

AÑO 1959

Expediente núm.



246669

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
246669

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

SOLVAY & CIE., de nacionalidad
belga domiciliado en 33, rue Prince Albert,
calle de Ixelles, Bruselas, Bélgica. ~~RÚBEX~~

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE CLORURO
DE VINILO"

Nº 12438

Agente Sr. ELZABURU

246669

P- 17.605

Caso S57/17

20 FEB 1958

246669



1958

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLWAY & CIE, entidad belga, establecida en 33,
rue Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por;

"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE CLORURO DE VINILO"

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación del cloruro de vinilo monómero obtenido por descomposición térmica de dicloroetanos.

5 Se sabe que la velocidad de polimerización del cloruro de vinilo y las propiedades de los polimeros obtenidos dependen en gran parte del grado de pureza del monómero. Es bien sabido que el cloruro de vinilo obtenido por pirolisis del 1,2-dicloroetano contiene diversas impurezas que incluso en estado de indicios, ejercen una influencia considerable sobre el proceso de polimerización.

10

246669

20



Para eliminar estas impurezas, se han propuesto ya diferentes tratamientos, tales como el lavado del monómero por ácido sulfúrico concentrado, el paso sobre materias adsorbentes como el carbon activo, la puesta en contacto del producto gaseoso con una solución de bisulfito alcalino, etc.

La velocidad de polimerización de los monómeros tratados por estos procedimientos se aumenta algo, pero la facultad de polimerización del monómero es, sin embargo, todavía inferior a la del cloruro de vinilo preparado por síntesis a partir del acetileno y de cloruro de hidrógeno.

Se ha descubierto ahora que el cloruro de vinilo monómero preparado por pirolisis de un dicloroetano podía purificarse para dar un monómero rápidamente polimerizable tratándole por cloruro de hidrógeno en fase vapor en presencia de un catalizador de hidroclocación.

Como catalizador, se utilizan ventajosamente cloruros metálicos depositados sobre soportes porosos, en particular catalizadores a base de cloruro mercurico depositado sobre carbón activo, sílice o alúmina gelatinosa que se utilizan corrientemente para la síntesis del cloruro de vinilo a partir de acetileno y de cloruro de hidrógeno.

Según una variante particularmente interesante del procedimiento, se hacen pasar los gases de pirolisis, después de haber separado una fracción importante del dicloroetano no transformado, en una columna que contiene carbón activo impregnado de cloruro mercurico, mantenida a una temperatura próxima a 100° C. Se obtiene una purificación satisfactoria haciendo pasar la mezcla de cloruro de vinilo y de cloruro de hidrógeno sobre carbón activo que contiene $HgCl_2$ a razón de 20 a 75 gramos de Hg por kg. de catalizador, realizando el paso de los gases a una veloci-



246669

dad espacial de 20 a 200 h⁻¹.

Después de purificación, los gases se tratan de la manera usual, por lavado con agua en uno o varios lavadores, neutralización por sosa caustica, secado sobre materia adsorbente tal como el gel de sílice, y rectificación para la separación de los productos pesados y ligeros.

EjemPlo

Se piroliza 1,2-dicloroetano que contenga 0,2 gramos de cloruro férrico por kg., a una temperatura de 525-550° C. en un tubo vacío de acero inoxidable, de 1 metro de largo y 50 mm. de diámetro. Para el consumo de dicloroetano de 19 moles/h. el índice de conversión por pasada es de 55%. Después de distensión, los gases se enfrían entre -15 y -20° C. para condensar el dicloroetano no transformado que se recicla a la pirolisis. Los gases se lavan en un lavador con agua desmineralizada; después por una solución de sosa cáustica. Después de secar sobre gel de sílice, se rectifica el cloruro de vinilo. Si se somete el cloruro de vinilo a la polimerización en dispersión acuosa, en presencia de 0,3% de azodiisobutironitrilo y de un coloide protector, a una temperatura de 50° C se obtiene solamente un índice de polimerización del cloruro de vinilo de 2 a 5% después de 11 horas.

Si la mezcla de cloruro de vinilo y de cloruro de hidrógeno, obtenida después de separar la mayor parte del dicloroetano no transformado, se hace pasar a razón de 10,5 moles/h por un tubo de 50 mm. de diámetro y de 3 m. de longitud conteniendo carbon activo impregnado de cloruro mercurico (50 gr. Hg/kg) mantenido a unos 100° C y se priva a continuación del exceso de HCl y se rectifica como se ha indicado antes, se obtiene un monó-



246669

mero que se polimeriza con un índice de conversión de 95% en 11 horas según el ensayo de polimerización señalado arriba. Este ensayo ilustra la influencia notable del procedimiento de purificación por paso sobre un catalizador de hidroclocación.

5 El ensayo se ha realizado en continuo durante 1087 horas sin comprobar ninguna disminución de la eficacia del catalizador utilizado para la reacción de purificación, lo que corresponde en las condiciones del ensayo, a una depuración mínima de 120 kg. de monómero por litro de catalizador. En este momento, 10 la polimerización del cloruro de vinilo purificado se efectuaba siempre con un índice de conversión de 95% de 11 horas.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 22 de Enero de 1958, bajo el n.º 445.847 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial. 15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.º.- Procedimiento para la purificación del cloruro de vinilo obtenido por pirolisis de los dicloroetanos caracterizado porque se hace pasar el monómero mezclado con cloruro de hidrógeno, en fase vapor, sobre un catalizador de hidroclocación.

25 2.º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de cloruro de vinilo y de cloruro de hidrógeno obtenida por pirolisis del dicloroetano se separa de la mayor parte del dicloroetano no transformado y se pone en contacto con un catalizador de hidroclocación.



246669

20 5 59

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la hidroclicación se efectúa a una temperatura de unos 100^o C, en presencia de un catalizador constituido por carbon activo impregnado de cloruro mercurico.

5 4^a.- Procedimiento para la purificación de cloruro de vinilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de cinco hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 20 ENE 1959

P.A.

~~Antonio Esteban~~
[Handwritten signature]