



P.- 51.187

DCR-B-PKT/AMD S.71/34

404474

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 5-3-75

Int. Cl.:	C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE COPOLIMEROS HOMOGENEOS DE CLORURO DE VINILO CON UN MONOMERO DIFICILMENTE CONDENSABLE"

(Clase Internacional C08f)

=====

26.6.72.

404474



La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de copolímeros homogéneos de cloruro de vinilo con comonómeros difícilmente condensables.

5 Los copolímeros de cloruro de vinilo obtenidos de acuerdo con los procedimientos clásicos de polimerización son por lo general heterogéneos, es decir que se obtienen polímeros en los cuales el contenido de comonómeros en la cadena polímera varía de acuerdo con el grado de avance de la reacción.

10 En los casos en que se utilizan comonómeros difícilmente condensables, los copolímeros no se pueden obtener de una manera económica debido a que, al final de la polimerización, queda una cantidad importante de cloruro de vinilo cuya recuperación se hace difícil a causa de la presencia de estos comonómeros difícilmente condensables, siendo necesario para esta recuperación un equipo complementario costoso.

15 Por lo demás, es bien conocida la polimerización del cloruro de vinilo operando a una presión de vapor inferior a la presión de vapor saturante del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización (Patente Belga 686.088 de fecha 29.8.1966, a nombre de la firma titular de la presente invención) y la eliminación del calor de la reacción de polimerización por vaporización de un

20
25
26.6.72.

404474



monómero líquido, en este caso propileno, inyectado en el medio de reacción (Patente Belga 719.156, de fecha 7.8.1968, a nombre de Badische Anilin und Soda-Fabrik).

5 No obstante, si la eliminación del calor de reacción se puede asegurar mediante la vaporización del o de los monómeros líquidos, no es posible, por el contrario, cuando se utiliza una mezcla de monómeros que comprende cloruro de vinilo y un monómero difícilmente condensable, condensar de manera económica y práctica el o
10 los monómeros así gasificados en un condensador dispuesto fuera del autoclave, debido a que los monómeros difícilmente condensables se comportan en el condensador como un gas inerte e impiden, acumulándose en el mismo, el funcionamiento del condensador, y por consiguiente la condensación de los monómeros más fácilmente condensables, y en particular del cloruro de vinilo.

15 Por ello, es en este caso necesario purgar constantemente el condensador, lo cual obliga a una recompresión del gas purgado o implica su no recuperación.

20 Se ha encontrado ahora un procedimiento de copolimerización del cloruro de vinilo que permite obtener de una manera económica copolímeros homogéneos de cloruro de vinilo con uno o varios comonómeros difícilmente condensables.

25
26.6.72.

Por copolímeros homogéneos, se entienden

404474



aquí copolímeros en los cuales la distribución de los monómeros en la cadena polimera es regular y no varía sensiblemente en el curso de la reacción.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de copolímeros homogéneos de cloruro de vinilo y de uno o varios comonómeros difícilmente condensables, que consiste en copolimerizar el cloruro de vinilo en presencia de uno o de varios catalizadores formadores de radicales, y de una sustancia sólida
10 inerte en las condiciones de polimerización, a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C y a una presión inferior a la presión de vapor saturante del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización, caracterizado porque, para obtener copolímeros homogéneos, se lleva a cabo
15 la copolimerización en lecho fluidizado con ayuda de un gas de fluidización constituido por una mezcla de cloruro de vinilo y del o de los comonómeros difícilmente condensables cuya composición se mantiene constante.

20 Por monómero difícilmente condensable, se entiende aquí cualquier monómero cuya temperatura de ebullición a la presión atmosférica sea inferior a -40°C.

La invención se refiere también a un dispositivo para la ejecución del procedimiento reivindicado, que comprende:

- Un reactor de lecho fluido.

25
26.6.72.

404474 -3



- Medios que aseguran el suministro del caudal de los monómeros en forma líquida introducidos en el reactor.
- Medios que aseguran la condensación sin expansión de los monómeros gaseosos liberados durante la vaporización de los monómeros líquidos, de tal suerte que la presión del medio de reacción permanezca constante.
- 5 - Medios que permiten controlar y ajustar la composición de los monómeros en el gas de fluidización.
- Medios que permiten el recirculado de los monómeros líquidos al reactor.
- 10 - Medios que permiten la introducción en el reactor de la sustancia sólida, al comienzo o en el curso de la reacción.
- Medios que permiten la introducción del o de los catalizadores en el reactor.
- 15

El reactor de polimerización es un reactor de lecho fluido, en el cual el gas de fluidización es la mezcla de monómeros gaseosos.

