

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	12
21	47327	9A1
22	FECHA DE PRESENTACION	
	12 SET. 1978	

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
77.27429	12 de septiembre 1977	Francia.-
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION EN MASAS, EN DOS FASES, DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS A BASE DE CLORURO DE VINILO CON POCA PROPORCION DE PRODUCTO GRUESO.-		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.-		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne, 75 PARIS (8ème), Francia.-		
72 INVENTOR (ES)		
François ERARD., Salomon SOUSSAN.-		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don José Miguel GOMEZ-ACEBO POMBO.-		

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación en masa, en dos fases, de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo con poca proporción en producto grueso así como a los polímeros y copolímeros resultantes.

5. La polimerización en masa de una composición monómera a base de cloruro de vinilo progresa en primer lugar en la composición monómera líquida. En virtud de la insolubilidad del polímero o del copolímero en la composición monómera, el producto de la reacción se separa al estado sólido durante la polimerización. Cuando la proporción ponderal del medio reaccional en polímero o copolímero alcanza un valor del orden de 15 %, su consistencia resulta comparable a la de la lechada cuajada sometida a agitación. Esta consistencia se mantiene hasta que
10. la composición monómera ya no forma una fase líquida continua, lo que se produce desde el momento mismo que la proporción ponderal del medio reaccional en polímero o copolímero alcanza un
15. valor del orden del 25 %, valor por encima del cual el medio reaccional está próximo del estado pulverulento.

- Ya se ha propuesto realizar la preparación de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo por polimerización o copolimerización en masa en dos fases, por un procedimiento que consiste en realizar las operaciones de polimerización o de copolimerización asegurando una velocidad de agitación lo más elevada posible durante una primera fase, y ésto
20. hasta que se obtiene un grado de conversión de la composición monómera del orden de 7 a 15 % y preferentemente del orden de 8 a 12 %, y después en reducir la velocidad de agitación durante la segunda fase de la reacción a un valor lo más pequeño posible que es sin embargo suficiente para asegurar buenos inter-
25. cambios térmicos en el seno del medio reaccional y ello hasta el
- 30.

5. final de la reacción. Según estas técnicas, ambas fases, efectuadas la primera bajo agitación de turbulencia elevada y la segunda bajo velocidad de agitación lenta, son realizadas o bien en un solo autoclave o bien en autoclaves diferentes, teniendo lugar las fases denominadas entonces para la primera de prepolimerización y para la segunda de polimerización final, en instalaciones apropiadas denominadas prepolimerizadores y polimerizadores. Según estas técnicas, igualmente la segunda fase se realiza en un medio reaccional constituido o bien únicamente
10. por la composición monómero/polímero procedente de la primera fase de polimerización o bien por la composición monómero/polímero, por una composición monómera complementaria a base de cloruro de vinilo, idéntica o diferente de la puesta en práctica durante la primera fase y por uno o varios iniciadores de
15. polimerización.

Estos procedimientos y sus variantes de realización han sido descritos de forma detallada en las patentes francesas y certificado de adición a nombre de la Sociedad denominada "Produits Chimiques PECHINEY SAINT-GOBAIN" nº 1.357.736, 83.377, 83.383, 83.714; nº 1.382.072, 84.958, 84.965, 84.966, 85.672, 89.025; nº 1.436.744, 87.620, 87.623, 87.625, 87.626; nº 1.450.464; nº 1.574.734 y nº 1.605.175.

Estos procedimientos y sus variantes de realización permiten obtener de forma reproducible polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo que presentan tras el tamizado características interesantes de masa volúmica aparente elevada y de repartición granulométrica apretada, regulable a voluntad.

Sin embargo los polímeros y copolímeros preparados según estos procedimientos presentan antes del tamizado una proporción elevada en producto grueso de valor comercial prác-

ticamente nulo. Tan es así que la fracción que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones, que es variable según el índice de viscosidad AENOR del polímero o del copolímero, determinado según la norma NFT 51.013, no sobrepasa el 94 % en peso.

5.

El procedimiento objeto de la invención permite preparar y polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo cuya fracción que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones, está comprendida entre el 95 y el 98 % en peso y posee generalmente, para una porosidad equivalente, una masa volúmica aparente más elevada y recíprocamente.

10.

