

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(1) N.º DE LA MEMORIA 446382	(10) A1
	(2) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
75.09798	28 de marzo de 1975	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO DE DESGASIFICACION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS PREPARADOS POR POLIMERIZACION EN MASA DE COMPOSICIONES MONOMERAS.
--

(71) SOLICITANTE (S) RHONE-POULENC INDUSTRIES
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 22, Avenue Montaigne, 75-PARIS (8 éme), Francia.

(72) INVENTOR (ES) Jean-Bernard POMPON, Ing. e Salomon SOUSSAN, Ing.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

La presente invención se refiere a un procedimiento de desgasificación de los polímeros y copolímeros preparados por polimerización en masa de una composición monómera a base de cloruro de vinilo.

5 La presencia de cloruro de vinilo monómero residual en los polímeros y los copolímeros a base de cloruro de vinilo, origina inconvenientes entre los cuales puede citarse: el riesgo de producción de mezclas detonantes con el aire ambiente, el riesgo de contaminación del aire en los talleres donde
10 estos polímeros y copolímeros se manipulan y el riesgo de la presencia de microburbujas en los objetos terminados preparados a partir de estos polímeros o copolímeros. Por ello, se trata de reducir lo más posible su grado de cloruro de vinilo monómero residual.

15 Durante la preparación en masa de los polímeros y de los copolímeros a base de cloruro de vinilo se obtiene, cuando el grado de transformación previsto de la composición monómera se alcanza, un polimerizado al cual se hace pasar por un tratamiento de desgasificación destinado a separar de
20 los polímeros o de los copolímeros la composición monómero que no ha reaccionado.

25 Este tratamiento de desgasificación se realiza bajo agitación. La composición monómera a eliminar de la presión de polimerización, se somete a una presión comprendida generalmente entre 50 y 180 mm de mercurio, se conduce o mantiene la polimerización a una temperatura igual, por lo menos, a 70°C e inferior a la temperatura del comienzo de degradación del polímero o del copolímero y se mantienen estas
30 condiciones de presión y de temperatura hasta el final de la desgasificación.

La duración de la desgasificación varía generalmente de 60 a 120 minutos. Evidentemente, es tanto más elevada cuando el volumen de desgasificación de la composición monómera es más pequeño. El volumen de desgasificación se regula de modo que se conduzca a la composición monómera a eliminar de la presión de polimerización a una presión de unos 4 bares en 20 a 60 minutos. Por debajo de este valor aproximado de la presión, la producción de desgasificación de la composición monómera es tanto más elevada, siendo iguales por lo demás las otras cosas, cuando la temperatura de polimerizado es más elevada. En la práctica se calienta el polimerizado desde el comienzo de la desgasificación de modo que pueda ser llevado, en su caso, a la temperatura que se haya previsto o a mantenerle en ella.

Después del final de la desgasificación, se llevan los polímeros o los copolímeros a la presión atmosférica mediante nitrógeno, antes de ponerlos al aire libre a lo que sigue generalmente una operación de tamizado destinada a eliminar las partículas gruesas.

Los polímeros y los copolímeros obtenidos contienen, por lo menos, 80 ppm y, generalmente, de 100 a 500 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

En la solicitud de patente francesa nº de registro nacional 75.06291 a nombre de la solicitante, se ha propuesto un procedimiento de desgasificación de los polímeros y de los copolímeros preparados por polimerización en masa de una composición monómera a base de cloruro de vinilo que permite obtener productos que presentan un grado de cloruro de vinilo monómero residual inferior a 50 ppm y, generalmente, inferior a 20 ppm que puede descender hasta 1 ppm. Este procedimiento

consiste, mientras se mantiene el polimerizado bajo agitación, en hacer que la composición monómera elimine de la presión de polimerización a una presión inferior a 120 mm de mercurio, en llevar o en mantener al polimerizado en una temperatura de, por lo menos igual a 70°C e inferior a la temperatura del comienzo de degradación del polímero o del copolímero y a mantener estas condiciones de presión y de temperatura sensiblemente hasta la detención de la desgasificación, regulándose la producción de desgasificación de la composición monómera de forma que el tiempo invertido en llevar a la composición monómera a eliminar de la presión de polimerización a la presión de 4 bares, sea inferior a 10 minutos.

