

25



PATENTE DE INVENCION

ICI Case P 25.629.

Int. Cl.² C08F

420671

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la producción de polimeros de cloruro de vinilo mediante un proceso de polimerización en dispersión acuosa.

Ya es conocido la obtención de polimeros de cloruro de vinilo utilizando un proceso de polimerización en disper-

5.



- sión acuosa, por ejemplo, polimerizando cloruro de vinilo o cloruro de vinilo y un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo, en suspensión acuosa en un reactor (convenientemente fabricado de un metal tal como acero inoxidable) utilizando un coloide protector como agente de suspensión y una sustancia formadora de radicales libres (normalmente soluble en los monómeros) como iniciador. A pesar de que este tipo de proceso ha sido desarrollado comercialmente en un elevado grado de sofisticación, uno de los inconvenientes importantes que es obstinadamente sobresaliente, consiste en la formación de una capa de acumulación sobre la superficie interna del reactor de polimerización. Esta acumulación hace necesario una limpieza entre lotes, por lo cual se quiere dar a entender que la acumulación depositada ha de eliminarse tan completamente como sea posible (por ejemplo, mediante raspado, limpieza con disolvente o lavado a presión) de la pared interna del reactor, una vez que se ha completado cada polimerización en el citado reactor. Si esto no fuera efectuado, entonces partes del material polimérico duro que constituye la acumulación podrían encontrar camino en las partículas preparadas en lotes ulteriores en el mismo reactor afectando desventajosamente a las propiedades de los polímeros resultantes. De forma más seria, la formación de la acumulación mencionada reduce la capacidad de transferencia térmica de la pared del reactor al fluido de refrigeración (normalmente agua) que circula por una camisa que rodea al reactor (la mayoría de los reactores de polimerización son enfriados mediante este tipo de disposición) lo cual hace necesario una refrigeración incrementada para mantener la temperatura deseada de polimerización. De forma fácil, podrá observarse que esta situación
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



podría empeorarse rápidamente en los lotes sucesivos preparados en un reactor determinado, en el caso de que la superficie interna del reactor no fuera limpiada después de completarse cada polimerización, y podría fácilmente llegar a ser imposible un control adecuado de la temperatura. De hecho, el control adecuado de la temperatura podría llegar a ser cuestionable e incluso imposible en la primera polimerización que se llevara a cabo en un reactor (en particular en un reactor muy grande) que desde el primer momento no se hubiera eliminado la citada acumulación.

Esta formación aparentemente invariable de acumulación que incrementa con el tiempo de polimerización, constituye también una dificultad principal en el desarrollo de un proceso continuo libre de perturbaciones para la polimerización en dispersión acuosa de cloruro de vinilo.

Se ha descubierto ahora un procedimiento mediante el cual puede prepararse polímeros de cloruro de vinilo en dispersión acuosa sin que se forme la citada acumulación o por lo menos en presencia de una acumulación muy reducida. Este procedimiento puede reducir sustancialmente los esfuerzos de limpieza necesarios entre cada polimerización y puede incluso permitir la realización de dos o más polimerizaciones sucesivas en el mismo reactor, sin que sea necesario eliminar entre las polimerizaciones la citada acumulación. El hecho de evitar la necesidad de limpiar entre cada una de las polimerizaciones es de un gran significado económico, puesto que no solamente se evita el gasto de instalación y mano de obra necesarios para realizar dicha limpieza, sino que también acorta el tiempo de reciclo de un determinado reactor, lo que conduce a una productividad incrementada.



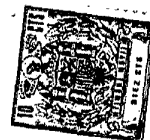
Además, el proceso de esta invención podría aplicarse con ventaja a la polimerización continua de cloruro de vinilo, puesto que puede evitar el inconveniente de una piel de acumulación en continuo incremento.

5. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo, cuyo proceso comprende polimerizar cloruro de vinilo o cloruro de vinilo y hasta 20 % en peso del mismo de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo, en dispersión acuosa, con preferencia en suspensión acuosa, en un reactor con una pared o paredes internas en las cuales se ha depositado una capa insoluble de un material polimérico reticulado que contiene grupos polares formados a partir de una mezcla de reacción que tiene un aldehído, preferentemente formaldehído, como uno de los componentes de la misma.
- 10.
- 15.