Según el procedimiento objeto de la invención, se realiza en una primera fase una operación de polimerización o copolimerización con agitación de turbulencia elevada, en una composición monómera a base de cloruro de vinilo, hasta que se obtenga un grado de conversión de la composición monómera de 5 al 15 %, se añade eventualmente al medio reaccional una cantidad complementaria de una composición monómera a base de cloruro de vinilo idéntica o diferente de la puesta en práctica durante la primera fase, y después se realiza durante la segunda fase, en el medio reaccional así formado, una operación de polimerización o de copolimerización final con velocidad de agitación lenta.

15.

20.

Según el procedimiento objeto de la invención se introduce en el medio reaccional, antes de que su proporción ponderal en polímero o copolímero haya alcanzado el 15 %, al menos un compuesto auxiliar elegido en el grupo formado por:

25.

a) los copolímeros de 80 a 98 % y preferentemente de 90 a 96% en peso de acetato de vinilo y de 2 a 20% y preferentemente de 4 a 10 % en peso de al menos un ácido elegido

30.

en el grupo formado por el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido maléico, de viscosidad límite comprendida entre 0,10 y 0,25, y

5. b) los condensados de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular comprendido entre 90 y 2.300, cuya proporción ponderal óxido de etileno/propileno glicol está comprendida entre 10 y 90 %. La introducción del compuesto auxiliar puede realizarse en una o varias veces durante la primera fase y/o durante la segunda fase de polimerización.
10. Según el procedimiento objeto de la invención se regula la velocidad de reacción de modo que la duración durante la cual la proporción ponderal en polímero o copolímero del medio reaccional está comprendida entre 15 y 25 %, sea inferior a 45 minutos.
15. La entidad solicitante ha comprobado en efecto, durante la preparación en masa de polímeros o de copolímeros a base de cloruro de vinilo, que la formación del producto tosco tiene lugar esencialmente cuando la consistencia del medio reaccional es comparable a la de la lechada cuajada sometida a aplicación. Por razones de simplificación se designa a continuación con "periodo crítico" el espacio de tiempo correspondiente durante el cual la proporción ponderal en polímero o copolímero del medio reaccional está comprendida entre 15 y 25 %. Se ha encontrado que introduciendo en el medio reaccional, antes de que su proporción ponderal en polímero o copolímero haya alcanzado el 15 %, al menos uno de los compuestos auxiliares mencionados más arriba y operando de modo a reducir suficientemente la duración de este periodo crítico, se obtiene un polímero o un copolímero que solo presenta una pequeña proporción de producto grueso.
- 20.
- 25.
- 30.

La viscosidad límite de los copolímeros de acetato de vinilo y de al menos uno de los ácidos mencionados más arriba se explica en mililitros por 100 gramos e igual al valor límite, cuando C tiende hacia cero, de la relación dada por la fórmula siguiente:

5.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta C}$$

en la que

- 10.
- η_{sp} es la viscosidad específica de una solución del copolímero en un disolvente,
 - η es la viscosidad dinámica de la solución,
 - η_0 es la viscosidad dinámica del disolvente puro,
 - C es la concentración de la solución en gramos de copolímero por 100 ml de disolvente.

- 15.
- La relación mencionada se determina midiendo a 20°C el tiempo de deslizamiento t de la solución de concentración C y el tiempo de deslizamiento t_0 del disolvente puro en un viscosímetro de tubo capilar. Se dá por la fórmula:

$$\frac{t - t_0}{t_0 C}$$

- 20.
- El disolvente es acetona. Se determina el valor de la relación $\frac{\eta_{sp}}{C}$ para diferentes valores de C tales como, por ejemplo 0,25; 0,5; 0,75 y 1g/100 ml de disolvente y se obtiene la viscosidad límite del copolímero por extrapolación gráfica de las curvas que dan $\frac{\eta_{sp}}{C}$ en función de C.

- 25.
- El grado del compuesto auxiliar a introducir en el medio reaccional, referido a la totalidad de la composición monera puesta en práctica, es función de su naturaleza.