Después de la detención de la desgasificación, se someten los polímeros o los copolímeros a la presión atmosférica por medio de un gas inerte tal como el nitrógeno, antes de ponerlos al aire libre, acto que es seguido generalmente por una operación de tamizado destinada a eliminar las partículas gruesas.

La solicitante ha encontrado ahora que los polímeros o los copolímeros desgasificados según los procedimientos mencionados antes, presentan después de la detención de la desgasificación, pero antes de su puesta al aire libre, un grado de cloruro de vinilo monómero residual superior siempre a 300 ppm. Según estos procedimientos, es, pues, después de poner al aire libre estos polímeros o copolímeros y, sobre todo, durante operaciones de transporte y de tamizado, cuando se produce la baja del grado de cloruro de vinilo monómero residual hasta valores inferior a 300 ppm, incluso hasta 50 ppm y pudiendo bajar hasta 1 ppm, baja que arriesga provocar una contaminación del aire ambiente.

Los polímeros y copolímeros desgasificados según el procedimiento de la invención presentan, antes de ponerlos al aire libre, un grado de cloruro de vinilo monómero residual inferior a 50 ppm y, generalmente, inferior a 20 ppm, que puede descender hasta 1 ppm.

El procedimiento, objeto de la invención, de desgasificación de los polímeros y de los copolímeros preparados por polimerización en masa de una composición monómera a base de cloruro de vinilo, consiste, mientras el polimerizado se mantiene bajo agitación, en llevar la composición monómera a eliminar de la presión de polimerización a una presión inferior a 120 mm de mercurio, a llevar o a mantener el polimerizado a una temperatura igual, por lo menos, a 70°C e inferior a la temperatura de comienzo de degradación del polímero o del copolímero y a mantener estas condiciones de presión y de temperatura sensiblemente hasta la detención de la desgasificación, el polimerizado se pone en contacto con una cantidad de agua que represente de 0,01 a 0,8 %, con preferencia de 0,05 a 0,5 % de su peso, después de que el grado de cloruro de vinilo monómero residual del polímero o del copolímero ha descendido por debajo de 2000 ppm.

Efectivamente, la solicitante ha encontrado de forma sorprendente que una pequeña cantidad de agua puesta en contacto con el polimerizado en las condiciones del procedimiento de la invención, mejoraba la eficacia de la desgasificación. La adición de agua al polimerizado puede realizarse en una o varias veces.

Según una variante de puesta en práctica del procedimiento de la invención, durante la desgasificación se pone en contacto el polimerizado con un gas inerte como el nitró-

geno, después de que la composición monómera a eliminar ha sido puesta a una presión inferior a 120 mm de mercurio. La adición de gas inerte al polimerizado puede realizarse en una o varias veces.

5 Para reducir el tiempo de desgasificación, es evidentemente ventajoso calentar el polimerizado a partir del comienzo de la desgasificación. La duración del desgasificado queda generalmente comprendida entonces entre 60 y 120 minutos. Después de la detención de la desgasificación, se conducen los polímeros o los copolímeros a la presión atmosférica por medio de un gas inerte, tal como el nitrógeno, antes de situarlos al aire libre.

15 Se dan seguidamente varios ejemplos de preparación en masa de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo y de puesta en práctica del procedimiento de desgasificación objeto de la invención. El índice de viscosidad AFNOR de los polímeros y de los copolímeros se determina según la norma NFT 51 013.

Ejemplo 1

20 Este ejemplo, se da a título comparativo.

 En un prepolimerizador de 3,5 m³ de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador de turbina, se introducen 2200 kilos de cloruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 200 kilos de cloruro de vinilo. También se introducen 41,7 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 3 g de oxígeno activo y 189 g de peroxidicarbonato de etilo, correspondiente a 17 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 190 tr./mn.

30 La temperatura del medio reaccional en el prepoli-

merizador se sitúa y se mantiene a 69°C, lo que corresponde a una presión relativa de 11,5 bares en el prepolimerizador.

