

375675



30 g restantes de sal sódica de oleilmetiltaurido, y 90 g de persulfato de amonio (o de potasio), dando a dicha solución un valor de pH igual a 7, por adición de 160 g de sosa normal y de 27 g de fosfato monopotásico.

5                   La velocidad de giro del agitador, que es del tipo turbina con paletas planas, se regula y mantiene en 400 vueltas/minuto. La temperatura del medio reaccional se lleva y mantiene a 67 grados centígrados lo que corresponde a una presión efectiva de 11,5 bars. Esta primera fase discontinua  
10 dura 40 minutos para alcanzar un porcentaje de transformación del 7 al 9 %.

                  Se efectúa entonces la transferencia por gravedad al polimerizador vertical, que tiene una capacidad útil de 200 litros, previamente purgado por desgasificación de 15 kg  
15 de cloruro de vinilo monómero.

                  La velocidad de giro del agitador en el polimerizador se regula a 40 vueltas/minuto, llevándose rápidamente la temperatura del medio reaccional a 65 grados centígrados y manteniéndose en este valor, lo que corresponde a una presión  
20 efectiva de 11,3 bars. Esta fase es igualmente discontinua y dura 2 horas para alcanzar un porcentaje de transformación del 65 al 75 %.

                  Una hora 15 minutos después del comienzo de la polimerización en el polimerizador, se introducen en el prepolimerizador, que tiene una capacidad util de 25 litros, 16,5 kg  
25 de cloruro de vinilo monómero (efectuándose la purga del aparato por desgasificación de 1,5 kg de cloruro de vinilo monómero), y la solución acuosa, a la que se da un valor de pH 7 por adición de 16 g de sosa normal y 2,7 g de fosfato monopótasio,  
30 sico, que contiene 225 g de agua desmineralizada, 3 g de

375675



diocilsulfosucinato de sodio, 3 g de sal sódica de oleilmetil taurido, y 9 g de persulfato de amonio (o de potasio).

5 La velocidad de giro del agitador del prepolimerizador se regula y mantiene en 700 vueltas/minutos. La temperatura del medio reaccional se lleva y mantiene a 70 grados centígrados, lo que corresponde a una presión efectiva de 11,8 bars. Esta fase todavía discontinua dura 30 minutos para alcanzar un porcentaje de transformación próximo al 7 %.

10 Se introducen entonces en forma continua, simultánea, mente, por una parte en el prepolimerizador, el cloruro de vinilo monómero con un consumo de 30 kg/h y la solución acuosa de los emulsificantes y del catalizador con un consumo de 0,517 kg/h, lo que corresponde a un 1,5 % de agua, un 0,04 % de emulsificantes y un 0,06 por ciento de catalizador, en peso con relación al cloruro de vinilo monómero utilizado y por 15 otra parte en el polimerizador, la mezcla polímero/monómero que procede del prepolimerizador con un consumo de 30,517 kg/h. Se mantiene por una parte un peso constante en el prepolimerizador y en el polimerizador, y por otra parte respecti- 20 vamente unos porcentajes de transformación de 6 % y 65 a 70 %.

El policloruro de vinilo fabricado se extrae de forma continua del polimerizador con un caudal, expresado en polímero seco, de 95 a 105 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en un receptor anejo, en donde se desgasifica en continuo el cloruro de vinilo que 25 no haya reaccionado.

Se recoge un polímero pulverulento cuyas características principales, después de 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

- Índice de viscosidad AFNOR según
- 30 norma NFT 51013 ..... 80 a 85

375675



- Masa volumínica aparente ..... 0,55 g/cm<sup>3</sup>
- Toma de plastificante en frío ..... 11 ml.

Se da a continuación, en el cuadro 13. La distribución granulométrica de la resina obtenida:

5

CUADRO 13

	Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
10	% de finos	98	95	95	93	91	85	60	20

EJEMPLO 16.