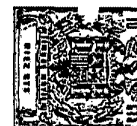
- Debe entenderse que el otro componente o por lo menos uno de los otros componentes (en el caso de que haya más de uno) de la mezcla de reacción, deberá tener más de dos puntos reactivos al objeto de formar un polímero reticulado con el aldehído.
- 20.

- Por el término "insoluble" se quiere dar a entender que la capa revestida de material polimérico no debe disolverse o reaccionar con el medio acuoso (independientemente de que sea ácido, neutro o alcalino) o con el medio orgánico empleado en la polimerización.
- 25.

- La capa de material polimérico reticulado puede formarse aplicando soluciones o dispersiones de los componentes necesarios para formar el polímero reticulado a la pared del autoclave, por ejemplo, mediante pulverización o salpicado de
- 30.



- la pared con las soluciones o dispersiones. Cada componente puede aplicarse a la pared como una solución o dispersión separada, o puede aplicarse en mezcla con uno o más de los otros componentes. Igualmente, es posible aplicar todos los componentes necesarios para la formación del polímero reticulado a la pared en la misma solución o dispersión, si bien esto no es preferible a causa del peligro de una reacción prematura antes de que los componentes se hayan depositado sobre la pared.
- 5.
10. Una vez que los componentes han sido depositados en la pared, los mismos reaccionarán, bien por sí mismos o bien después de la aplicación de calor, para formar la capa de material polimérico reticulado.
15. Es preferible que el líquido de transporte de los componentes, cuando éstos se añaden a la pared, sea agua, si bien pueden utilizarse a veces otros líquidos, tales como disolventes orgánicos.
20. Se cree que los materiales poliméricos reticulados llegan a anclarse a la pared del reactor por medio de algunos de los grupos polares, por lo que de este modo no pueden separarse fácilmente por el medio de polimerización. Igualmente, se cree que estos grupos polares u otros grupos de la molécula, inhiben la formación de acumulación sin inhibir la polimerización en la masa dispersada principal. El empleo de moléculas menos fuertemente adsorbidas puede suprimir la formación de acumulación, si bien esto solamente puede ser a expensas de retardar la polimerización global. Evidentemente, dicho efecto es indeseable desde el punto de vista económico.
25. Por otra parte, los materiales menos fuertemente adsorbidos pueden afectar a la calidad del producto (en especial al co-
- 30.



lor) de forma grave. Ejemplos de grupos polares son los grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino y amido.

5. Los materiales poliméricos reticulados adecuados incluyen los materiales obtenidos por condensación de fenoles monoméricos, tales como fenol y ácido para-hidroxibenzóico, con un aldehído, y los materiales obtenidos por reticulación de materiales monoméricos o poliméricos polares, tales como melamina, diaminodifeniléter, urea y polietilenimina, con un aldehído. Es preferible que el aldehído a emplear sea el formaldehído puesto que con este material pueden obtenerse fácilmente productos reticulados. Por otra parte, debe entenderse que la mayoría de las agrupaciones polares de dichos materiales reticulados pueden no tomar parte en la reacción de reticulación.

10. En el caso de los tipos básicos (es decir, alcalinos) de material de revestimiento, es preferible que el medio de polimerización se mantenga a un pH superior a 4, mediante el empleo, cuando fuera necesario, de tampones o sustancias alcalinas. Las sustancias alcalinas apropiadas incluyen hidróxidos de sodio, potasio, calcio y amonio, así como los carbonatos y bicarbonatos de estos metales, y los tampones incluyen mezclas de hidrógeno-ortofosfato de disodio y monosodio (Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4). Naturalmente, debe entenderse que el pH del medio de reacción puede ser por sí mismo superior a 4, en cuyo caso puede que la adición de un tampón o sustancia alcalina no sea necesario.

15. En el proceso de esta invención, la cantidad de material polimérico reticulado empleado es con preferencia de 1 a 2000 partes por millón (particularmente 10 - 200 partes por millón) basado en la carga de cloruro de vinilo (en el



caso de polimerizaciones discontinuas).

