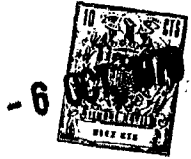


584277

PATENTE DE INVENCION

Cas ICI 69/91 -

| | |
|----------------------|-------------------------|
| SECCION TECNICA | ICI Case MD 22225/22226 |
| CLASIFICACION I.P.C. | |
| CL. ECO8 | |
| 22.1AW.F | |



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE MONOMEROS CLORADOS
OLEFINICAMENTE INSATURADOS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residen-
te en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., In-
glaterra.

Esta invención se relaciona con un proceso mejorado para la fabricación de polímeros que contienen cloro, y especialmente para la fabricación de cloruro de polivinilo.

Los polímeros que contienen cloro, por ejemplo, cloruro de polivinilo, se utilizan ampliamente en la in-



dustria y ya es conocido que los monómeros que contienen cloro olefinicamente insaturados a partir de los cuales se producen dichos polímeros mediante polimerización (por ejemplo, cloruro de vinilo) pueden obtenerse de varias formas.

5. Hasta el presente, se ha considerado necesario aislar el monómero polimerizable de cualquier medio de reacción en el cual aquel se forma y purificar dicho monómero antes de utilizarlo en la polimerización al polímero, pero, sorprendentemente, se ha encontrado que dicho aislamiento y purificación son innecesarios cuando el monómero se produce por la deshidrocloración de hidrocarburos saturados clorados en un medio líquido alcalino, y que el monómero producido de este modo puede convertirse fácilmente y convenientemente en polímeros útiles sin eliminación del medio de reacción en el cual se forman. Este descubrimiento permite que la producción de los polímeros se simplifique enormemente, consiguiéndose considerables economías en la operación.

10. Así, de acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de polímeros de monómeros clorados olefinicamente insaturados, en donde el monómero clorado olefinicamente insaturado se produce por deshidrocloración de un hidrocarburo alifático, saturado, clorado, en un medio líquido alcalino, y se polimeriza sin separación del medio en el cual se forma.

15. Así, de acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para la fabricación de polímeros de monómeros clorados olefinicamente insaturados, en donde el monómero clorado olefinicamente insaturado se produce por deshidrocloración de un hidrocarburo alifático, saturado, clorado, en un medio líquido alcalino, y se polimeriza sin separación del medio en el cual se forma.
20. La invención es especialmente aplicable a la producción de polímeros de cloruro de vinilo, pero también puede aplicarse, si se desea, a la producción de polímeros de otros monómeros polimerizables, por ejemplo, cloruro de vinilideno. El término "polímeros" no solo incluye a los homopolímeros sino también a los copolímeros, por ejemplo, los copolímeros de dos o más



1977

- monómeros que contienen cloro y copolímeros derivados de uno o más monómeros polimerizables que no contienen cloro, por ejemplo etileno o propileno. En el caso de copolímeros, la totalidad o parte de los comonómeros puede producirse en la etapa de deshidrocloración mediante el empleo de hidrocarburos clorados apropiados aunque puede ser más conveniente para aquellos otros que el monómero olefínico principal que contiene cloro sea añadido como tal después de la deshidrocloración pero antes o durante la polimerización.
- 5.
10. Los hidrocarburos saturados clorados que pueden emplearse en el proceso de esta invención como precursores para el monómero polimerizable que contiene cloro, incluyen a los tricloroetanos (especialmente, 1:1:2-tricloroetano) y a los dicloroetanos (especialmente, 1:2-dicloroetano) o mezclas de los mismos, pero entre éstos se prefiere al 1:2-dicloroetano. Los dicloroetanos son deshidroclorados para formar cloruro de vinilo y los tricloroetanos para formar cloruro de vinilideno.
- 15.
- La deshidrocloración de los hidrocarburos clorados saturados para formar los monómeros que contienen cloro pueden efectuarse, en forma conocida, en un medio líquido alcalino. Así, el medio líquido alcalino puede ser un medio acuoso o un medio líquido orgánico, alcalinizado por la incorporación de una base.
- 20.
- La base empleada será cualquier base capaz de deshidrocloración del hidrocarburo saturado clorado e incluye a los hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos y aminas, así como mezclas de los anteriores. Con preferencia, se emplea por lo menos la cantidad estequiométrica de la base con respecto al hidrocarburo clorado saturado con el fin de consumir el hidrocarburo clorado saturado. El hidróxido
- 25.
- 30.



de metal alcalino preferido es el hidróxido sódico. En general, son aplicables a la etapa de deshidrocloración del proceso integrado de la presente invención, los hidróxidos de metal alcalino acuosos, o hidróxido de metal alcalino, junto con un alcohol alifático inferior y tal como se emplean en los procesos conocidos para la deshidrocloración de hidrocarburos saturados clorados (especialmente, 1,2-dicloroetano).