5 Después de 25 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo a 12 %, el prepolimerizado se transfiere a un polimerizador vertical de 8 m³ de capacidad, de acero inoxidable, provisto de doble cubierta, previamente purgado por desgasificación de 200 kg de cloruro de vinilo, que contiene 2.000 kg de cloruro de vinilo, 133,5 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 12 g de oxígeno activo y 1.368 g de peróxido de laurilo correspondiente a 55 g de oxígeno activo. El polimerizador está provisto de un agitador de lazo helicoidal. La velocidad de agitación se regula a 30 tr/mn. La temperatura del medio reaccional se sitúa rápidamente y se mantiene a 69°C lo que corresponde a una presión relativa de 11,5 bares en el polimerizador.

15 Después de 3,5 horas de polimerización a 69°C, se eleva a 75°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador, y se procede a la desgasificación del polímero recuperando el monómero en un depósito reserva al efecto que contiene el monómero bajo una presión absoluta de 4 bares.

20 El monómero a eliminar se somete previamente a la presión absoluta de 4 bares por desgasificación directa en 50 minutos, luego, con ayuda de un compresor, se le sitúa a la presión de 110 mm de mercurio y se le mantiene a dicha presión hasta la detención de la desgasificación.

25 La temperatura del polimerizado, que se eleva a 75°C cinco minutos después de poner en circulación el agua a 75°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene

30

a 75°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación es de 120 minutos.

5 Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el cloruro de polivinilo presente en el polimerizador, contiene 350 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

10 Se recogen 2760 kg de cloruro de polivinilo de índice de viscosidad AFNOR 78. La parte del polímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 97 % en peso, posee una masa granulométrica cuyo diámetro medio es de 110 micras.

Ejemplo 2

Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 1.

15 Después de 3,5 horas de polimerización a 69°C, se eleva a 75°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador, y se procede a la desgasificación del polímero recuperando el monómero en el depósito reservado al efecto que contiene el monómero bajo una presión absoluta de 4 bares.

20 El monómero a eliminar se somete previamente a la presión absoluta de 4 bares, por desgasificación directa en 50 minutos, luego, con ayuda del compresor utilizado en el ejemplo 1, se lleva la presión a 110 mm de mercurio.

25 Cuando el grado de cloruro de vinilo monómero residual del polímero presente en el polimerizador se hace inferior a 2000 ppm, lo que se produce 30 minutos después de poner el compresor en marcha, se introduce 0,5 kg de agua en el polimerizador y se lleva nuevamente la presión en el polimerizador a 110 mm de mercurio y se mantiene a tal presión has-

30

ta la detención de la desgasificación.

La temperatura del polimerizado, que se ha elevado a 75°C cinco minutos después de poner en circulación el agua a 75°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 75°C hasta la detención del desgasificado. La duración del desgasificado, es de 120 minutos.

Después del desgasificado y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el cloruro de polivinilo presente en el polimerizador, contiene 3 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

Se recogen 2800 kg de cloruro de polivinilo de índice de viscosidad AFNOR 78. La parte del polímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 97 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,60 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 108 micras.

Ejemplo 3

Este ejemplo, se da a título comparativo.

En un polimerizador de 14 m³ de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador de turbina, se introducen 8250 kilos de cloruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 1.000 kilos de cloruro de vinilo. Se introducen también 417 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 30 g de oxígeno activo, y 779 g de peroxidocarbonato de etilo correspondiente a 70 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 75 tr/mn.

La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador, se sitúa y se mantiene a 70°C, lo que corresponde a una presión relativa de 11,5 bares en el prepolimerizador.

Después de 10 minutos de prepolimerización, el gra-

do de conversión está próximo a 10 %, el prepolimerizado se transfiere a un polimerizador horizontal de 25 m³ de capacidad, de acero inoxidable, provisto de doble cubierta, previamente purgado por desgasificación de 1.000 kg de cloruro de vinilo, que contiene 5.750 kg de cloruro de vinilo, 1931 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondientes a 139 g de oxígeno activo, y 1524 g de peroxidicarbonato de etilo correspondientes a 137 g de oxígeno activo. El polimerizador está provisto de un agitador del tipo a cuadros. La velocidad de agitación se regula a 8 tr/mn. La temperatura del medio reaccional llega rápidamente y se mantiene a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa de 8,1 bares en el polimerizador.