5. En el proceso preferido de esta invención, el cloruro de vinilo se polimeriza en suspensión acuosa y en dicho proceso deberán emplearse los ingredientes convencionalmente usados en las polimerizaciones en suspensión acuosa de cloruro de polivinilo, que incluyen agentes de suspensión e iniciadores de radicales libres (normalmente solubles en los monómeros).

10. En el proceso de esta invención, es también posible incorporar cualesquiera de los aditivos adecuados (tal como un estabilizador térmico) en la polimerización de los reactantes, en cualquier etapa de la misma, si bien en el caso de que se añadan en o hacia el comienzo de la polimerización, dichos aditivos no deben inhibir la reacción de polimerización.

15. La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS 1-5

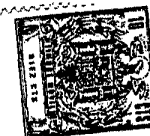
20. Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones de cloruro de vinilo en un reactor de acero inoxidable, cuyas paredes fueron tratadas, o bien en caliente o bien en frío, con polietilenimina (PEI) y formaldehído. La receta básica empleada consistía en pretatar las paredes del reactor en la forma descrita en la Tabla 1. La polimerización se efectuó empleando 100 partes de cloruro de vinilo (en suspensión acuosa), 25. 150 partes de agua, un agitador de paletas girando a 225 rpm, una temperatura de polimerización de 51°C, 0,06 partes de peroxidicarbonato de dietilo como iniciador y un agente de suspensión consistente en 0,11 partes de una resina de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizada. 30. La polimerización



5. fué tamponada a un pH aproximadamente neutro utilizando una mezcla de Na_2HPO_4 (0,066 partes) y NaH_2PO_4 (0,033 partes). La polimerización de cada lote se continuó hasta que la presión en el reactor descendió en $2,8 \text{ kg/cm}^2$ por debajo de la presión establecida durante la polimerización. En los ejemplos 2 y 4, las paredes del reactor fueron limpiadas antes del tratamiento y polimerización. Sin embargo, en los ejemplos 3 y 5, las paredes no se pretrataron de tal modo sino que se utilizaron del modo que se obtuvieron después de descargar el lote correspondiente al ejemplo anterior. La cantidad de acumulación formada fué estimada eliminando la película adherente y pesándola. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo No.	Pretratamiento en el reactor	Peso de acumulación (partes por 100 partes de cloruro de vinilo cargado)	Tiempo total de reacción (minutos)
1	Ninguno	0,015	380
2	Pulverizado primeramente con 0,0012 partes de PEI y luego con 0,005 partes de formaldehído (ambos en agua) sin secado intermedio. Calentamiento durante 10 minutos a 80°C .	Ninguno	385
3	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 2)	Trazas < 0,001	400
4	Pulverizado primeramente con 0,003 partes de PEI y luego con 0,02 partes de formaldehído (ambos en agua). Temperatura ambiente.	Ninguno	360
5	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 4)	Ninguno	360



Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que el empleo del producto de polietilenimina y formaldehido produce una supresión significativa de la acumulación sin que se retarde la reacción de polimerización.

5.

EJEMPLO 6

Se calentaron 138 g de ácido p-hidroxibenzóico con 100 ml de agua y 100 g de formaldehido acuoso al 30 % y 15 ml de ácido clorhídrico concentrado, a 98-100°C, durante 2 horas. El sólido blanco inicial (ácido p-hidroxibenzóico) se disolvió y después de aproximadamente 1 hora precipitó un sólido blanco. Después de enfriar a 60°C aproximadamente, se añadió continuamente hidróxido sódico acuoso al 40 % hasta disolverse la totalidad del precipitado blanco, siendo el pH del medio de 9,6-10. Esta solución se dividió en 2 partes iguales, A y B.

10.

15.

Se mezclaron conjuntamente 138 g de ácido p-hidroxibenzóico y 100 g de formaldehido acuoso al 30 %, y se añadió una solución acuosa al 40 % de hidróxido sódico hasta que se disolvió el sólido inicial y hasta que el pH fuera de 9,6-10. Esta solución se dividió en 2 partes iguales, C y D.

20.

Se mezclaron las soluciones A y C y se refluyeron durante 45 minutos. Después de 30 minutos aproximadamente, precipitó un sólido que era insoluble en etanol. Este producto fué desechado.

25.