Este ejemplo es semejante al ejemplo 15 y utiliza la misma instalación, pero se emplea un solo emulsificante, el dioctilsulfosucinato de sodio, en la proporción de 0,02 % en peso con relación al cloruro de vinilo monómero utilizado.

Las condiciones de prepolimerización y de polimerización (cargas, agitación, temperaturas) son las mismas que se describieron en el ejemplo 15. En el curso de la fase continua el consumo de cloruro de vinilo monómero es de 30 kg/h y el de la disolución acuosa del emulsificante y del catalizador, del 0,511 kg/h, lo que corresponde a un 1,5 % de agua, un 0,02 % de emulsificante y un 0,06 % de catalizador, en peso con relación al cloruro de vinilo monómero utilizado.

El policloruro de vinilo fabricado se extrae de forma continua del polimerizador, en el que el porcentaje de transformación total es siempre próximo al 70 %, en una cantidad, expresada en polímero seco, de 105 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en el receptor anejo, donde se procede a la desgaseificación en continuo del cloruro de vinilo monómero que no

30

375675



ha reaccionado.

Se recoge un polímero pulverulento cuyas características principales, tras 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

- 5                   - Índice de viscosidad AFNOR según norma NFT 51013 ..... 80 a 85
- Masa volumínica aparente ..... 0,68 g/cm<sup>3</sup>
- Toma de plastificante en frío .... 5 ml.

10                   Se dá a continuación, en el cuadro 14, la distribución granilométrica de la resina obtenida.

CUADRO 14

15	Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	98	97	96	94	92	80	40	0

Si se comparan estas cifras con las que figuran en el ejemplo 15, se comprueba:

- 20                   - por una parte, que la masa volumínica aparente de este polímero es netamente superior a la del producto obtenido según el ejemplo 15.
- por otra parte, que su granulometría es más reducida y que el diámetro medio de los granos es superior al del
- 25                   producto obtenido según el ejemplo 15. Se ve que un 80 % de las partículas tienen dimensiones comprendidas entre 100 y 200 micras.

EJEMPLO 17.

30                   Se utiliza la misma instalación que se empleó en los ejemplos 15 y 16.



En el reactor vertical que no aparece representado en el es-  
quema 2), de acero inoxidable, con una capacidad útil de 200 litros,  
se introducen 140 kg de cloruro de vinilo monómero (efectuándose la  
purga del aparato por desgasificación de 15 kg de cloruro de vinilo  
5 monómero) y una solución acuosa que contiene 1,875 kg de agua des-  
mineralizada, 50 g de emulsificantes de los que 25 g son de diocetil  
sulfosucinato de sodio y 25 g de sal sódica de oleilmetiltaurido,  
y 75 g de persulfato de amonio (o de potasio), dándose a dicha solución  
un valor de pH igual a 7 por adición de 133 g de sosa normal y  
10 22 g de fosfato monopotásico.

La velocidad de giro del agitador se regula y mantiene en 400  
vueltas/minuto. La temperatura del medio reaccional se lleva rápida-  
mente a 60 grados centígrados y se mantiene en este valor, lo que co-  
rresponde a una presión efectiva de 9 bars. Esta primera fase discon-  
15 tinua dura una hora para alcanzar un porcentaje de transformación  
del 4 al 6 %.

Se efectúa entonces la transferencia al polimerizador vertical,  
que tiene una capacidad útil de 200 l., previamente purgado por desgasi-  
ficación de 15 kg. de cloruro de vinilo monómero.

20 La velocidad de giro del agitador en el polimerizador se regula a 40 vueltas/  
minuto, llevándose a 60 grados centígrados y manteniéndose en este valor la  
temperatura del medio reaccional, lo que corresponde a una presión efec-  
tiva de 9 bars. Esta fase es igualmente discontinua y dura 6 horas  
para alcanzar un porcentaje de transformación del 65 al 75 %.