20 La introducción de la mezcla de cloruro de vinilo y de uno o varios comonómeros líquidos en el reactor asegura una regulación térmica eficaz y económica del procedimiento de polimerización.

25 En efecto, el o los monómeros introducidos en estado líquido en el reactor de polimerización sufren una vaporización que asegura el aporte de las frigorías

26.6.72.

404474



necesarias para la eliminación del calor de polimerización y mantiene constante la temperatura de polimerización gracias a la servidumbre de la válvula de entrada de los monómeros líquidos a la temperatura del medio de reacción.

5 La introducción continua de los monómeros tiene por efecto aumentar la presión del medio de reacción. Ahora bien, puesto que ésta debe mantenerse en todo momento constante y tal que la presión parcial del cloruro de vinilo sea inferior a su presión de vapor saturante, los
10 monómeros gaseosos en exceso se condensan sin expansión en un condensador situado en el exterior del reactor, ajustando el caudal de agua de refrigeración del condensador, y se envían de nuevo al depósito de partida para ser recirculados.

15 Una de las ventajas del procedimiento consiste en que no se hace intervenir expansión y recompresión subsiguiente de la mezcla de monómeros o de una parte de ésta.

Más adelante se da una descripción detallada de la regulación de la polimerización.
20

El sistema de regulación permite controlar de una manera eficaz y precisa la temperatura de los granos de polímero, lo cual es particularmente difícil teniendo en cuenta la deficiente conductividad térmica de estos granos y la imposibilidad de refrigerar sufi-
25
26.6.72.

404474



cientemente por el sistema usual de la doble envolvente.

Además de ello, este sistema de regulación permite llevar a cabo la polimerización y la regulación en reactores de cualquier tamaño.

5 Las condiciones generales de polimerización se describen en los ejemplos que figuran más adelante.

10 La sustancia sólida que se puede utilizar en el procedimiento de la invención debe ser inerte en las condiciones de polimerización. Se puede presentar en forma pulverulenta, de gránulos o de fibra.

La naturaleza de esta fase sólida puede ser cualquiera, siempre que la misma no constituya o no contenga un inhibidor de polimerización.

15 A título de ejemplo, se pueden citar amianto, sílice, perlita, etc.

20 No obstante, se prefiere emplear resinas y, de manera muy particular, el poli(cloruro de vinilo), un copolímero de cloruro de vinilo o una resina que se desee mezclar con el polímero a obtener.

25 La cantidad de fase sólida introducida previamente en el reactor es variable, y la relación fase sólida/monómero a polimerizar no es crítica. Sin embargo, se prefiere utilizar de 1 a 20% de sustancia sólida con relación al peso de monómero a obtener.

26.6.72..

404474



La sustancia sólida se puede introducir totalmente o en parte al comienzo de la reacción, pudiendo ser introducida la parte restante en el transcurso de la reacción, de manera fraccionada o no.

5 Como catalizadores para la copolimerización, se pueden emplear todos los catalizadores o todos los sistemas catalíticos utilizados habitualmente para la polimerización del cloruro de vinilo, y en particular los catalizadores generadores de radicales libres solubles en el
10 cloruro de vinilo monómero.

El catalizador se puede utilizar de diversas maneras, con la condición de que se asegure un buen reparto del mismo en la sustancia sólida inerte.

15 En particular, se puede disolver el catalizador en un disolvente adecuado, por ejemplo el o los monómeros, mezclarlo con el sólido inerte y evaporar a continuación el disolvente bajo vacío, o bien introducir el catalizador en polvo y la sustancia inerte en el reactor y asegurar una dispersión satisfactoria de aquél en el sólido por mezclado mecánico simple.
20

A título de ejemplo de catalizador, se pueden citar el peróxido de benzóilo, el perpivalato de tercbutilo, el azodiisobutironitrilo, el peróxido de dicloro-benzóilo, el peróxido de 3,3 di-tercbutilo, el 2,2 azo-bis
25 (2,4-dimetil)valeronitrilo, los peroxidicarbonatos de dial
26.6.72.