Después de 4,25 horas de polimerización a 55°C, se lleva a 80°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador, y se procede a la desgasificación del polímero recuperando el monómero en un depósito al efecto que contiene el monómero bajo una presión absoluta de 4 bares.

El monómero a eliminar se somete previamente a la presión de 4 bares por desgasificación directa en 50 minutos, luego, con ayuda de un compresor, se conduce a la presión de 100 mm de mercurio.

Mediante una primera introducción de nitrógeno en el polimerizador, se sitúa la presión absoluta en el polimerizador a 1 bar, luego, mediante una bomba de vacío cuyo retroceso se dirige a un depósito anexo, se lleva la presión absoluta en el polimerizador a 60 mm de mercurio.

Mediante una segunda introducción de nitrógeno en el polimerizador, se conduce de nuevo la presión absoluta en

el polimerizador a 1 bar, luego, mediante la bomba de vacío, se sitúa nuevamente la presión absoluta en el polimerizador a 60 mm de mercurio.

5 La temperatura del polimerizado, que se eleva a 80°C diez minutos después de poner en circulación el agua a 80°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 80°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación es de 120 minutos.

10 Después de la desgasificación y del rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el cloruro de polivinilo presente en el polimerizador contiene 320 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

15 Se recogen 11200 kilos de cloruro de polivinilo de índice de viscosidad AFNOR 109. La parte del polímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 99 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,60 g/m³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 145 micras.

Ejemplo 4

20 Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 3.

25 Después de 4,25 horas de polimerización a 55°C se lleva la temperatura a 80°C del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador y se procede a la desgasificación del polímero recuperando el monómero en el depósito al efecto que contiene monómero bajo una presión absoluta de 4 bares.

30 El monómero a eliminar se sitúa previamente a la presión absoluta de 4 bares por desgasificación directa en 50 minutos, después, con ayuda del compresor utilizado en el

ejemplo 3, se le conduce a la presión de 100 mm de mercurio.

5 Cuando el grado de cloruro de vinilo monómero residual del polímero presente en el polimerizador se hace inferior a 2000 ppm, lo que se produce 30 minutos después de poner en marcha el compresor, se introducen 80 kg de agua en el polimerizador.

10 Mediante una primera introducción de nitrógeno en el polimerizador se lleva la presión absoluta en el polimerizador a 1 bar, luego, mediante la bomba de vacío utilizada en el ejemplo 3, cuyo retroceso se dirige a un depósito anexo, se lleva la presión absoluta en el polimerizador a 60 mm de mercurio.

15 Mediante una segunda introducción de nitrógeno en el polimerizador, se conduce nuevamente la presión absoluta en el polimerizador a 1 bar, luego, mediante la bomba de vacío, se lleva la presión absoluta en el polimerizador, nuevamente, a 60 mm de mercurio.

20 La temperatura del polimerizado, que ha llegado a 80°C diez minutos después de poner en circulación el agua a 80°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 80°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación es de 120 minutos.

25 Después de la desgasificación y del rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el cloruro de polivinilo presente en el polimerizador contiene 1 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

30 Se recogen 11200 kg de cloruro de polivinilo de índice de viscosidad AFNOR 109. La parte de polímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 99 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,60 g/cm³

y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 145 micras.

Ejemplo 5

Este ejemplo se da a título comparativo.

5 En un prepolimerizador de 200 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador constituido por una turbina del tipo "Lightnin", de 6 palas planas de 215 mm de diámetro, se introducen 133 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen también 2 kg de acetato de vinilo, 10 11,1 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 0,8 g de oxígeno activo y 7,8 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 0,7 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 400 tr/mn.

15 La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador se sitúa y se mantiene a 70°C, lo que corresponde a una presión relativa de 11,3 bares en el prepolimerizador.