25 4 horas después del comienzo de la polimerización en el polimerizador  
se introducen en el prepolimerizador, que tiene una capacidad útil  
de 25 l., 16,5 kg de cloruro de vinilo monómero (efectuándose la pur-  
ga del aparato por desgasificación de 1,5 kg de cloruro de vinilo) mo-  
nómero) y la solución acuosa, a la que se dá un valor de pH igual a 7 por adi-  
30 ción de 16 g de sosa normal y de 2,7 g de fosfato monopotásico

375675



que contiene 225 g de agua desmineralizada, 3 g de dioctilsulfosucinato de sodio, 3 g de sal sódica de oleilmetiltaurido, y 9 g de persulfato de amonio (o de potasio).

5 La velocidad de giro del agitador del prepolimerizador se regula y mantiene en 700 vueltas/minuto. La temperatura del medio reaccional se lleva y conserva en 60 grados centígrados, lo que corresponde a una presión efectiva de 9 bars. Esta fase todavía discontinua dura 1 hora para alcanzar un porcentaje de transformación del 4 al 6 %.

10 Se da comienzo entonces a la fase continua. El consumo de cloruro de vinilo monómero es de 15 kg/h y el de la disolución acuosa de los emulsificantes y del catalizador de 0,258 kg/h, lo que corresponde a un 1,5 % de agua, un 0,04 % de emulsificantes y un 0,06 % de catalizador en peso con relación al  
15 cloruro de vinilo monómero utilizado.

El policloruro de vinilo fabricado se extrae de forma continua del polimerizador, en el que el porcentaje de transformación total es siempre próximo al 65 %, en una cantidad expresada en polímero seco, de 50 kg/h/m<sup>3</sup> y se recoge en el  
20 receptor anejo, en el que se procede a la desgasificación en continuo del cloruro de vinilo monómero que no ha reaccionado.

Se recoge un polímero pulverulento cuyas características principales, después de 20 horas de marcha continua, son las siguientes:

- 25 - Índice de viscosidad AFNOR según la norma NFT 51013 ..... 105 a 110
- Masa volumínica aparente ..... 0,38 a 0,44 g/cm<sup>3</sup>
- Toma de plastificante en frio .... 15 a 20 ml.

30 Se da a continuación, en el cuadro 15, la distribución granulométrica de la resina obtenida:



CUADRO 15

5	Distancia entre mallas expresada en micras	630	500	400	315	250	200	160	100
	% de finos	97	97	96	94	91	86	40	2

N O T A

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

10 1a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", caracterizado porque se dispersa de una forma finamente dividida y en pequeñas cantidades una suspensión de una solución acuosa de al menos una parte de un sistema catalítico en una

15 composición monómero o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo y se realiza la polimerización de dicha composición.

20 2a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado porque se realiza en primer lugar, tras la preparación de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico, una dispersión finamente dividida de ésta en la composición monó-

25 mera o comonómera a base de cloruro de vinilo, sometiendo después la composición reaccional así preparada a una condiciones de polimerización en una sola fase realizada a velocidad de agitación moderada.

30 3a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras",



según reivindicación 1ª, caracterizado porque se realizan en una primera fase conjuntamente las operaciones de dispersión de forma finamente dividida de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo y el comienzo de la polimerización de ésta bajo agitación a velocidad elevada, hasta un porcentaje de conversión comprendido generalmente entre el 3 y el 25 por ciento, después se somete al medio reaccional en el transcurso de una segunda fase a una polimerización bajo agitación lenta, pero que es sin embargo suficiente para evitar la reaglomeración de los granos en curso de evolución.

4ª.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1ª, caracterizado porque se realizan en una primera etapa, en un aparato llamado prepolimerizador, conjuntamente las operaciones de dispersión de forma finamente dividida de la suspensión de la solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico en la composición monómera o comonómera a base de cloruro de vinilo y de prepolimerización del medio reaccional así constituido, bajo agitación a turbulencia elevada, hasta un porcentaje de conversión comprendido generalmente entre el 1 y el 30 por ciento y preferentemente entre el 3 y el 15 por ciento, después se somete en una segunda etapa, después de transferirlo a un polimerizador, al prepolimerizado a una polimerización final bajo agitación lenta, pero que es sin embargo suficiente para evitar la reaglomeración de los granos en curso de evolución.