- 30.
- En el caso en que se utilice como compuesto auxiliar un copolímero de acetato de vinilo y de al menos uno de los ácidos mencionados más arriba, este grado está gene-

5. ralmente comprendido entre 1 y 600 ppm. Un grado elevado de este copolímero conduce a una resina de mejor estabilidad térmica. Para obtener una dispersión fina y rápida de este copolímero en el medio reaccional se le puede introducir o bien tal cual o bien en forma de una solución al 30 al 70 % en peso en un disolvente orgánico tal como un alcohol de bajo peso molecular como, por ejemplo, metanol, etanol o propanol.
10. En el caso en que se utilice como compuesto auxiliar un condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, este grado generalmente está comprendido entre 1 y 50 ppm y preferentemente entre 1 y 15 ppm. Un grado demasiado elevado de este compuesto auxiliar corre el riesgo de conducir a una resina coloreada y de peor estabilidad térmica. El condensado se introduce tal cual en el medio reaccional.
15. Para regular la velocidad de reacción de modo que la duración del periodo crítico sea inferior a 45 minutos, se puede utilizar cualquier medio apropiado o combinación de medios apropiados. Generalmente se opera sobre acción sobre la temperatura del medio reaccional y/o eligiendo convenientemente de forma cualitativa y cuantitativa él o los iniciadores de polimerización.
20. La elección de las condiciones de temperatura del medio reaccional es función esencialmente a la vez del peso molecular de la resina que se desea obtener, es decir de su índice de viscosidad determinado según la norma AENOR NPT 51.013, y de la necesidad de operar de modo que la duración del periodo crítico sea inferior a 45 minutos. Estas dos condiciones pueden ser satisfechas simultáneamente de numerosas maneras.
25. 30. El grado de transformación de la composición monómera

- al final de la primera fase del procedimiento es a lo sumo igual al 15 % por lo que la temperatura del medio reaccional adoptada durante esta primera fase no tiene evidentemente incidencia alguna sobre la duración del periodo crítico, pero tampoco tiene incidencia alguna determinante sobre el valor del índice de viscosidad AFNOR de la resina final. Se deduce por tanto, que se puede realizar en particular una primera fase de duración limitada operando a una temperatura notablemente más elevada que la que corresponde al valor del índice de viscosidad AFNOR elegido. A título indicativo, se puede por ejemplo, para preparar un cloruro de polivinilo de índice de viscosidad AFNOR 135 al que corresponde una temperatura de polimerización de aproximadamente 48°C, realizar la primera fase de polimerización a 70°C.
5. En lo que concierne a la segunda fase del procedimiento se puede, por ejemplo, en el caso en que la eficacia del ó de los iniciadores de polimerización utilizados para realizar la operación de polimerización ó de copolimerización final sea relativamente elevada, mantener el medio reaccional a temperatura constante durante la totalidad de la fase. Caso contrario se puede regular la temperatura del medio reaccional, al comienzo de la segunda fase, a un valor suficientemente elevado y durante un tiempo suficiente para que la duración del periodo crítico sea inferior a 45 minutos y continuar la operación de polimerización ó de copolimerización a una temperatura suficientemente baja para obtener una resina que posea el índice de viscosidad AFNOR deseado.
10. Según la invención se puede utilizar todos los iniciadores de polimerización susceptibles de ser puestos en práctica para la preparación masiva de los polímeros y copolímeros
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- a base de cloruro de vinilo y en particular los comprendidos en el grupo que incluye compuestos de tipo azo tales como azodiisobutironitrilo; peróxidos tales como peróxido de lauroilo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peróxido de isobutiroilo, peróxido de dicloracetilo, peróxido de triclorocetilo; peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de etilo, peroxidicarbonato de etilo hexilo, peroxidicarbonato de isopropilo, peroxidicarbonato de isobutilo; permetoxiacetato de terciobutilo; peretroxiacetato de terciobutilo; perfenoxi 2 propionato de terciobutilo.

10. A continuación se dá, a título indicativo y no limitativo, varios ejemplos de realización del procedimiento objeto de la invención. La instalación utilizada en los ejemplos 1 a 28 se describe en el ejemplo 1.

15. El índice de viscosidad de los polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo obtenidos se determina según la norma AFNOR NFT 51.013.

EJEMPLO 1

Este ejemplo se dá a título comparativo.

20. En un prepolimerizador de 200 litros de capacidad, en acero inoxidable, provisto de un agitador constituido por una turbina del tipo "Lightnin" con 6 paletas planas de 215 mm de diámetro, se introduce 135 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato por degasificado de 10 kg de cloruro de vinilo.
25. Se introducen igualmente 3,47 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 0,25 g de oxígeno activo y 11,1 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponde a 1 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación se regula a 500 r.p.m.