20 Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo a 10 % y el prepolimerizado se transfiere a un polimerizador vertical de 400 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de doble cubierta, previamente purgado por desgasificación de 18 kg de cloruro de vinilo que contiene 127 kg de cloruro de vinilo, 3 kg de acetato de vinilo, 33,3 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 2,4 g de oxígeno activo y 50 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 4,5 g de oxígeno activo. El polimerizador está provisto de dos agitadores de mando independientes, uno de ellos, A, constituido por un lazo enrollado en espirales helicoidales sobre un árbol rotativo que atraviesa la parte superior del polimerizador según su

POOR
QUALITY

5 eje, el otro agitador, B, está constituido por dos brazos que adoptan la forma del fondo del autoclave y empalmados a un gozne que atraviesa el fondo del polimerizador según su eje. La velocidad de agitación del agitador A se regula a 50 tr/mn, y la del agitador B a 5 tr/mn. La temperatura del medio reaccional se eleva rápidamente y se mantiene a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa de 7,8 bares en el polimerizador.

10 Después de 4,20 horas de polimerización a 55°C, se lleva a 75°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador y se procede a la desgasificación del copolímero.

15 La composición monómera a eliminar se lleva previamente a la presión absoluta de 4 bares por desgasificación directa en 30 minutos, luego, con ayuda de un compresor, se conduce la presión a 90 mm de mercurio y se mantiene a tal presión hasta la detención de la desgasificación.

20 La temperatura del polimerizado, que se eleva a 75°C siete minutos después de poner en circulación el agua a 75°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 75°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación, es de 100 minutos.

25 Después de la desgasificación y del rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo presente en el polimerizador, contiene 400 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

30 Se recogen 206 kilos de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de acetato de vinilo, de índice de viscosidad AFNOR 103. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de

630 micras, representa 98 % en peso, posee una masa voluminosa aparente de $0,63 \text{ g/cm}^3$ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 140 micras.

Ejemplo 6

5 Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 5.

Después de 4,20 horas de polimerización a 55°C se eleva a 75°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador y se procede a la desgasificación del copolímero.

10 La composición monómera a eliminar se sitúa previamente a la presión absoluta de 4 bares por desgasificación directa en 30 minutos, luego, con ayuda del compresor utilizado en el ejemplo 5, se la sitúa a la presión de 90 mm de mercurio.

15 Cuando el grado de cloruro de vinilo monómero residual del copolímero presente en el polimerizador se hace inferior a 2000 ppm, lo que se produce 20 minutos después de poner en marcha el compresor, se introducen 325 g de agua en el polimerizador y se conduce de nuevo la presión en el polimerizador a 90 mm de mercurio, y se mantiene a dicho valor hasta la detención de la desgasificación.

20 La temperatura del polimerizado, que se ha elevado a 75°C siete minutos después de poner en circulación el agua a 75°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 75°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación, es de 100 minutos.

25 Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo presente en el polimerizador

30

contiene 5 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

Se recogen 209 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de acetato de vinilo, de índice de viscosidad AFNOR 103. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras representa 98 % en peso, posee una masa volumétrica aparente de $0,63 \text{ g/cm}^3$ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 142 micras.

Ejemplo 7

Este ejemplo se da a título comparativo.

La instalación se utiliza como en el ejemplo 5.

Se introducen en el prepolimerizador 135 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen también 1,875 kg de isobuteno, 6,9 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 0,5 g de oxígeno activo y 18,7 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 1,5 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 400 tr/mn.

La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador se lleva y se mantiene a 69°C , lo que corresponde a una presión relativa de 11,2 bares en el prepolimerizador.

Después de 30 minutos de prepolimerización, el grado de conversión está próximo a 10 %, el prepolimerizado se transfiere al polimerizador previamente purgado por desgasificación de 20 kilos de cloruro de vinilo que contiene 130 kg de cloruro de vinilo, 1,9 kg de isobuteno, 41,7 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, correspondiente a 3,0 g de oxígeno activo y 66,7 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 6,0 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A se regula a 50 tr/mn y la del agitador B

a 5 tr/mn. La temperatura del medio reaccional se lleva rápidamente y se mantiene a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa de 8 bares en el polimerizador.