5ª.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros



5 insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras";  
según reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa una  
operación preliminar de dispersión de una forma finamente  
dividida y en pequeñas cantidades, de una suspensión de una  
solución acuosa de al menos una parte del sistema catalítico  
10 en una composición monómera o comonómera de tipo vinílico,  
esencialmente a base de cloruro de vinilo, después se reali-  
za la disolución de la parte complementaria del sistema cata-  
lítico en una composición monómera o comonómera de tipo vi-  
nílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo conjunta-  
mente con una operación de polimerización en una o dos fa-  
ses, o con una operación de prepolimerización seguida de una  
polimerización final.

15 6a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros  
insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras";  
según reivindicación 1ª, caracterizado porque en caso de que  
se utilice un sistema catalítico compuesto de varios consti-  
tuyentes solubles en agua, se introducen separadamente las  
soluciones acuosas de dichos constituyentes en la mezcla reac-  
20 cional, en diversas fases del proceso de polimerización.

7a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros  
insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras";  
según reivindicación 1ª, caracterizado porque se realiza, en  
forma esencialmente continua, la dispersión de una forma fina  
25 mente dividida y en pequeñas cantidades de una suspensión de  
una solución acuosa de al menos una parte de un sistema cata-  
lítico en toda o parte de una composición monómera o comonó-  
mera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vi-  
nilo, después se realiza en continuo la polimerización de di-  
30 cha composición en contacto con una cantidad determinada de

375675



composición monómera y una cantidad de polímero o copolímero, habiendo sido preparado previamente este último por el mismo procedimiento, manteniéndose el medio reaccional bajo agitación moderada en el reactor de polimerización, a la vez que se asegura de forma esencialmente continua la extracción de los polímeros o copolímeros formados así como su desgasificación, para separarlos de la composición monómera que no haya reaccionado.

5

8a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 7a, caracterizado porque se mantiene en el reactor de polimerización la relación en peso polímero a monómero en valores comprendidos entre 0,3 y 9, y preferentemente entre 1 y 4, añadiendo eventualmente una composición monómera complementaria exenta de cualquier catalizador.

10

15

9a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado porque se realizan de forma esencialmente continua, en un aparato llamada prepolimerizador, conjuntamente las operaciones de dispersión de una forma finamente dividida y en pequeñas cantidades de una suspensión de una solución acuosa de al menos una parte de un sistema catalítico en toda o parte de una composición monómera o comonómera de tipo vinílico, esencialmente a base de cloruro de vinilo y de prepolimerización del medio reaccional así constituido bajo agitación a turbulencia elevada, hasta un porcentaje de transformación comprendido generalmente entre el 1 y el 20 por ciento y preferentemente entre el 2 y el 10 por ciento, después se realiza en continuo después de la transferencia a un polimerizador, la polimerización del prepolime-

20

25

30

375675



- 5      rizado, en contacto con una cantidad determinada de composi-  
ción monómera y una cantidad de polímero o copolímero, habien-  
do sido preparado este último anteriormente por el mismo pro-  
cedimiento, manteniéndose el medio reaccional bajo agitación  
lenta pero sin embargo suficiente para evitar la reaglomeración  
de los granos en curso de evolución, a la vez que se asegura  
de forma esencialmente continua la extracción de los polímeros  
o copolímeros formados, así como su desgasificación para se-  
pararlos de la composición monómera que no haya reaccionado.
- 10     10a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros  
insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras",  
según reivindicación 9a, caracterizado porque se mantiene en el  
polimerizador la relación en peso polímero a monómero en valo-  
res comprendidos entre 0,3 y 9, y preferentemente entre 1 y 4,  
añadiendo eventualmente una composición monómera complementa-  
ria exenta de cualquier catalizador.
- 15
- 11a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros  
insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras",  
según reivindicación 1a, caracterizado porque el comienzo de  
la operación de polimerización se realiza en presencia de una  
cantidad suficiente de una solución acuosa catalítica en forma  
finamente dividida, de tal manera que haya una fase acuosa dis-  
tinta de la fase orgánica.
- 20
- 12a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros  
insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras",  
según reivindicación 11a, caracterizado porque se emplea una  
cantidad de solución acuosa al menos i-gual al 0,1 por ciento  
en peso para una temperatura de polimerización de 60 grados  
centígrados, y susceptible de alcanzar el 10 por ciento.
- 25
- 30     13a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros"

