



415876

P.- 54.671  
S.72/32-67 combinés

Memoria descriptiva

415876

F.c.7-6-75

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08F

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad ~~de~~ nacionalidad sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, B-1050  
Bruselas, Bélgica

por:

" UN PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION DEL  
CLORURO DE VINILO Y EVENTUALMENTE DE  
COMONOMEROS PRESENTES EN UN POLIMERO  
DE CLORURO DE VINILO"

(Clase Internacional C08f)

415876



La presente invención se refiere a *JUN 1973*  
cedimiento económico y rápido de eliminación del o de  
los monómeros residuales presentes en un polímero de  
cloruro de vinilo obtenido según uno de los procedi-  
5 mientos clásicos de polimerización y en particular se-  
gún el procedimiento en fase gaseosa.

Se sabe que un polímero recogido al final  
de la polimerización después de la separación por des-  
gasificación del monómero que no se ha polimerizado  
10 contiene todavía una cierta cantidad de monómero absor-  
bido, variando esta cantidad según la naturaleza del  
polímero preparado.

Cuando la cantidad de monómero residual  
presente en el polímero es superior a aproximadamente  
15 0,5% en peso, las propiedades mecánicas de los produc-  
tos extruídos se deterioran sensiblemente, especialmen-  
te a causa de la aparición de burbujas de monómero ga-  
sificado.

Se han propuesto ya diversos medios para  
20 eliminar este monómero residual, pero estos medios se  
han revelado hasta el momento presente poco eficaces y  
sobre todo muy poco económicos. A título de ejemplo,  
es conocida la eliminación de las últimas trazas del mo-  
nómero residual por arrastre con vapor de agua. Esta  
25 técnica presenta sin embargo el inconveniente de que,  
después de la operación se está en presencia de una sus-  
pensión acuosa de la resina, de la cual es preciso sepa-  
rar la fase acuosa. La resina debe ser secada a conti-  
nuación por las técnicas habituales.

30 La Sociedad Solicitante ha encontrado un

415876



medio de eliminar y recuperar el monómero residual presente en el polímero de una manera rápida, eficaz y económica y que permite recoger el producto polímero en una forma seca sin operación de filtración con succión y secado.

5

La presente invención concierne a un procedimiento de eliminación del cloruro de vinilo y eventualmente de comonómeros presentes en un polímero de cloruro de vinilo, que consiste en calentar el polímero a una temperatura comprendida entre su temperatura de transición vítrea y 180°C condensando directamente vapor de agua sobre el mismo, mantener el polímero a esta temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar la mayor parte del o de los monómeros presentes en el polímero, y enfriar después el polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea evaporando el vapor de agua condensado sobre el polímero.

10

15

Por polímero de cloruro de vinilo, se entiende el poli(cloruro de vinilo) homopolímero y los copolímeros de cloruro de vinilo que comprenden menos de 50% en peso de uno o varios copolímeros copolimerizables, pudiendo contener eventualmente aditivos añadidos en el curso de la polimerización o inmediatamente antes del tratamiento por el procedimiento de la invención. Estos aditivos pueden ser estabilizadores, plastificantes, colorantes, agentes reforzadores y/o agentes que faciliten la utilización, etc., ...

20

25

Cuando el polímero de cloruro de vinilo se trata de acuerdo con el procedimiento de la invención a una temperatura a la cual corre aquél el riesgo de de-

30



gradarse de manera irreversible, se hace indispen  
la adición de un estabilizador frente al calor. Esta  
adición puede tener lugar en el curso de la polimeriza-  
ción o inmediatamente antes del tratamiento por el pro-  
cedimiento de la invención. Los estabilizadores o mez-  
clas de estabilizadores frente al calor usuales en el  
caso de los polímeros de cloruro de vinilo son convenien-  
tes en este caso, y en particular las sales metálicas de  
ácidos orgánicos o inorgánicos tales como las sales  
de Zn, Pb, Ba, Ca, Cd, los compuestos organometálicos ta-  
les como los compuestos de órgano-estaño, los epóxidos  
tales como los aceites epoxidados, etc.