5 Después de 5 horas de polimerización a 55°C, se procede a la desgasificación del copolímero obtenido en las condiciones descritas en el ejemplo 5.

10 Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de isobuteno presente en el polimerizador contiene 380 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

15 Se recogen 200 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de isobuteno, de índice de viscosidad AFNOR 99. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 97 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,62 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 139 micras.

Ejemplo 8

20 Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 7 y las condiciones de desgasificación idénticas a las del ejemplo 6.

25 Después de desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de isobuteno presente en el polimerizador, contiene 3 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

30 Se recogen 200 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de isobuteno, de índice de viscosidad AFNOR 99. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 97 % en peso, posee una masa volumínica apa-

rente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 140 micras.

Ejemplo 9

Este ejemplo, se da a título comparativo.

5 La instalación es la utilizada en el ejemplo 5.

Se introducen en el prepolimerizador 135 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen también 3,125 kg de propileno, 8,3 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 0,6 g de oxígeno activo y 22 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 2,0 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 400 tr/mn. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador se lleva y se mantiene a 69°C , lo que corresponde a una presión relativa de 12 bares en el prepolimerizador.

Después de 30 minutos de prepolimerización, el grado de conversión próximo a 10 %, el prepolimerizado se transfiere al polimerizador previamente purgado por desgasificación de 20 kg de cloruro de vinilo, que contiene 130 kg de cloruro de vinilo, 3,3 kg de propileno, 69,4 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 5,0 g de oxígeno activo y 100,1 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 9,0 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A se regula a 50 tr/mn y la del agitador B a 5 tr/mn. La temperatura del medio reaccional se lleva rápidamente y se mantiene a 55°C , lo que corresponde a una presión relativa de 8,4 bares en el polimerizador.

Después de 5 horas de polimerización, a 55°C se procede a la desgasificación del copolímero obtenido en las condiciones descritas en el ejemplo 5.

Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de propileno presente en el polimerizador, contiene 410 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

5 Se recogen 198 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de propileno, de índice de viscosidad AFNOR 100. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras representa 97 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,63 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 142 micras.

Ejemplo 10

15 Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 9 y las condiciones de desgasificación idénticas a las del ejemplo 6.

Después de desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno, se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de propileno presente en el polimerizador contiene 4 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

20 Se recogen 198 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de propileno, de índice de viscosidad AFNOR 100. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras representa 97 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,63 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 143 micras.

Ejemplo 11

Este ejemplo se da a título comparativo.

La instalación es la utilizada en el ejemplo 5.

30 Se introducen en el prepolimerizador 135 kg de clo-

5 ruro de vinilo y se purga el aparato por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen también 5 kg de acetato de vinilo, 11,1 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 0,8 g de oxígeno activo y 7,8 g de peroxidicarbonato de etilo correspondiente a 0,7 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación está regulada a 400 tr/mn.

10 La temperatura del medio reaccional en el prepolymerizador se sitúa y se mantiene a 70°C, lo que corresponde a una presión relativa de 11,3 bares en el prepolymerizador.

15 Después de 25 minutos de prepolymerización, el grado de conversión está próximo a 10 %, el prepolymerizado se transfiere al polimerizador previamente purgado por desgasificación de 20 kg de cloruro de vinilo, que contiene 113,7 kg de cloruro de vinilo, 4,3 kg de acetato de vinilo, 7 kg de propileno, 69,4 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo correspondiente a 5,0 g de oxígeno activo y 122,4 g de peroxidicarbonato de etilo, correspondiente a 11,0 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A se regula a 50 tr/mn y la del agitador B a 5 tr/mn. La temperatura del medio reaccional se lleva rápidamente y se mantiene a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa de 8,4 bares en el polimerizador.

25 Después de 6 horas de polimerización a 55°C, se procede a la desgasificación del copolímero obtenido en las condiciones descritas en el ejemplo 5.