404474



cohilo y, en particular, el peroxidicarbonato de dicetilo, los peróxidos de sulfonilo y, en particular, el peróxido de acetilciclohexanosulfonilo.

5 La cantidad de catalizador utilizada está comprendida preferentemente entre 0,01 y 5% en peso, con relación al monómero utilizado.

10 La reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C, con preferencia entre 50 y 70°C, bajo una presión tal que la presión parcial del cloruro de vinilo sea inferior a la presión de vapor saturante del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización, y preferiblemente está comprendida entre el 50 y el 98%, con preferencia entre el 80 y el 95%, de esta última.

15 Entre los monómeros copolimerizables con el cloruro de vinilo, se pueden citar todos los comonómeros difícilmente condensables que tienen una temperatura de ebullición a la presión atmosférica inferior a -40°C, y en particular el etileno, el fluoruro de vinilo, el 20 fluoruro de vinilideno, el propileno, etc.... La mezcla de monómeros puede comprender, además, uno o varios como números fácilmente condensables.

25 Por copolimerización, se entiende la polimerización del cloruro de vinilo con uno o varios comonómeros y, por ejemplo, con etileno, con etileno y propileno, 26.6.72.

404474 -3



con etileno y acetato de vinilo, con etileno, propileno y acetato de vinilo, etc....

5 Se pueden obtener igualmente, gracias al procedimiento de la invención, resinas de estabilización mejorada, introduciendo los estabilizantes en el reactor en el transcurso o al final de la reacción, o bien en la fase sólida de partida.

10 El procedimiento de la invención presenta un interés económico considerable por el hecho de que se mejoran netamente los rendimientos de polimerización al eliminar sobre todo las operaciones auxiliares y en particular las operaciones de lavado, filtrado con succión y secado de la resina, así como la limpieza de los autoclaves por el hecho de la ausencia de formación de costras.

15 Asegura la producción de resinas de excelente calidad, debido a que permite un control extremadamente preciso de las condiciones de polimerización. Además, contrariamente a los procedimientos clásicos de polimerización, los monómeros pueden ser recuperados fácilmente y recirculados inmediatamente sin operación ulterior de purificación.

20

Debido a que se opera en estado seco, lo cual evita el problema de la corrosión, se puede utilizar una extensa gama de materiales para la fabricación del equipo, y en particular los materiales menos costosos tales como los aceros ordinarios.

25
26.6.72.



404474

Las resinas que se pueden preparar con ayuda del procedimiento de la invención tienen un número K comprendido entre 40 y 80 para temperaturas de polimerización comprendidas entre 40 y 80°C.

5 Se pueden obtener resinas que tienen un peso específico aparente por apisonado comprendido entre 0,25 y 0,86 kg/dm³.

10 Las resinas obtenidas pueden presentar un grado elevado de pureza y, por ello, una transparencia excelente. Esto está ligado principalmente al hecho de que se puede evitar la presencia de sustancias extrañas que impurificarían el polímero en el transcurso de la polimerización.

15 A título de ejemplo de la realización del procedimiento de la invención, se ha esquematizado, en la figura 1, una instalación que utiliza un reactor de lecho fluido, que es particularmente apropiada para la puesta en práctica del procedimiento reivindicado.

20 Los diferentes dispositivos y medios de regulación empleados se utilizan corrientemente en las instalaciones de este tipo y son bien conocidos por los expertos en la técnica.

25 El equipo de la figura 1 comprende un reactor de lecho fluido 1, constituido por un elemento cilíndrico 2 que tiene 900 mm de altura y 150 mm de diámetro,
26.6.72.

404474

-3



5 y cuya parte inferior 4, está constituida por un elemento cónico de 500 mm de altura y de 22 mm de diámetro en la base. La parte superior del reactor está provista de un ensanchamiento 3 constituido por una sección cónica coronada por una parte cilíndrica que tiene un diámetro de 450 mm. El ángulo entre la pared de la sección cónica y la vertical es de 20°, lo cual impide la formación de depósitos de polímero en la sección cónica.

10 La fluidización del sólido se asegura por medio de una corriente de monómeros gaseosos que es puesta en circulación por un compresor 6. La temperatura del gas que entra en el reactor se puede ajustar con ayuda del cambiador de calor 7.

15 El circuito de monómeros gaseosos 5 se puede alimentar con monómeros gaseosos de nueva aportación por intermedio de depósitos de monómeros líquidos (cloruro de vinilo) 16 mantenidos bajo presión, de una válvula 23 y de un evaporador 17.