La primera fase del procedimiento de la in-  
vención consiste en calentar el polímero por introduc-  
ción de vapor de agua que se condensa directamente sobre  
el polímero.

Se puede calentar igualmente el polímero  
combinando el calentamiento con ayuda de vapor de agua  
con uno o varios de los medios de calentamiento usuales,  
tales como un gas caliente, una envoltura doble o tubos  
de calentamiento, así como por medios mecánicos cuyo tra-  
bajo libera calor, y en particular agitadores apropiados.

Estas fuentes secundarias de calor que pue-  
den constituir un complemento de calentamiento útil cuan-  
do las mismas se combinan con la técnica de la invención,  
no se pueden utilizar solas, dado que las mismas presen-  
tan inconvenientes de orden económico y práctico.

La cantidad de calor aportada por estas  
fuentes secundarias no debería sobrepasar sensiblemente  
la cantidad de calor necesaria para vaporizar el monóme-

415876



ro residual, pues es importante que la cantidad  
de agua condensado sea suficiente para enfriar con rapi-  
dez el polímero en la fase subsiguiente del procedimien-  
to. Por otra parte, la cantidad de vapor de agua conden-  
5 sado, habida cuenta de otra fuente eventual de calor de  
complemento, debe ser suficiente para llevar el políme-  
ro a una temperatura comprendida entre la temperatura de  
transición vítrea y 180°C. Estos resultados se consiguen  
generalmente condensando una cantidad de vapor de agua  
10 que corresponde a una proporción comprendida entre el 1  
y el 10% en peso del polímero tratado. Se procede ventajosamente con cantidades comprendidas entre 2 y 6% en  
peso. Cuando se alcanza la temperatura de polímero, se  
mantiene la misma durante un período de tiempo suficien-  
15 te para que se elimine la mayor parte del monómero  
ocluido en el polímero. La duración de éste período de  
tiempo depende de la temperatura escogida, y es tanto  
menor cuanto más elevada es ésta. Se prefiere operar  
entre 80 y 130°C. La duración de dicho período de tiem-  
20 po está comprendida preferiblemente entre 5 minutos y 2  
horas, y más particularmente entre 10 y 60 minutos.

Si la temperatura a la que se calienta el  
polímero es inferior a la temperatura de transición ví-  
trea, la eliminación del monómero residual es muy lenta  
25 y el procedimiento deja de ser económico y no presenta  
ya interés industrial alguno.

Cuando el polímero, que contiene si viene  
al caso un estabilizador frente al calor, se calienta du-  
rante un lapso de tiempo relativamente largo a una tem-  
30 peratura superior a 180°C, no presenta ya después del



tratamiento las propiedades requeridas para su u  
ción.

5 Se enfría a continuación el polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea evaporando el agua condensada durante el calentamiento. Esta evaporación rápida se puede realizar por los medios usuales y en particular por medio de vacío y/o por barrido con ayuda de un gas tal como el nitrógeno o el aire.

10 En las dos fases del procedimiento de la invención, es decir el calentamiento y el enfriamiento subsiguiente del polímero de cloruro de vinilo, se controla la temperatura por regulación de la presión.

15 El polímero tratado al final de la operación se puede almacenar inmediatamente y puede utilizarse sin secado posterior.

El monómero liberado puede recuperarse después de la condensación del vapor de agua.

20 El procedimiento que constituye el objeto de la invención puede ponerse en práctica sea en un depósito provisto de un agitador, o bien en un lecho fluidizado. En el caso de que se utilice un lecho fluidizado, puede condensarse preferiblemente el vapor de agua sobre el polímero mientras que se mantiene éste en forma fluidizada con ayuda de otro gas y en particular del monómero que se está polimerizando. Una vez que se ha alcanzado la temperatura requerida, el vapor de agua no se condensa ya totalmente y puede ser utilizado entonces como gas de fluidización, lo que permite suprimir el gas  
25  
30 to del gas de fluidización inicial.

415876



El procedimiento de la invención  
aplicar a los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos  
según los procedimientos clásicos de polimerización y  
en particular en masa, en suspensión y emulsión acuosa,  
5 y en fase gaseosa en lecho fluidizado o agitado mecá-  
nicamente.