375675



insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1ª, caracterizado porque se introduce en el medio reaccional; especialmente por intermedio de la suspensión de la solución acuosa catalítica, al menos un emul-  
5 sificante elegido en el grupo formado por los emulsificantes del tipo catiónico, tales como las sales de amonio cuaternario; de tipo aniónico como las sales alcalinas de sulfonato o del tipo sulfosucinato, de tipo no-iónico tales como el polióxido de etileno injertado por el estireno ó el acetato de vinilo,  
10 los polietoxiésteres de ácidos grasos.

14a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1ª, caracterizado porque la polimerización se realiza en un medio tamponado, de tal forma que se tengan  
15 favorablemente valores de pH de 2 a 10 y preferentemente de 4 a 8,5.

15a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean compo-  
20 siciones monómeras o comonómeras a base de cloruro de vinilo, composiciones a base de cloruro de vinilo tomadas aisladamente; composiciones a base de cloruro de vinilo y de al menos una olefina tal como el etileno, el propileno, el buten-1, el bute-  
no-2, el isobuteno, el metil,4-penteno,1; composiciones a ba-  
25 se de cloruro de vinilo y acetato de vinilo; composiciones a base de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de al menos una olefina; composiciones a base de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno y otras, con tal que los copolímeros  
30 formados sean esencialmente insolubles en las composiciones de partida.

375675



- 16a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras" según reivindicación 1a, caracterizado porque se emplea un sistema catalítico, uno al menos de cuyos constituyentes es insoluble en la fase orgánica del medio reaccional, siendo dicho constituyente soluble en la fase acuosa.
- 5
- 17a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado porque se emplean sistemas catalíticos elegidos en el grupo formado por las persales o el agua oxigenada, las persales o el agua oxigenada asociados a un reductor mineral u orgánico; los sistemas catalíticos uno de cuyos componentes es soluble en el cloruro de vinilo y ligeramente soluble en agua, siendo el otro componente soluble en agua e insoluble en el cloruro de vinilo;
- 10
- 15
- 18a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado porque se realiza la polimerización a temperaturas generalmente comprendidas entre 0 y 90 grados centígrados y preferentemente entre 50 y 70 grados centígrados, así como a temperaturas inferiores a 0 grados centígrados, con adición de un antigel.
- 20
- 25
- 19a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1a, caracterizado porque dichos polímeros y copolímeros tienen sus partículas elementales en estado individual presentando una distribución granulométrica muy
- 30

375600 20 ENE 1970



reducida, cuyo diámetro medio puede estar comprendido entre 0,1 y 500 micras y con más precisión entre 0,2 y 200 micras, así como una compacidad elevada, teniendo dichos polímeros y copolímeros una masa volumínica aparente de 0,55 a 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

5

20a.- "Procedimiento de fabricación de polímeros y copolímeros"

insolubles en sus composiciones monómeras o comonómeras", según reivindicación 1ª, caracterizado porque sus partículas, en estado de reaglomerado, presentan una distribución granulométricas muy reducida, cuyo diámetro medio puede estar comprendido entre 0,1 y 500 micras y con más exactitud entre 0,2 y 200 micras, así como una porosidad elevada, teniendo dichos polímeros y copolímeros una masa volumínica aparente de 0,25 a 0,65 g/cm<sup>3</sup>.