20 Los comonómeros introducidos en estado gaseoso, se almacenan en el depósito 25, y se introducen en el circuito de fluidización 5 mediante la canalización 26, con ayuda de la válvula 27.

25 El cloruro de vinilo y los comonómeros introducidos en estado líquido se almacenan en el depósito 14 y pueden ser inyectados en el reactor mediante la canalización 26.6.72.

404474

-3



lización 8, ajustándose su caudal por intermedio de la válvula 9 que está gobernada o controlada por el dispositivo de medida de la temperatura del medio de reacción constituido por el detector 21 y el regulador 10.

5 La presión que reina en el reactor se mantiene constante por medio de la válvula 11 mandada por el regulador 12, en función de la presión medida por el detector 22.

10 La apertura de la válvula 11 hace aumentar el caudal de agua de refrigeración en el condensador 13, lo cual permite condensar la cantidad de cloruro de vinilo y de comonomeros, necesaria para mantener la presión constante en el reactor.

15 Los condensados se recogen en el depósito 14.

La bomba 19 sirve para recircular el condensado recogido en el depósito 14.

20 El catalizador almacenado en 15 se puede introducir por medio de la válvula 20, por la canalización 8.

Ejemplo 1

25 En una instalación tal como la representada
26.6.72. en la figura 1 adjunta y que se acaba de describir, se lleva a cabo la copolimerización del cloruro de vinilo y del etileno en una relación molar en la fase gaseosa de

404474

-3



50/50, en presencia de 1 kg de poli(cloruro de vinilo) sólido, a una temperatura de 53°C y a una presión absoluta de 15,2 kg/cm², lo que corresponde a una presión parcial de cloruro de vinilo de 7,6 kg/cm².

5 El poli(cloruro de vinilo) se ha obtenido por un procedimiento clásico en suspensión acuosa con desgasificación cuando se ha alcanzado un grado de conversión del 40%. Esta resina posee un peso específico aparente por apisonado de 0,42 kg/dm³.

10 Después de haber llevado el reactor a una temperatura de 53°C e introducido el poli(cloruro de vinilo) se expulsa el aire y se purga el autoclave con nitrógeno, después de lo cual se introducen progresivamente el cloruro de vinilo y el etileno gaseoso por los conductos 15 18 y 26 de tal manera que se mantenga constante la relación molar cloruro de vinilo-etileno, e igual a 1.

20 La composición de la mezcla cloruro de vinilo-etileno se controla con ayuda de un cromatógrafo en fase gaseosa 28 (cromatógrafo de proceso). Cuando la composición del gas se aparta del valor de consigna, el bloque "memoria-regulador" 29 del cromatógrafo actúa sobre las válvulas 23 y 27 de tal manera que se lleve nuevamente la composición del gas de fluidización al valor seleccionado.

25
26.6.72.

Simultáneamente, se ajusta la velocidad de

404474

-3



fluidización del gas transportador (cloruro de vinilo y etileno gaseoso) a un valor aproximado de 10 cm/segundo, con ayuda del compresor 6.

5 Cuando se ha alcanzado la presión de polimerización, es decir 15,2 kg/cm² absolutos, se introducen 15 g de peroxidicarbonato de dicetilo por intermedio de la válvula 20 y el conducto 8.

La reacción se inicia instantáneamente, y la temperatura del medio de reacción aumenta.

10 Esta elevación de la temperatura es registrada por el detector 21, y transmitida al regulador 10 que actúa sobre la válvula 9, la cual se abre y lleva de nuevo la temperatura a su valor de consigna, inyectando por el conducto 8 en el seno de la masa de fluidización, 15 la mezcla de monómeros líquidos procedente del depósito 14.

20 La mezcla de cloruro de vinilo y etileno líquidos se vaporiza instantáneamente en el medio y asegura, por absorción de las calorías necesarias para esta vaporización, la eliminación del calor de polimerización.

El exceso de cloruro de vinilo y de etileno gaseoso es condensado en el condensador 13 por intermedio de la válvula de regulación 11 que actúa sobre el caudal de agua de refrigeración admitido al condensador 13.

25
26.6.72.

A continuación, se opera como se ha descri

404474 -3 JU



to anteriormente.

5 Cuando se ha copolimerizado la cantidad de seada de cloruro de vinilo y de etileno, la presión en el reactor se reduce rápidamente por desgasificación del cloruro de vinilo y del etileno.