El procedimiento de la invención presenta  
ventajas múltiples con relación a los procedimientos co-  
nocidos y en particular se realiza fácilmente el calen-  
10 tamiento y el enfriamiento rápido del polímero, lo cual  
permite mantener la temperatura requerida para la elimi-  
nación del monómero residual dentro de límites de tiem-  
po tales que es posible eliminar la mayor parte del mo-  
nómero residual ocluido evitando al mismo tiempo la de-  
15 gradación del polímero.

Además, el procedimiento que se reivindica  
permite una recuperación total y muy económica del monó-  
mero residual ocluido en el polímero y la obtención de  
un polímero en una forma seca y por consiguiente almace-  
20 nable y utilizable sin tratamiento posterior.

EJEMPLOS 1 y 2

Se aplica el procedimiento de la invención  
a un poli(cloruro de vinilo) que contiene, después de  
desgasificación y evacuación del autoclave de polimeri-  
25 zación, 34 g de cloruro de vinilo residual por Kg de po-  
li(cloruro de vinilo).

El poli(cloruro de vinilo) se ha obtenido  
por polimerización en fase gaseosa a una temperatura de  
60°C y una presión parcial de cloruro de vinilo de 9 kg/\_  
30 cm<sup>2</sup> según la técnica descrita en el ejemplo 1 de la paten

415876

13



te de Bélgica núm. 786.462 de fecha 19.7.1972 c  
ma Sociedad Solicitante.

Este poli(cloruro de vinilo) posee una temperatura de transición vítrea de 80°C.

5 Se introduce en un autoclave provisto de doble envolvente y de agitador, 1 kg del poli(cloruro de vinilo). Después de hacer el vacío de tal manera que se obtenga una presión residual de 430 mm de Hg<sub>abs</sub>, se introduce vapor de agua a 90°C.

10 El poli(cloruro de vinilo) que se encontraba inicialmente a la temperatura de 30°C, se calienta con rapidez al ponerse en contacto con el vapor de agua que se condensa.

15 Cuando el poli(cloruro de vinilo) ha alcanzado la temperatura de 85°C, es decir la temperatura correspondiente al punto de rocío del vapor de agua a la presión de la operación, el vapor de agua deja de condensarse prácticamente y se elimina directamente por el sistema de vacío.

20 Para evitar condensaciones secundarias debidas a las paredes del autoclave, se mantienen éstas durante el ciclo de calentamiento del polímero a una temperatura igual a la del polímero.

25 Después de la operación de calentamiento, el poli(cloruro de vinilo) contiene aproximadamente 3% en peso de agua condensada.

30 Al cabo de 30 minutos, se enfría el poli(cloruro de vinilo) a una temperatura inferior a su temperatura de transición vítrea, a saber, 40°C, por evacuación del autoclave a una presión residual de 55 mm de Hg<sub>abs</sub>.

415876



El vapor de agua y el cloruro de vinilo ex  
pulsados por desgasificación se separan por condensa-  
ción. Se recuperan así 28 g de agua y 31 g de cloruro  
de vinilo.

5 El poli(cloruro de vinilo) recogido no con  
tiene más que 3 g de cloruro de vinilo residual, es de-  
cir que se ha eliminado más del 90% del cloruro de vi-  
nilo residual ocluido en el poli(cloruro de vinilo).

A título comparativo, se ha repetido el  
10 mismo ensayo calentando el polímero respectivamente du-  
rante 30 minutos y 2 horas a una temperatura de 60°C,  
(es decir, a una temperatura inferior a la temperatura  
de transición vítrea del polímero) introduciendo vapor  
de agua a 65°C y manteniendo una presión de 150 mm de  
15 Hg<sub>abs</sub> en el autoclave, lo que corresponde al punto de  
rocío del vapor a 60°C.

El poli(cloruro de vinilo) recogido al ca-  
bo de 30 minutos de calentamiento a 60°C contiene toda-  
vía 32 g de cloruro de vinilo, lo cual corresponde a  
20 una eliminación del cloruro de vinilo residual inferior  
al 10%.