30. La temperatura del medio reaccional en el prepolime-

rizador es llevada y mantenida a 69°C, lo que corresponde a una presión relativa a 11,5 bares en el prepolimerizador.

5. Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo de 10 %, por lo que el prepolimerizado es transferido a un polimerizador vertical de 400 litros de capacidad en acero inoxidable, provisto de una doble envolvente, previamente purgado por degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 130 kg de cloruro de vinilo, 6,94 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 5 g de oxígeno activo. El polimerizador está provisto de dos agitadores con control independiente, uno A constituido por una cinta enrollada en espiras helicoidales sobre un árbol rotativo que atraviesa la parte superior del polimerizador según su eje, y el otro B constituido por dos brazos que adopta la forma del fondo del polimerizador y acoplados a un gorrón que atraviesa el fondo del polimerizador según su eje.
10. La velocidad de agitación del agitador A está regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 30 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 46°C, lo que corresponde a una presión relativa de 6,3 bares en el polimerizador. La duración del "periodo crítico" es de 60 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 6,5 horas.

15. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 65 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte del polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones, representa el 88 % en peso y posee una masa volúmica aparente de 0,48 g/cm³ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

EJEMPLO 2

20. Este ejemplo se da a título comparativo.

5. Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 1 pero introduciendo en el prepolimerizador 62,5 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico compuesto en peso por 91 % de acetato de vinilo y 9 % de ácido crotonico, de viscosidad límite 0,172, es decir 100 ppm del copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica.

10. Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 1, lo que quiere decir que la duración del periodo crítico es igualmente de 60 minutos.

15. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 65 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 88 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,48 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se da a título comparativo.

20. Se opera como en el ejemplo 1 pero sustituyendo el peróxido de acetilciclohexanosulfonilo introducido en el polimerizador por 81,5 g de peróxido de isobutiroilo que corresponden a 7,5 g de oxígeno activo. La duración del periodo crítico es de 20 minutos.

25. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 65 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa del tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 88 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,48 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

EJEMPLO 4

5. Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 1 pero introduciendo en el prepolimerizador 62,5 g de una solución al 40 % en peso de propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico compuesto en peso de 91 % de acetato de vinilo y de 9 % de ácido crotonico, de viscosidad límite 0,172, es decir 100 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica.

10. Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10%, por lo que el prepolimerizado es transferido al prepolimerizador. Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 1, a excepción de que la temperatura del medio reaccional es llevada a 52°C, lo que corresponde a una presión relativa de 7,5 bares y que después de 20 minutos de prepolimerización es llevada, en 30 minutos, a 45°C, lo que corresponde a una presión relativa de 6 bares. La duración del periodo crítico es de 30 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 5,75 horas.

15. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 65 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 143. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de 0,51 g/cm³ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

20. EJEMPLO 5

25. Se opera como en el ejemplo 4 pero en lugar de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico se introduce en el prepolimerizador 1,25 g de un condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular 1.750, cuya relación ponderal óxido de etileno/pro-

30.

pileno glicol es igual a 80, es decir 5 ppm de condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

5. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 65 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 96 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,50 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 31 ml.

10. EJEMPLO 6

Se opera como en el ejemplo 3 pero introduciendo en el prepolimerizador 65 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotónico utilizada en el ejemplo 2, es decir 104 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 20 minutos.

15. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 64 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 143. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,51 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

20. EJEMPLO 7

Se opera como en el ejemplo 3 pero introduciendo en el prepolimerizador 1,25 g del condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol utilizado en el ejemplo 5, es decir 5 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 20 minutos.

25. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento
- 30.

5. to del 63 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 96 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,50 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

EJEMPLO 8

Este ejemplo se dá a título comparativo.

10. Se introduce en el prepolimerizador 133 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato mediante degasificado de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente 2 kg de acetato de vinilo, 5,56 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 0,4 g de oxígeno activo y 13,35 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponden a 1,2 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación es regulada a 500 rpm.

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

20. Después de 20 minutos de polimerización, el grado de conversión es próximo del 10 %, por lo que el prepolimerizado es transferido al polimerizador previamente purgado por degasificado de 18 kg de cloruro de vinilo y que contiene 127 kg de cloruro de vinilo, 3 kg de acetato de vinilo y 76,4 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 5,5 de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 30 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 47°C , lo que corresponde a una presión relativa de 6,2 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 65 minutos. La polimerización en el polimerizador dura
- 25.
30. 6,5 horas.

5. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 63 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo compuesto en peso por 99 % de cloruro de vinilo y de 1 % de acetato de vinilo, de índice de viscosidad AFNOR 142. La parte de copolímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 85 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,50 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

EJEMPLO 9

10. Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 8 pero introduciendo en el prepolimerizador 25 g de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico compuesto en peso por 91 % de acetato de vinilo y 9 % de ácido crotonico, de viscosidad límite 0,172, es decir 100 ppm del copolímero con respecto a la cantidad total de composición monómera puesta en práctica.

15. Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 % y el prepolimerizado es transferido al polimerizador. Las condiciones de polimerización son idénticas a las del ejemplo 8, a excepción de que la temperatura del medio reaccional es llevada a 53°C , lo que corresponde a una presión relativa de 7,4 bares y que después de 20 minutos de polimerización es llevada, en 30 minutos, a 46°C , lo que corresponde a una presión relativa de 5,9 bares.

20. La duración del período crítico es de 35 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 5,75 horas.

25. Después del degasificado, se recoge, con un rendimiento del 64 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo compuesto en peso por 99 % de cloruro de vinilo y de 1 % de acetato de vinilo, de índice de

30.

viscosidad AFNOR 141. La parte de copolímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,53 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

5.

EJEMPLO 10

Este ejemplo se dá a título comparativo.

Se opera como en el ejemplo 8 pero sustituyendo el peróxido de acetilciclohexanosulfonilo introducido en el polimerizador por 67,9 g de peróxido de isobutiroilo que corresponden a 6,25 g de oxígeno activo. La duración del periodo crítico es de 20 minutos.

10.

Después del degasificados, se recoge, con un rendimiento del 63 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo compuesto en peso por 99 % de cloruro de vinilo y 1 % de acetato de vinilo, de índice de viscosidad AFNOR 142. La parte de copolímero pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones. representa el 85 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,50 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 32 ml.

15.

20.

EJEMPLO 11

Se opera como en el ejemplo 10 pero introduciendo en el prepolimerizador 65 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico utilizada en el ejemplo 2, es decir 104 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de composición monómera puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 20 minutos.

25.

Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 64 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo compuesto en peso por 99 % de cloruro de vinilo y 1 % de acetato de vinilo, de índice de viscosidad

30.

AFNOR 141. La parte de copolímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,53 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 31 ml.

5. EJEMPLO 12

Este ejemplo se dá a título comparativo.

Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 3.

Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 %, por lo que el prepolimerizado es transferido al polimerizador previamente purgado mediante degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 130 kg de cloruro de vinilo y 82,5 g de peroxiacetato de terciobutilo que corresponden a 7,5 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 30 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 38°C , lo que corresponde a una presión relativa de 5 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 35 minutos y la polimerización en el polimerizador dura 5 horas.

20. Después del degasificado, se recoge con un rendimiento del 62 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 180. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 82 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,42 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 38 ml.

25. EJEMPLO 13

Se opera como en el ejemplo 12 pero introduciendo en el polimerizador 325 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotónico utilizada en el ejemplo 3, es decir 516 ppm del copolímero con respecto a la cantidad total

30.

de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 35 minutos.

5. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 63 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 181. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 96 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,46 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 37 ml.

EJEMPLO 14

10. Este ejemplo es dado a título comparativo.

Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 1.

15. Después de 15 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 % y el prepolimerizado se transfiere al polimerizador previamente purgado por degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 130 kg de cloruro de vinilo, 22,25 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponden a 2 g de oxígeno activo y 75 g de peróxido de lauroilo que corresponden a 3 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 30 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 69°C , lo que corresponde a una presión relativa de 11,5 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 30 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 3,5 horas.

25. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 70 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 78. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 92 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,58 \text{ g/cm}^3$ y
- 30.

una toma de plastificante en frío de 12 ml.

EJEMPLO 15

5. Se opera como en el ejemplo 14 pero introduciendo en el prepolimerizador 1,25 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico utilizada en el ejemplo 2, es decir 2 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica.

10. Después del degasificado, se recogen, con un rendimiento del 70 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 78. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de 0,60 g/cm³ y una toma de plastificante en frío de 12 ml.