5. Sin embargo, se prefiere el empleo de no más del 12 % por encima de la cantidad estequiométrica del hidróxido de metal alcalino por mol del hidrocarburo clorado saturado, especialmente en el caso de 1,2-dicloroetano y dicha concentración se prefiere particularmente cuando el hidróxido de metal alcalino se utiliza junto con un alcohol alifático inferior que no contiene más de 4 átomos de carbono (por ejemplo alcohol metílico).

10. Pueden obtenerse unos resultados valiosos empleando una amplia gama de concentraciones de hidróxido de metal alcalino (que con preferencia es hidróxido sódico) en un medio acuoso, alcohólico o acuosoalcohólico. Por ejemplo, pueden ser utilizadas concentraciones iniciales de hidróxido sódico en el medio líquido del orden del 6 al 37 % con concentraciones de metanol en el medio del orden del 40 al 63 %. A través de la presente memoria y reivindicaciones, estas concentraciones se indican en peso, refiriéndose a las concentraciones en el medio líquido de deshidrocloración (es decir, alcohol o agua o mezclas de ellos,

15. más base). Generalmente, cuanto más altas sean las concentraciones de hidróxido sódico y metanol, dentro de estas gamas, más elevada será la selectividad. Pueden obtenerse unos resultados buenos empleando una solución o lechada de hidróxido sódico sólido en un medio líquido que comprende metanol y que puede contener también una pequeña cantidad de agua. Por ejemplo, puede en-



plearse una lechada que contiene tanto como 37 partes (en peso) de hidróxido sódico en 63 partes de metanol o 33 partes de hidróxido sódico en 57 partes de metanol y 10 partes de agua. Cuando se emplea dicho procedimiento no solamente se consigue:

5. (a) una conversión sustancialmente completa del hidrocarburo clorado saturado.
- (b) un alto grado de selectividad a monómero.
- (c) un monómero de elevado grado de pureza.
- (d) una elevada velocidad de deshidrocloración,
10. sino que también se consigue otra característica más deseable, en especial una productividad muy elevada de monómero por unidad de volumen de medio líquido.

Las temperaturas de reacción empleadas en la etapa de deshidrocloración son muy bajas, obteniéndose buenos resultados en la región de 50 a 100°C. Si se desea, puede utilizarse presiones atmosféricas o superatmosféricas.

- La polimerización del monómero clorado olefinicamente insaturado, por ejemplo, cloruro de vinilo, en el medio de reacción bruto, no requiere en especial unas técnicas complicadas y sofisticadas. Puede efectuarse por procedimientos normales, tales como los conocidos procedimientos de polimerización en suspensión o en emulsión. Por lo tanto, la polimerización puede efectuarse introduciendo en el medio de reacción bruto los iniciadores de polimerización (por ejemplo peróxido de lauroilo) y los agentes de suspensión (por ejemplo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados) y manteniendo la mezcla a temperaturas del orden de 50 a 70°C en función del tipo de producto de cloruro de polivinilo u otro polímero clorado correspondiente deseado.

La mezcla de reacción bruta procedente de la etapa de deshidrocloración puede contener, en función de los



- reactantes particulares y condiciones de reacción empleados, el monómero clorado olefínicamente insaturado junto con la sal de cloruro de la base, y cualquier base sin consumir, alcohol alifático (cuando este se utiliza en la etapa de deshidrocloración),
5. agua y los posibles subproductos orgánicos. Especialmente, cuando se ha empleado un alcohol en la etapa de deshidrocloración y, por consiguiente, está presente en la mezcla de reacción bruta resultante, es conveniente neutralizar todo o parte del exceso de la base por adición de un ácido (convenientemente un ácido
10. mineral, por ejemplo ácido clorhídrico) antes de la etapa de polimerización.

- Sorprendentemente, la polimerización del monómero en este medio líquido bruto puede efectuarse en el presente proceso para dar un polímero de propiedades físicas y químicas deseables. Incluso si se forma acetileno con el cloruro de
15. vinilo, por ejemplo hasta 3.000 ppm en peso, como resultado de una deshidrocloración bastante más drástica de la alimentación orgánica y/o si el medio de reacción contiene productos de hidrólisis, tal como etilenglicol, pueden obtenerse todavía, de acuerdo
20. con el presente proceso, productos de cloruro de polivinilo de buenas propiedades físicas y químicas.