Se mezclaron las soluciones B y D refluyéndose durante 20 minutos. Se formó un jarabe espeso de color rojo que tras la acidificación con ácido clorhídrico diluido, proporcionó un precipitado blanco. Este precipitado se filtró y se lavó con agua. A continuación fué parcialmente secado a temperatura ambiente succionando aire a través del mismo por medio de una bomba de vacío. Este producto fué utilizado en los

30.



ejemplos 7-10.

EJEMPLOS 7-10

- Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones de cloruro de vinilo para evaluar el efecto del condensado de ácido p-hidroxibenzóico descrito en el ejemplo 6 sobre la formación de acumulación. La receta básica empleada consistía en pretratar la pared del reactor en la forma descrita en la Tabla 2. La polimerización se llevó a cabo entonces empleando 100 partes de cloruro de vinilo (en suspensión acuosa), 210 partes de agua, un agitador de paletas girando a 300 rpm, una temperatura de polimerización de 50°C, 0,09 partes de peroxidicarbonato de dietilo como iniciador y un agente de suspensión consistente en 0,2 partes de una resina de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado. La polimerización de cada lote se continuó hasta que la presión del reactor descendió en 2,8 kg/cm² por debajo de la presión establecida durante la polimerización. En los ejemplos 8 y 9, las paredes del reactor fueron limpiadas antes del tratamiento y polimerización. Sin embargo, en los ejemplos 10 y 11, las paredes no fueron pretratadas sino que se utilizaron en la forma obtenida después de descargar el lote correspondiente al ejemplo anterior. La cantidad de acumulación se estimó visualmente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

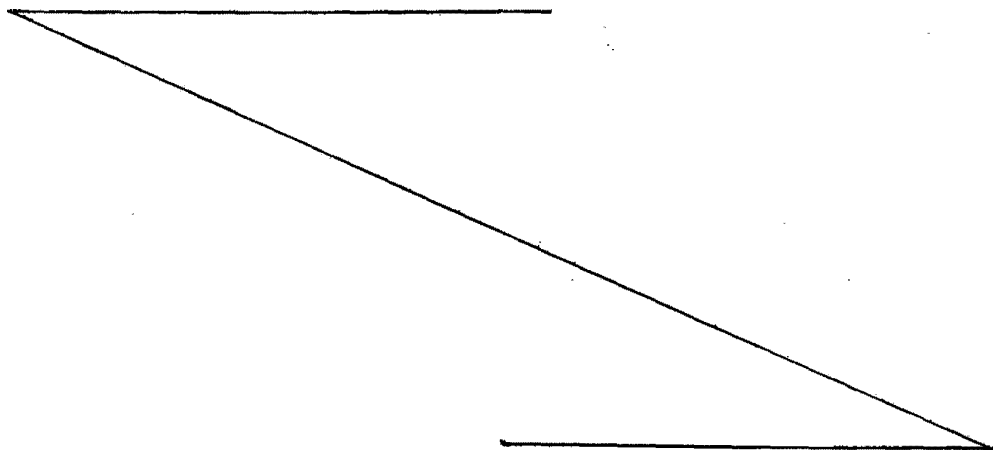




TABLA 2

Ejemplo No.	Pretratamiento en el reactor	Cantidad de acumulación	Tiempo de reacción (minutos)
7	Ninguno	Piel sobre toda la superficie del reactor	330
8	Tira vertical de reactor pintada con una solución etanólica al 10% de condensado. Calentamiento durante 10 minutos a 100°C.	Ninguna acumulación sobre la tira. Acumulación normal sobre el resto.	305
9	Tira vertical de reactor pintada con una solución etanólica al 10% de condensado. Calentamiento durante 30 minutos a 80°C.	Ninguna acumulación sobre la tira. Acumulación normal sobre el resto.	305
10	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 9)	Piel muy fina sobre la parte tratada. Fuerte acumulación sobre el resto	325
11	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 10)	Piel fina sobre la parte tratada. Acumulación muy fuerte sobre el resto	350

Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican que el uso del condensado de ácido p-hidroxibenzóico descrito en el ejemplo 6, produce una reducción significativa en la acumulación sin retardarse la reacción de polimerización.

5.