EJEMPLO 16

15. Este ejemplo es dado a título comparativo.

20. Se introduce en el prepolimerizador 135 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato mediante degasificado de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente 3,125 kg de propileno, 8,3 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 0,6 g de oxígeno activo y 22,25 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponden a 2 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación es regulada a 400 r.p.m.

25. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador es llevada y mantenida a 69°C, lo que corresponde a una presión relativa de 12 bares en el prepolimerizador.

30. Después de 30 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 % y el prepolimerizado es transferido al polimerizador previamente purgado por degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 130 kg de cloruro de vinilo 3,3 kg de propileno, 69,4 g de peróxido de acetilci-

- clohexanosulfonilo que corresponden a 5 g de oxígeno activo y 100,1 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponden a 9 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 5 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 55°C, lo que corresponde a una presión relativa de 8,4 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 40 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 5 horas.
- 5.
10. Se recoge después del degasificado, con un rendimiento del 79 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de propileno compuesto en peso de 99 % de cloruro de vinilo y de 1 % de propileno de índice de viscosidad AFNOR 100. La parte del copolímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 92 % en peso y posee una masa volúmica aparente de 0,60 g/cm³ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.
- 15.
- EJEMPLO 17
20. Se opera como en el ejemplo 16 pero introduciendo en el prepolimerizador 18,75 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico utilizada en el ejemplo 3, es decir 30 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de composición monómera puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 10 minutos.
25. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 78 %, un copolímero pulverulento de cloruro de vinilo y de propileno compuesto en peso de 99 % de cloruro de vinilo y de 1 % de propileno, de índice de viscosidad AFNOR 100. La parte de copolímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y
- 30.

posee una masa volúmica aparente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.

EJEMPLO 18

Este ejemplo se dá a título comparativo.

5. Se realiza la prepolimerización como en el ejemplo 1.

10. Después de 20 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 %, y el prepolimerizado se transfiere al polimerizador previamente purgado por degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 130 kg de cloruro de vinilo, 27,8 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 2 g de oxígeno activo y 22,25 g de peroxidicarbonato de etilo que corresponde a 2 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m. y la del agitador B a 10 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 15. 55°C , lo que corresponde a una presión relativa de 8,1 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 20. 30 minutos, y la polimerización en el polimerizador dura 4 horas.

25. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento de 78 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 93 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,56 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

EJEMPLO 19

30. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el polimerizador 10 g del condensado de oxido de etileno sobre polipropileno glicol utilizado en el ejemplo 5, es decir

40 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

5. Después del degasificado, se recoge, con un rendimiento del 77 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 98 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.

10. EJEMPLO 20

Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 0,5 g del condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol utilizado en el ejemplo 5, es decir 2 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

15. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 78 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

20. EJEMPLO 21

25. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 6,25 g de la solución de copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico utilizado en el ejemplo 2 y en el polimerizador 0,5 g del condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol utilizado en el ejemplo 5, es decir respectivamente 10 ppm de copolímero y 2 ppm de condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de

30.

vinilo puesta en práctica.

5. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 78 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

EJEMPLO 22

10. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 37,5 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotonico compuesto en peso por 94 % de acetato de vinilo y 6 % de ácido crotonico, de viscosidad límite 0,187, es decir 60 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

15. Después del degasificado, se recoge, con un rendimiento del 78 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 98 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,61 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

EJEMPLO 23

20. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 2,5 g de un condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular 950, cuya relación ponderal óxido de etileno/propileno glicol es igual a 50, es decir 10 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.
- 25.
- 30.

5. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 77 % un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.

EJEMPLO 24

10. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 1,25 g de un condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular 1.750, cuya relación ponderal óxido de etileno/propileno glicol es igual a 20, es decir 5 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

15. Después del degasificado se recoge, un rendimiento del 77 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,62 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.

EJEMPLO 25

25. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador la mitad y en el polimerizador la otra mitad, 31,25 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido acrílico compuesto en peso por 95 % de acetato de vinilo y 5 % de ácido acrílico, de viscosidad límite 0,190, es decir 50 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.
- 30.

Después del degasificado se recoge, un rendimiento del 73 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de malla de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

5.

EJEMPLO 26

Se opera como en el ejemplo 18, pero introduciendo la mitad en el prepolimerizador y la otra mitad en el polimerizador, 625 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido acrílico compuesto en peso por 82 % de acetato de vinilo y 18 % de ácido acrílico, de viscosidad límite 0,130, es decir 10 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

10.