- La etapa de polimerización puede realizarse en el mismo recipiente que la etapa de deshidrocloración o, si se desea, en un recipiente diferente. Las etapas de deshidrocloración y polimerización del presente proceso, pueden efectuarse
25. discontinua o continuamente o en una combinación de tales técnicas. Un simple medio de llevar a cabo este tipo de proceso consiste en efectuar la deshidrocloración en un autoclave, bajo presión autógena, de modo que el monómero no se pierda por volatilización y cuando se completa la reacción, lo cual se demues-
- 30.



tra porque no se produce ninguna presión adicional, la polimerización se efectúa en el mismo autoclave. En particular, el 1,2-dicloroetano puede alimentarse al interior de un solo autoclave y extraerse y recuperarse del mismo el producto de cloruro de polivinilo. Alternativamente, la mezcla de reacción agotada puede extraerse del deshidroclorador y alimentarse a otro recipiente en el que se efectúa la polimerización. Puesto que el tiempo requerido para el proceso de polimerización y ulterior limpieza del recipiente de polimerización es mucho más largo que el tiempo requerido para la deshidrocloración, esto puede tener la ventaja de que pueda formarse un stock de mezcla de reacción de la etapa de deshidrocloración mientras avanza la polimerización. Así, la limpieza del recipiente de deshidrocloración, al mismo tiempo que se produce el monómero, no supone detrimento alguno.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan la presente invención.

EJEMPLO 1
=====

El aparato comprende un autoclave de 600 ml, revestido con níquel, acoplado con un dispositivo automático controlador de la temperatura, un agitador y un manómetro. En el autoclave se carga, a temperatura ambiente, una solución acuosa que contiene 36 g de hidróxido sódico, 340 g de agua y 84 g de 1,2-dicloroetano. Esto representa aproximadamente un exceso de 6 moles % por encima de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico, con respecto al 1,2-dicloroetano. El contenido del recipiente se calienta a una temperatura de 70 - 75°C, manteniéndose en ella, hasta que la presión cesa de elevarse.



A la mezcla de reacción bruta se añade, bajo presión de nitrógeno, una suspensión acuosa que contiene 0,3 g de peróxido de lauroilo, como iniciador de la polimerización, y 0,3 g de un acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, comercialmente disponible con el nombre "Alcotex" (marca registrada); como agente de suspensión. La temperatura de polimerización se mantiene durante la noche a 72°C, siendo la presión máxima de 11 kg/cm² relativos. Cuando la polimerización es prácticamente completa, el autoclave se enfría y se separa el polímero producido. La conversión del 1,2-dicloroetano a cloruro de polivinilo fué del 78 %. El polímero resultó ser de una calidad similar a la de un cloruro de polivinilo comercial que había sido producido por cracking térmico de 1,2-dicloroetano seguido por aislamiento, purificación y polimerización del cloruro de vinilo purificado, bajo las condiciones de polimerización de este ejemplo.

EJEMPLO 2
=====

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se carga, a temperatura ambiente una solución acuosa metanólica que contiene 63 g de hidróxido sódico, 115 g de metanol, 20 g de agua y 149 g de 1,2-dicloroetano. Esto representa aproximadamente un exceso de 5,3 moles % por encima de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico con respecto al 1,2-dicloroetano y concentraciones de hidróxido sódico y metanol en la solución acuosa metanólica inicial del 33 y 58 % respectivamente. El contenido del recipiente se calienta a una temperatura del orden de 70 a 75°C, y se mantiene en ella, en cuyo tiempo la presión cesa de elevarse. Se añade ácido clorhídrico para neutralizar el



hidróxido sódico en exceso y la polimerización se efectúe bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1. La conversión del 1,2-dicloroetano a cloruro de polivinilo fué del 82 %. El polímero resultó ser de una calidad similar a la de un cloruro de polivinilo comercial que había sido producido por cracking térmico de cloruro de polivinilo, seguido por aislamiento, purificación y polimerización del cloruro de vinilo purificado, bajo las condiciones de polimerización de este ejemplo.