10

15

21a.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROE

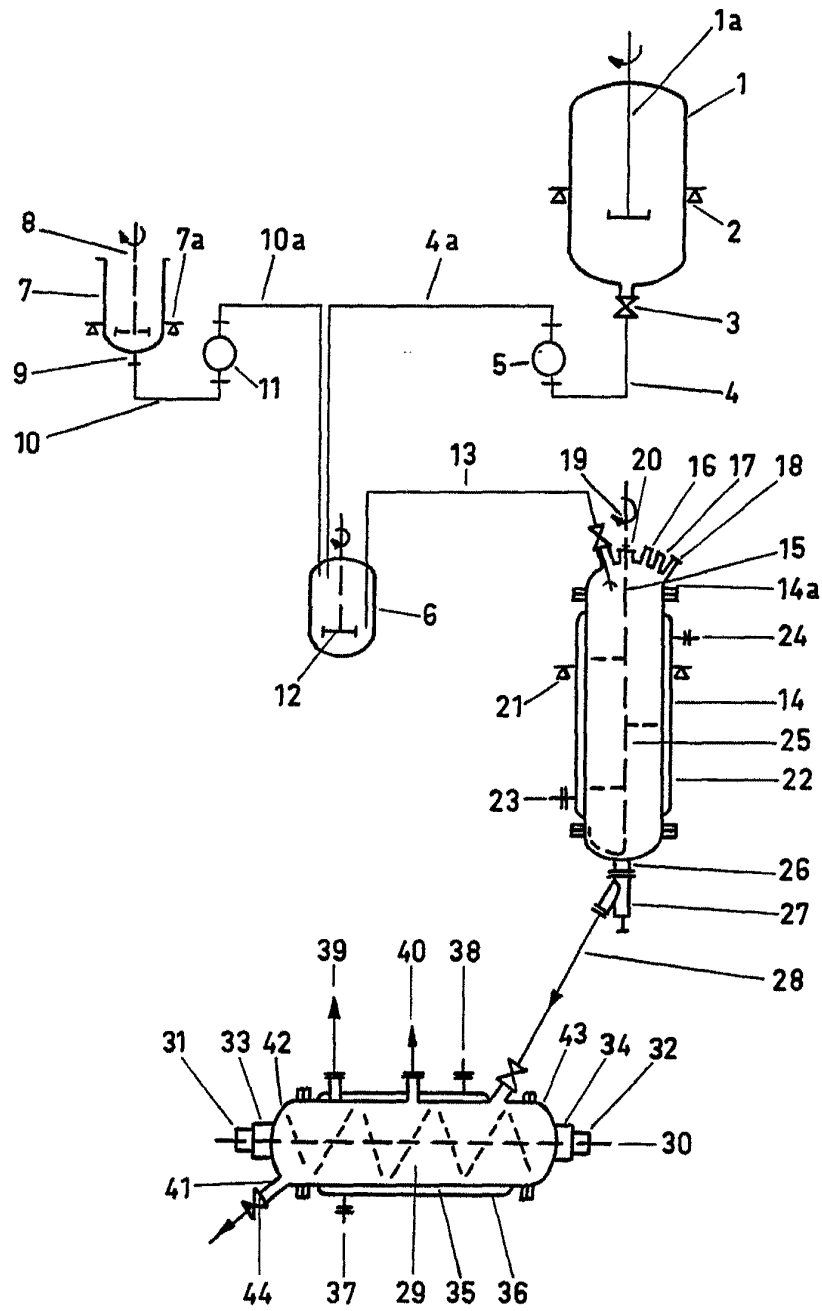
INSOLUBLES EN SUS COMPOSICIONES MONOMERAS O COMONOMERAS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que consta de 48 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 20 ENE. 1970  
PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