EJEMPLOS 12-17

Se llevó a cabo una serie de polimerizaciones de cloruro de vinilo para evaluar el efecto del condensado de formaldehído y diaminodifeniléter sobre la formación de acumulación



- nes. La receta básica empleada consistía en pretratar las paredes del autoclave en la forma descrita en la Tabla 3. La polimerización se realizó empleando 100 partes de cloruro de vinilo (en suspensión acuosa), 210 partes de agua, un agitador de paletas tirando a 300 rpm, una temperatura de polimerización de 50°C, 0,08 partes de peroxidicarbonato de dietilo como iniciador y un agente de suspensión consistente en 0,2 partes de una resina de acetato de polivinilo parcialmente hidrolizada. La polimerización de cada lote se continuó hasta que la presión del reactor descendió en 2,8 kg/cm² por debajo de la presión establecida durante la polimerización. En los ejemplos 13 y 14, las paredes del reactor fueron limpiadas antes del tratamiento y polimerización. Sin embargo, en los ejemplos 15, 16 y 17, las paredes del reactor no fueron pretratadas sino que se utilizaron en la forma obtenida después de descargar el lote correspondiente al ejemplo anterior. La cantidad de acumulación fué estimada visualmente.

TABLA 3

20.

Ejemplo No.	Pretratamiento en autoclave	Cantidad de acumulación y tiempo de reacción
12	Ninguno	Piel sobre toda la superficie del reactor
13	Reactor pulverizado con una solución al 3 % de metiletil cetona de diaminodifeniléter.	Piel finísima sobre la superficie total del reactor. Polimerización retardada.
14	Reactor tratado como en el ejemplo 13 y luego con solución de formaldehído. Calentamiento a 70°C durante 30 minutos.	Ninguna acumulación. Tiempo normal de polimerización.
15	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 14)	Ninguna acumulación. Tiempo normal de polimerización.



TABLA 3 (Continuación)

Ejemplo No.	Pretratamiento en autoclave	Cantidad de acumulación y tiempo de reacción
16	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 15)	Ninguna acumulación. Tiempo normal de polimerización.
17	Ningún tratamiento adicional (pero ninguna limpieza después del ejemplo 16)	Algunos pequeños parches de acumulación. Tiempo normal de polimerización.

Los resultados mostrados en la Tabla 3, indican que el empleo del condensado de formaldehído y diaminodifeniléter produce una reducción significativa en la acumulación, sin retardarse la reacción de polimerización.

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con el nº 53490/72 de 20 de noviembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Inven-

10. ción por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

1.- Procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo, en donde se polimeriza cloruro de vinilo, o cloruro de vinilo y hasta 20 % en peso del mismo de por lo me-

ME



- nos un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo, en dispersión acuosa; caracterizado porque la polimerización se efectúa en un reactor cuya pared o paredes internas han sido depositadas con una capa insoluble de un material polimérico reticulado que contiene grupos polares formados a partir de una mezcla de reacción que posee un aldehído como uno de los componentes de la misma.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material polimérico reticulado se forma a partir de una mezcla de reacción que tiene formaldehído como uno de los componentes de la misma.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha polimerización es discontinua.
15. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización se efectúa en suspensión acuosa.
20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de material polimérico reticulado se forma aplicando una solución o dispersión de cada componente a partir del cual se forma el material por separado o en mezcla con uno o más de los otros componentes, a la pared del reactor y permitiendo entonces que los componentes reaccionen sobre la pared.
25. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material polimérico reticulado se forma haciendo reaccionar formaldehído y polietilenimina.
30. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material polimérico reticulado se forma haciendo reaccionar formaldehído y un fe-

ME



nol monomérico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el fenol monomérico empleado es ácido p-hidroxibenzóico.

5. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el material polimérico reticulado se forma por reacción de formaldehído con diaminodifeniléter.

10. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de polimerización se mantiene a un pH superior a 4 en el caso de que el material polimérico reticulado sea una sustancia alcalina.

15. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polimerización es discontinua y la cantidad de material polimérico reticulado empleado es del orden de 1 a 2.000 partes por millón, basado en el peso de cloruro de vinilo empleado en la polimerización.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la cantidad de material polimérico reticulado empleado es de 10 a 200 partes por millón.

13.- Procedimiento para la producción de polímeros de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25 ENE. 1974

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEDO Y SOBET

P.º.º. Firmado: J. Góme Fernández

ME