EJEMPLO 3
=====

10. Se llevaron a cabo dos experimentos adicionales en un aparato que comprende un matraz de vidrio de 3 cuellos, de medio litro, equipado con un agitador, termómetro, calentador eléctrico y un condensador de doble reflujo, enfriado con agua. En el matraz se colocan 18 g de hidróxido sódico, 159 g de agua, 15. 122 g de metanol y 40,5 g de 1,2-dicloroetano. Esto representa un exceso del 10 % por encima de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico con respecto al 1,2-dicloroetano y concentraciones de hidróxido sódico, agua y metanol, en el medio acuoso metanólico inicial, del 6, 53 y 41 %, respectivamente. La temperatura de reacción estaba en la gama de 69 a 80°C y el tiempo de reacción fué de 4 horas. Se obtienen 23,3 g de cloruro de vinilo. La conversión de 1,2-dicloroetano fué del 100 % y la selectividad del 1,2-dicloroetano a cloruro de vinilo fué del 91 %. 20. El cloruro de vinilo contenía 120 ppm de acetileno y la cantidad de cloruro de vinilo producido por unidad de volumen de medio 25. líquido original fué de 0,068 g/cm³.

En el interior del matraz ya descrito se colocan 111 g de hidróxido sódico, 187 g de metanol y 250 g de 1,2-



dicloroetano. Esto representa un 10 % por encima de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico con respecto al 1,2-dicloroetano y concentraciones de hidróxido sódico y metanol, en el medio metanólico inicial, del 37 y 63 %, respectivamente. La

5. temperatura de reacción era del orden de 53 a 60°C y el tiempo de reacción fué de 4 horas. Se obtuvieron 152 g de cloruro de vinilo. La conversión de 1,2-dicloroetano fué del 100 % y la selectividad del 1,2-dicloroetano a cloruro de vinilo fué del 96 %. El cloruro de vinilo contenía 80 ppm de acetileno y la

10. cantidad de cloruro de vinilo producido por unidad de volumen de medio líquido original fué de 0,348 g/cm³.

En el aparato descrito en el ejemplo 1, se efectuó otro experimento. En el autoclave se cargaron 68 g de hidróxido sódico, 178 g de metanol y 156 g de 1,2-dicloroetano.

15. Esto representa un 8 % por encima de la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico con respecto al 1,2-dicloroetano y concentraciones de hidróxido sódico y metanol, en el medio metanólico, del orden de 37 y 63 %, respectivamente. La temperatura de la reacción estaba comprendida entre 50 y 58°C y después de un

20. tiempo de reacción de 4 horas, la presión, que había alcanzado 8,05 kg/cm² relativos, cesó de incrementar. Se obtuvieron 95 g de cloruro de vinilo. La conversión de 1,2-dicloroetano fué del 100 % y la selectividad del 1,2-dicloroetano al cloruro de vinilo fué del 96 %. El cloruro de vinilo producido por unidad

25. de volumen de medio líquido original fué de 0,342 g/cm³.

El cloruro de vinilo producido en los tres experimentos era evidentemente adecuado para la conversión en el medio de deshidrocloración agotado a cloruro de polivinilo de calidad similar a la de un cloruro de polivinilo comercial producido por cracking térmico de 1,2-dicloroetano seguido por ais-

30.



lamiento, purificación y polimerización del cloruro de vinilo purificado.

NOTA
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra, nº 48889/69 y 48890/69, ambas solicitudes presentadas el
10. 6 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO
15. CEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE MONOMEROS CLORADOS OLEFINICAMENTE INSATURADOS, caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la producción de polímeros de monómeros clorados olefínicamente insaturados, caracterizado porque el monómero clorado olefínicamente insaturado
20. se obtiene por deshidrocloración de un hidrocarburo alifático, saturado, clorado, en un medio líquido alcalino, y se polimeriza sin separación del medio en el cual se forma.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como mínimo la cantidad estequiométrica de una base con respecto al hidrocarburo alifático,
25. saturado, clorado.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque no se utiliza más del 12 % por encima de



la cantidad estequiométrica de hidróxido de metal alcalino por mol del hidrocarburo alifático, saturado, clorado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el hidróxido de metal alcalino se emplea
5. junto con un alcohol alifático inferior que no contiene más de 4 átomos de carbono.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el alcohol es metanol.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 y 5, caracterizado porque el hidróxido de metal alcalino es hidróxido sódico.
10.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la concentración inicial de hidróxido sódico en el medio metanólico o en una solución acuosa metanólica es del orden del 6 al 37 % y con concentraciones iniciales de metanol del orden del 40 al 63 %.
15.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de deshidrocloración se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 100°C.
20.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo alifático, saturado, clorado, es 1,2-dicloroetano, y el monómero clorado olefínicamente insaturado obtenido por deshidrocloración es cloruro de vinilo.
25.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se efectúa en el mismo recipiente utilizado para la etapa de deshidrocloración.

30. 11.- Procedimiento para la producción de po-



- 13 - 384277



límeros de monómeros clorados oléfinicamente insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 OCT. 1970

5.

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

Elmador F. Hernández Ruiz

A handwritten signature in dark ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.