El poli(cloruro de vinilo) recogido al ca-  
bo de 2 horas de calentamiento a 60°C contiene 29 g de  
cloruro de vinilo, lo cual corresponde a una elimina-  
25 ción del cloruro de vinilo residual inferior al 20%.

EJEMPLOS 3 y 4

Se lleva a cabo el procedimiento de la in-  
vención sobre un copolímero de cloruro de vinilo-propil-  
leno que contiene 3% de propileno copolimerizado y obte  
30 nido por polimerización en fase gaseosa a una temperatu

415876



ra de 53°C según la técnica descrita en el ejempl  
la patente de Bélgica núm. 785.608 de fecha 29.6.1972,  
de la misma Sociedad Solicitante.

5 El copolímero obtenido tiene una tempera-  
tura de transición vítrea de 75°C.

Se introduce en un autoclave 1 kg del copo-  
límero de cloruro de vinilo-propileno que contiene, como  
monómeros residuales, 28 g de cloruro de vinilo y 15 g  
de propileno.

10 Se incorporan a continuación, por cada 100  
partes de resina, 2 partes de sulfato tribásico de plo-  
mo, 1 parte de estearato dibásico de plomo, 0,5 partes  
de estearato de calcio y 0,3 partes de ácido esteárico.

15 Se calienta el producto a 115°C por adi-  
ción de vapor de agua sobrecalentado a 120°C y se mantie-  
ne la presión en el autoclave a 1270 mm de Hg<sub>abs</sub>, lo que  
corresponde al punto de rocío del vapor de agua a 115°C.  
Una vez alcanzada la temperatura de 115°C, deja de con-  
densarse el vapor de agua y se interrumpe la entrada de  
20 dicho vapor de agua.

Después de permanecer durante 10 minutos a  
115°C, se somete el producto a vacío y se enfría a una  
temperatura de 50°C.

25 El producto recogido no contiene más que  
0,5 g de cloruro de vinilo residual y 0,1 g de propile-  
no residual, lo cual corresponde a una eliminación de  
los monómeros residuales respectivos del orden de 98 y  
99%.

30 A título de comparación, se ha repetido el  
mismo ensayo dando entrada a vapor de agua a 65°C y man-  
teniendo una presión de 150 mm de Hg<sub>abs</sub>, lo cual corres-

415876



ponde al punto de rocío del vapor de agua a 60°C.

Al cabo de 10 minutos, se recoge un producto que contiene 27 g de cloruro de vinilo y 13 g de propileno, lo que corresponde a la eliminación de una cantidad despreciable de los monómeros residuales.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 29 de Diciembre de 1.972, bajo el número 125979, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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

20

1ª.- Un procedimiento de eliminación del cloruro de vinilo y eventualmente de comonómeros presentes en un polímero de cloruro de vinilo, caracterizado por el hecho de que consiste en calentar el polímero a una temperatura comprendida entre su temperatura de transición vítrea y 180°C condensando directamente vapor de agua sobre el mismo, mantener el polímero a esta temperatura durante un tiempo suficiente para eliminar la mayor parte del o de los monómeros presentes en el polímero, y enfriar después el polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea evaporando el vapor de

30

415870

13 JUN



agua condensado sobre el polímero.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se llevan a cabo el calentamiento y el enfriamiento en lecho fluidizado, y por el hecho de que se mantiene el polímero en fluidización con ayuda de un gas y, preferiblemente, de cloruro de vinilo durante la fase de calentamiento del polímero.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se aplica a la eliminación del cloruro de vinilo de un homopolímero de cloruro de vinilo obtenido por polimerización en fase gaseosa.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se aplica a la eliminación del cloruro de vinilo y del propileno de un copolímero de cloruro de vinilo-propileno obtenido por polimerización en fase gaseosa.

20 5ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION DEL CLORURO DE VINILO Y EVENTUALMENTE DE COMONOMEROS PRESENTES DE UN POLIMERO DE CLORURO DE VINILO".

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

25 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara

Madrid,

13 JUN. 1973

P. A.  
Fernando de Elizaburu  
Por Poder. *[Signature]*

*[Handwritten mark]*

6-6-73  
E.F.G.-