15.

Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 80 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

20.

EJEMPLO 27

Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 18,75 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido metacrílico compuesto en peso por 85 % de acetato de vinilo y 15 % de ácido metacrílico, de viscosidad límite 0,135, es decir 30 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración

25.

30.

del periodo crítico es de 30 minutos.

5. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 80 % un polímero de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 20 ml.

EJEMPLO 28

10. Se opera como en el ejemplo 18 pero introduciendo en el prepolimerizador 62,5 g de una solución al 40 % en peso en propanol de un copolímero de acetato de vinilo y de ácido maléico compuesto en peso por 97 % de acetato de vinilo y de 3 % de ácido maléico, de viscosidad límite 0,180, es decir 100 ppm de copolímero con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 30 minutos.

15. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 80 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 108. La parte del polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 97 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 21 ml.

EJEMPLO 29

Este ejemplo se da a título comparativo.

25. En un prepolimerizador de 400 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador constituido por una turbina del tipo "Lightnin" con 6 paletas planas de 300 mm de diámetro se introducen 280 kg de cloruro de vinilo y se purga el aparato por degasificado de 30 kg de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente 22,2 g de peróxido de acetyl-

30.

ciclohexanosulfonilo que corresponden a 1,6 g de oxígeno activo y 11,1 de peroxidicarbonato de etilo que corresponden a 1 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación es regulada a 400 r.p.m.

5. La temperatura del medio reaccional en el prepolimerizador es llevada y mantenida a 69°C, lo que corresponde a una presión relativa de 11,5 bares en el prepolimerizador.

10. Después de 15 minutos de prepolimerización, el grado de conversión es próximo del 10 % por lo que el prepolimerizado es transferido al polimerizador, descrito en el ejemplo 1, previamente purgado por degasificado de 20 kg de cloruro de vinilo y que contiene 59 g de peróxido de acetilciclohexanosulfonilo que corresponden a 4,25 g de oxígeno activo. La velocidad de agitación del agitador A es regulada a 50 r.p.m.
15. y la del agitador B a 30 r.p.m. La temperatura del medio reaccional es llevada rápidamente y mantenida a 46°C, lo que corresponde a una presión relativa de 6,3 bares en el polimerizador. La duración del periodo crítico es de 40 minutos. La polimerización en el polimerizador dura 6 horas.

20. Después del degasificado se recoge, con un rendimiento del 63 %, un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 85 % en peso y posee una masa volúmica aparente de 0,43 g/cm³ y una toma de plastificante en frío de 30 ml.
- 25.