573375

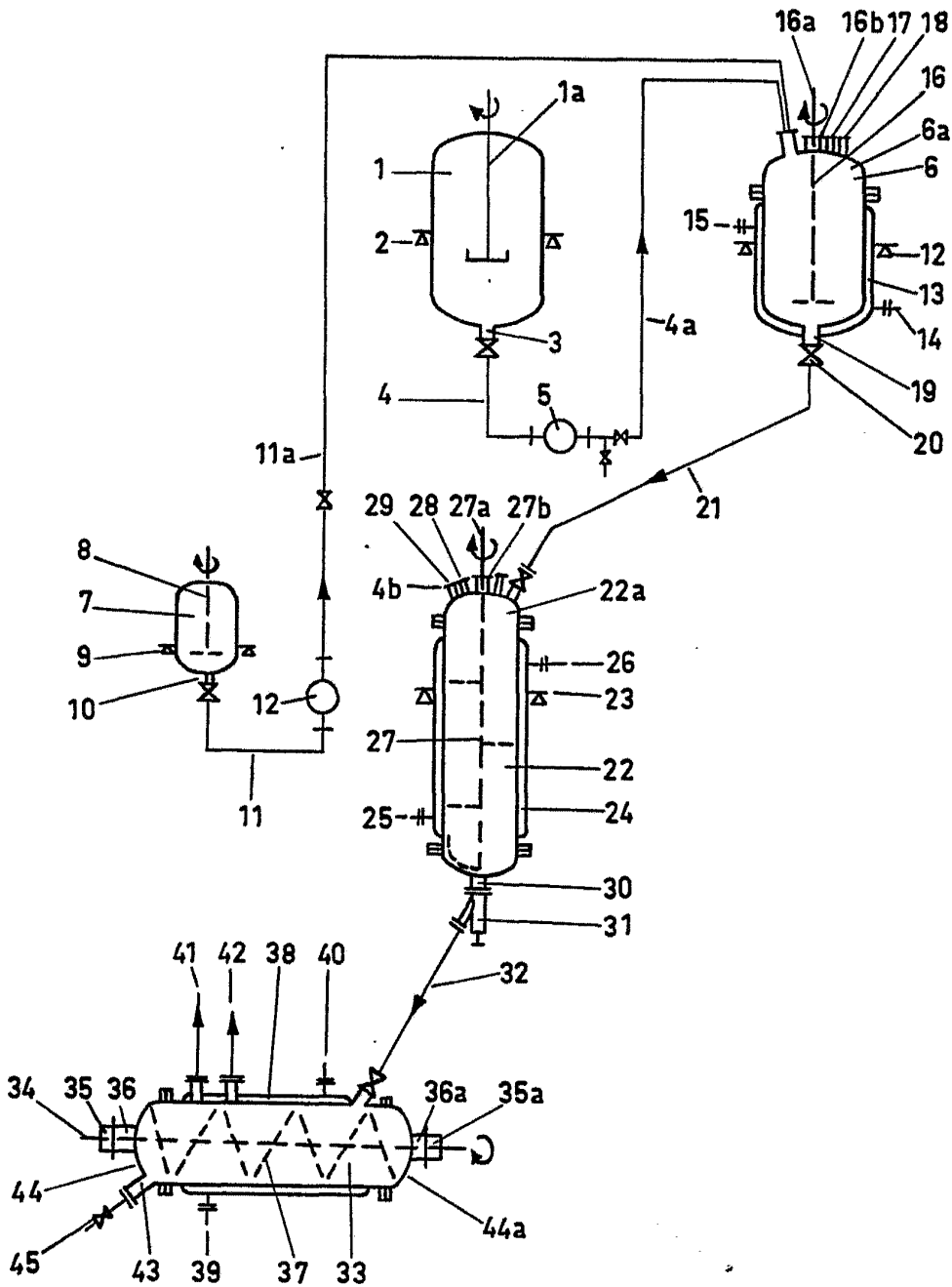
Fig.1.



Escala variable

20 ENE 1970  
PRODUITS CHIMIQUES  
PECHINEY - SAINT - GOBAIN

Fig.2.



Escala variable

20 ENE. 1970  
 PRODUITS CHIMIQUES  
 PECHINEY - SAINT - GOBAIN

*Enguefauchet*