Simultáneamente, se interrumpen la alimentación de monómeros líquidos y el calentamiento.

10 Transcurridas 7 horas, se recoge una mezcla constituida por 1 Kg de poli(cloruro de vinilo) de partida y 8,7 kg de copolímero cloruro de vinilo-etileno que contiene 3% de etileno.

15 Si se lleva a cabo la polimerización a partir de un copolímero cloruro de vinilo-etileno que contiene 3% de etileno y obtenido según uno de los procedimientos clásicos de polimerización y en particular un procedimiento en suspensión acuosa, se obtienen 9,7 kg de un copolímero que contiene 3% de etileno.

El producto obtenido presenta las características siguientes:

- 20 - peso específico aparente por apisonado: $0,65 \text{ kg/dm}^3$;
- absorción de DOP (ftalato de dioctilo): 12%;
- número K: 64,4.

Ejemplos 2 y 3

25 En una instalación tal como la representada
26.6.72. en la figura 1 adjunta y anteriormente descrita, se llevan

404474



5 a cabo, respectivamente, la copolimerización del cloruro de vinilo y del fluoruro de vinilo en una relación molar en la fase gaseosa de 80/20, y la terpolimerización del cloruro de vinilo, del etileno y del propileno en una relación molar en la fase gaseosa de 50/47/3, en presencia del poli(cloruro de vinilo) cuyas características se han indicado en el ejemplo 1.

10 Se lleva a cabo la polimerización en las condiciones que se indican en la Tabla 1 siguiente, y con ayuda del sistema de regulación descrito en el ejemplo 1.

La Tabla 1 da asimismo las características de los productos obtenidos.

26.6.72.

404474



Tabla 1

Ejemplos	2	3
Condiciones de polimerización		
Temperatura °C	60	65
Presión absoluta, Kg/cm ² absolutos	12,1	20,8
Presión relativa de cloruro de vinilo:		
<u>presión parcial</u>		
presión de vapor saturante	0,9	0,9
Sólido utilizado (PCV), Kg	1	1
Peróxido de lauroilo, g	12	28
Duración de la reacción, horas	6	5
Cantidad de copolímeros obtenida, Kg	7,8	6,6
<u>Propiedades</u>		
Composición del copolímero, % en peso		
contenido en cloruro de vinilo	99,6	96,1
fluoruro de vinilo	0,4	-
etileno	-	3,1
propileno	-	0,8
Peso específico aparente por apisonado, Kg/dm ³	0,61	0,68
Absorción de DOP, % peso	13,0	3,3
Número K	60,9	52,1

26.6.72.

404474



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Luxemburgo, el 13 de Julio de 1971, bajo el N^o 63.520, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

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

10

1.- Procedimiento de fabricación de copolímeros homogéneos de cloruro de vinilo con un monómero difícilmente condensable, consistente en copolimerizar el cloruro de vinilo en presencia de uno o varios catalizadores formadores de radicales, de una sustancia sólida inerte en las condiciones de polimerización a una temperatura comprendida entre 40 y 80°C y a una presión inferior a la presión de vapor saturante del cloruro de vinilo a la temperatura de polimerización, caracterizado por que para obtener copolímeros homogéneos se lleva a cabo la copolimerización en lecho fluidizado con ayuda de un

15

20
26.6.72.



404474



gas de fluidización constituido por una mezcla de cloruro de vinilo y del o de los comonomeros cuya composición se mantiene constante.

5 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se introducen automáticamente en el gas de fluidización, con ayuda de un cromatógrafo, cloruro de vinilo y/o comonomeros de tal manera que se mantenga constante la composición de la mezcla de cloruro de vinilo y del o de los comonomeros en el gas de fluidización.

10

 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se mantiene la temperatura en el valor seleccionado por vaporización de los monómeros líquidos pulverizados en el seno del medio de reacción y ajustando su caudal en respuesta a una variación de la temperatura de tal manera que dicho caudal aumenta cuando aumenta la temperatura.

15

 4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se hace pasar una parte o la totalidad de los monómeros gaseosos al condensador, y por el hecho de que se ajusta el caudal de agua de refrigeración del condensador de tal manera que se mantenga la presión constante en el valor seleccionado pero inferior a la presión saturante.