30 Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de propileno presente en el polimerizador, contiene 370 ppm de cloruro de vinilo monómero

residual.

Se recogen 203 kg de dicho copolímero, de composición como sigue en peso:

- cloruro de vinilo : 97 %
- acetato de vinilo : 2 %
- propileno : 1 %

y de índice de viscosidad AFNOR 94. La parte de copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 96,5 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,62 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 140 micras.

Ejemplo 12

Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 11 y las condiciones de desgasificación idénticas a las del ejemplo 6.

Después de la desgasificación y rompimiento del vacío por nitrógeno se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo, de acetato de vinilo y de propileno presente en el polimerizador, contiene 3 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

Se recogen 203 kg de dicho copolímero, con la siguiente composición en peso:

- cloruro de vinilo : 97 %
- acetato de vinilo : 2 %
- propileno : 1 %

y de índice de viscosidad AFNOR 94. La parte de copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 micras, representa 96,5 % en peso, posee una masa volumínica aparente de 0,62 g/cm³ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 140 micras.

Ejemplo 13

Este ejemplo se da a título comparativo.

Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 6.

5 La instalación es la utilizada en el ejemplo 6.

Después de 4,20 horas de polimerización a 55°C se lleva a 85°C la temperatura del agua que circula en la doble cubierta del polimerizador, y se procede a la desgasificación del copolímero en las condiciones del procedimiento objeto de la solicitud de patente francesa nº de registro nacional 75.06291 a nombre de la solicitante.

10 La composición monómera a eliminar se somete previamente a una presión absoluta de 4 bares por desgasificación directa en 7 minutos, después, con ayuda del compresor, se somete a la presión de 90 mm de mercurio y se la mantiene a tal presión hasta la detención de la desgasificación.

15 La temperatura del polimerizado, que se ha elevado a 75°C diez minutos después de poner en circulación el agua a 85°C en la doble cubierta del polimerizador, se mantiene a 20 75°C hasta la detención de la desgasificación. La duración de la desgasificación es de 90 minutos.

Después de la desgasificación y del rompimiento del vacío por nitrógeno se comprueba que el copolímero de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo presente en el polimerizador 25 contiene 320 ppm de cloruro de vinilo monómero residual.

Se recogen 206 kg de dicho copolímero, compuesto de 99 % en peso de cloruro de vinilo y de 1 % en peso de acetato de vinilo, de índice de viscosidad AFNOR 103. La parte del copolímero que pasa por el tamiz de abertura de mallas de 630 30 micras, representa 98 % en peso, posee una masa volumínica

aparente de $0,63 \text{ g/cm}^3$ y una repartición granulométrica cuyo diámetro medio es de 140 micras.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1ª.- Procedimiento de desgasificación de polímeros y de copolímeros preparados por polimerización en masa de composiciones monómeras a base de cloruro de vinilo, según el cual el polimerizado se mantiene bajo agitación, la composición monómera a eliminar de la presión de polimerización se conduce a una presión inferior a 120 mm de mercurio, se lleva
15 y se mantiene el polimerizado a una temperatura igual, por lo menos, a 70°C e inferior a la temperatura del comienzo de la degradación del polímero o del copolímero y se mantienen estas condiciones de presión y de temperatura sensiblemente hasta la detención de la desgasificación; caracterizado porque
20 el polimerizado se pone en contacto con una cantidad de agua que representa 0,01 a 0,8 % y con preferencia 0,05 a 0,5 % de su peso, después de que el grado de cloruro de vinilo monómero residual del polímero o del copolímero ha descendido por debajo de 2.000 ppm.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la desgasificación, se pone en contacto el polimerizado con un gas inerte, tal como el nitrógeno, después de que la composición monómera a eliminar ha sido situada a una presión inferior a 120 mm de mercurio.

30 3ª.- Procedimiento de desgasificación de polímeros



y copolímeros preparados por polimerización en masa de composiciones monómeras, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

26 MAR. 1976
Madrid

RHONE-POULENC INDUSTRIES
26 MAR. 1976

GONZALEZ ACEVEDO Y MORALES
D. P. Firmante: L. García Fernández