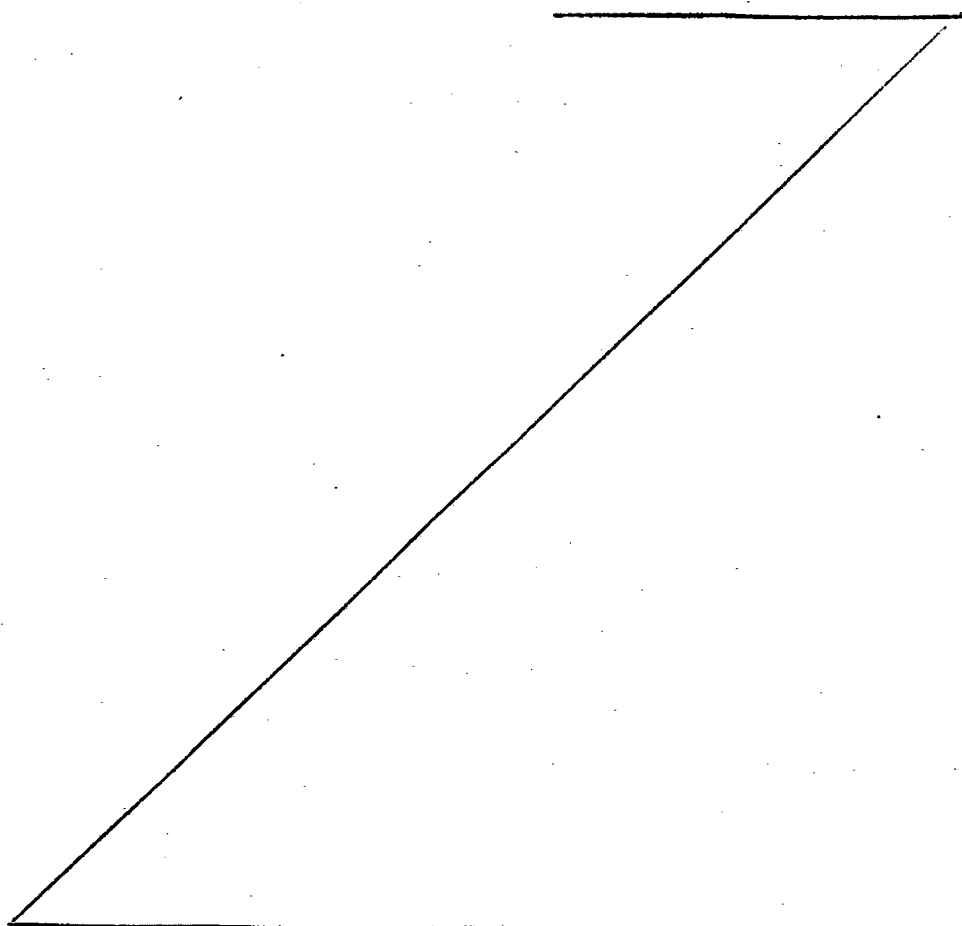
EJEMPLO 30

30. Se opera como en el ejemplo 29 pero introduciendo en el prepolimerizador 2,5 g de un condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular 2.250, cuya relación ponderal óxido de etileno/propileno glicol es

igual a 40, es decir 10 ppm del condensado con respecto a la cantidad total de cloruro de vinilo puesta en práctica. La duración del periodo crítico es de 40 minutos.

5. Después del degasificado se recoge un polímero pulverulento de índice de viscosidad AFNOR 144. La parte de polímero que pasa al tamiz de abertura de mallas de 250 micrones representa el 96 % en peso y posee una masa volúmica aparente de $0,48 \text{ g/cm}^3$ y una toma de plastificante en frío de 30 ml.

10. 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

- 1.- Procedimiento de preparación en masa en dos fases, de polímeros y de copolímeros a base de cloruro de vinilo con poca proporción en producto grueso, según el cual se realiza en una primera fase una operación de polimerización o copolimerización bajo agitación de turbulencia elevada, en una composición monómera a base de cloruro de vinilo, hasta que se obtenga un grado de conversión de la composición monómera del 5 al 15 %, eventualmente se añade al medio reaccional una cantidad complementaria de una composición monómera a base de cloruro de vinilo idéntica a ó diferente de la empleada durante la primera fase, y después se realiza durante la segunda fase, en el medio reaccional así formado, una operación de polimerización o de copolimerización final a una velocidad de agitación lenta, caracterizado porque se introduce en el medio reaccional, antes de que su proporción ponderal en polímero o copolímero haga alcanzado el 15 %, al menos un compuesto auxiliar elegido en el grupo formado por:
- a) los copolímeros de 80 a 98 % y preferentemente de 90 a 96 % en peso de acetato de vinilo y de 2 a 20 % y preferentemente de 4 a 10 % en peso de al menos un ácido elegido en el grupo formado por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido maléico, de viscosidad límite comprendida entre 0,10 y 0,25 y
- b) los condensados de óxido de etileno sobre polipropileno glicol, de peso molecular comprendido entre 900 y 2.300, cuya relación ponderal óxido de etileno/propileno glicol está comprendida entre 10 y 90 %, y porque se regula la velocidad de reacción de modo que la duración durante la cual la proporción ponderal en polímero o copolímero del medio

reaccional está comprendida entre 15 y 25 %, sea inferior a 45 minutos.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de copolímero de acetato de vinilo y de al menos uno de los ácidos mencionados introducidos en el medio reaccional, llevado a la totalidad de la composición monómera empleada, está comprendida entre 1 y 600 ppm.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grado de condensado de óxido de etileno sobre polipropileno glicol introducido en el medio reaccional llevado a la totalidad de la composición monómera empleada, está comprendido entre 1 y 50 ppm y preferentemente entre 1 y 15 ppm.

15. 4.- Procedimiento de preparación en masas, en dos fases, de polímeros y copolímeros a base de cloruro de vinilo con poca proporción de producto grueso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

12 SET. 1978

RHONE-POULENC INDUSTRIES.-

J.M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p.p. Firmado: Alejandro Calle López