20

25
26.6.72.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivin



-4
10
-4 DICIEMBRE 1974
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

404474

dicación 1, caracterizado porque el o los monómeros difícilmente condensables se seleccionan dentro del grupo que contiene etileno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y propileno.

5 6.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la polimerización del o de los monómeros en presencia de 0,01 a 5% en peso de un catalizador generador de radicales libres.

10 7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la polimerización en presencia de 1 a 20% en peso de la sustancia sólida.

15 8.- Procedimiento de fabricación de copolímeros homogéneos de cloruro de vinilo con un monómero difícilmente condensable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, -4 DIC. 1974
P.A.

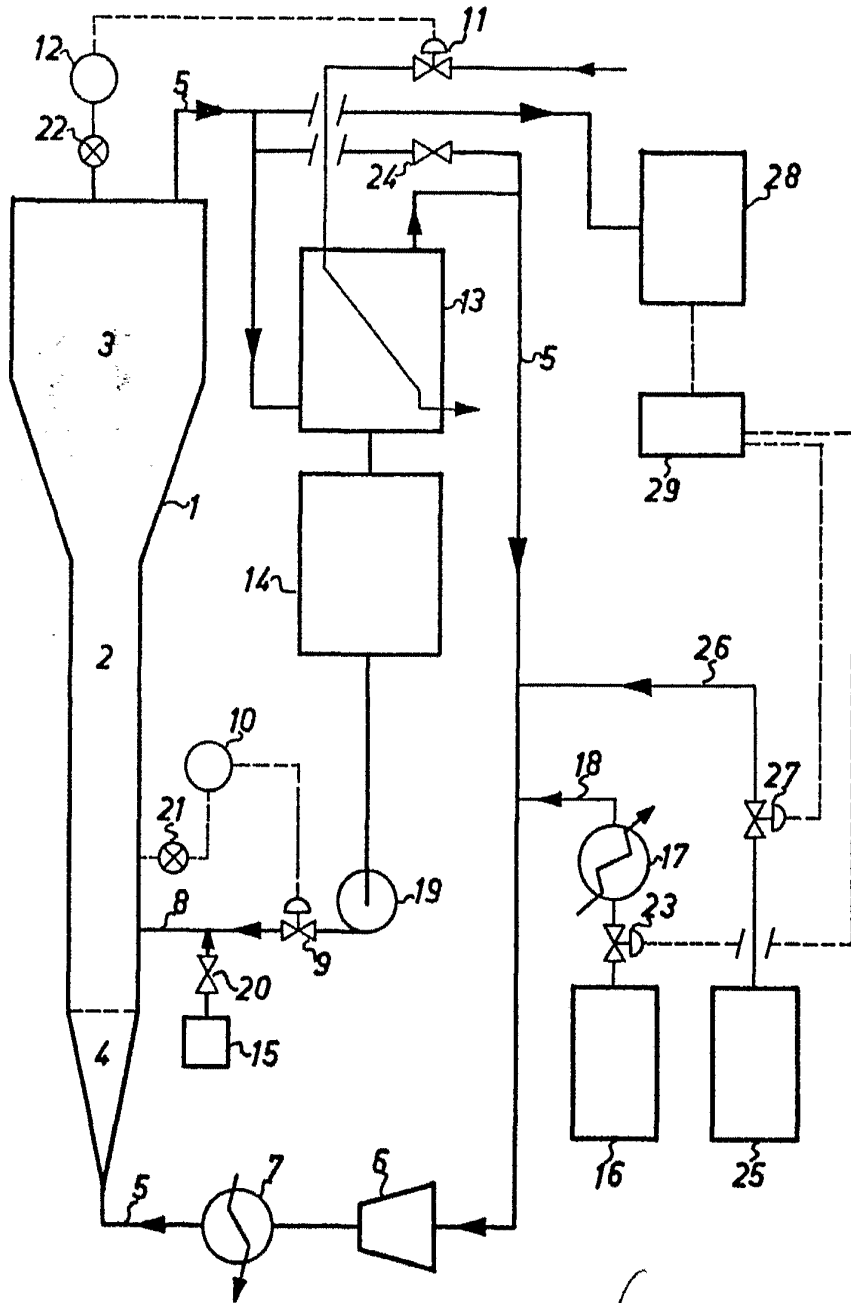
Alberio de Elizaburu
Por Fianza

2-12-74

404474



FIG. 1



Aldo Le...
Por Pedar.