

26 JUN. 1975

Case 3236.29

438 794

Int. Cl.ª: C07F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en Park 80 Plaza West-One, Saddle Brook,
Nueva Jersey 07662, Estados Unidos de
América.

por: "UN METODO DE ELIMINAR CLORURO DE VINILO DE HOMOPOLI-
MEROS HUMEDOS Y COPOLIMEROS HUMEDOS"

Fundamentos de la invención

Desde un punto de vista comercial, los homopolí-
meros de cloruro de vinilo y los copolímeros de cloruro
de vinilo y otros monómeros, tales como acetato de vinilo,
5 se encuentran entre los polímeros más importantes que se
producen actualmente.

En el procedimiento en suspensión o emulsión, la
reacción de polimerización se efectúa convenientemente en
un reactor con agitación, a partir del cual la suspensión
10 o el látex producido como resultado de la reacción de po-
limerización se rectifica en el reactor a una temperatura
inferior a aproximadamente 65°C, o a veces se transfiere
a un depósito de retención, conocido también como recti-
ficador. Se aplica un vacío al reactor rectificador para
15 eliminar monómero, y después se deshidrata y se seca la
suspensión o el látex para producir resina seca. No obs-
tante, la dificultad es que este procedimiento, tal como
se practica corrientemente, da como resultado la produc-
ción de una suspensión o látex de alto contenido de monó-
20 mero de cloruro de vinilo, por ejemplo 100-15.000 partes
por millón (peso/peso), lo que da como resultado que,
por tratamiento convencional, se obtenga una resina seca
(menos de 1,0% de humedad) con un contenido de monómero
de cloruro de vinilo (VCM) de 100 ppm. de VCM o más.

25 Un procedimiento alternativo e igualmente satis-

factorio es tratar el poli(cloruro de vinilo) (PVC) húmedo en una forma distinta de una suspensión o un látex; por ejemplo en forma de "torta húmeda". Se usa vapor de agua para tratar el homopolímero o copolímero de PVC húmedo, bien en el tratamiento o después de una operación de secado.

La eliminación de VCM del PVC húmedo, llevándolo a un equipo adecuado para condensar, comprimir o absorber de otro modo el VCM, reduce la concentración de VCM desprendido en las áreas de trabajo. La reducción de las concentraciones de VCM en el aire en las zonas de trabajo es necesaria para un funcionamiento seguro de la instalación o factoría. Hay evidencia reciente de que el monómero de cloruro de vinilo puede ser una causa de un cáncer de hígado poco frecuente, conocido como angiosarcoma. Véase el Federal Register, Vol. 39, nº 92, viernes 10 de mayo de 1974, páginas 16896-16900.

Una ventaja adicional es que el VCM absorbido se añade al conjunto de monómero recuperado, mejorando con ello la eficacia y economía de la polimerización. El monómero absorbido añadido constituye aproximadamente de uno a cuatro por ciento más del VCM total cargado.

El homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y los copolímeros de cloruro de vinilo y otros monómeros se someten usualmente a operaciones en caliente, tales como molienda, calandrado y extrusión, que dejan en libertad monómero de

cloruro de vinilo asociado al homopolímero o copolímero. Se necesita por lo tanto en la técnica un procedimiento por el que pueda producirse un homopolímero o copolímero de reducido contenido de monómero de cloruro de vinilo. Esta invención es una respuesta a esa necesidad.

5

En el procedimiento en suspensión, se preparan homopolímero de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo y otros monómeros poniendo en suspensión el monómero de cloruro de vinilo, sólo o en mezcla con otros monómeros, en agua por medio de agentes de suspensión y de agitación. La polimerización se inicia por medio de un iniciador de polimerización adecuado que genera radicales libres, tales como peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxipivalato de butilo terciario, azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, combinaciones de peroxidicarbonatos de dialcohol y peróxido de lauroilo, peróxidos de sulfonilo y similares. En las mezclas de reacción se incluyen agentes de suspensión, tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, poli(acetato de vinilo) hidrolizado, poli(alcohol vinílico), gelatina, copolímeros de éter metil-vinílico-anhídrido maleico, y combinaciones de los anteriores.

10

15

20

25

En el procedimiento en emulsión, se preparan homopolímero de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vi-

nilo y otros monómeros por medio de técnicas convencionales de polimerización en emulsión. Se emplean iniciadores de radicales libres, tales como peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, persulfatos y sistemas redox. Se emplean agentes tensioactivos, tales como alcohol-sulfatos, alcano-sulfonatos, alcohol-aril-sulfonatos y jabones de ácidos grasos, para emulsionar el monómero de cloruro de vinilo, y los comonómeros, si los hay. Se describe un método alternativo de preparación de resina en dispersión en la Patente de los EE.UU. nº 2.981.722, concedida el 25 de abril de 1961 a Enk y otros.

Cuando se prepara un copolímero de cloruro de vinilo y otros monómeros, el tanto por ciento en peso del monómero, o mezclas de monómeros, distintos del cloruro de vinilo, puede ser de hasta treinta por ciento en peso, basado en el peso total del cloruro de vinilo y el otro monómero o monómeros copolimerizados con el cloruro de vinilo. Entre los monómeros que pueden copolimerizarse con el cloruro de vinilo se encuentran:

20	ácido acrílico	metacrilonitrilo
	acrilonitrilo	acrilato de metilo
	acrilato de n-butilo	éter metil-vinílico
	maleato de dialilo	acrilato de 2-etilhexilo
	maleato de dibutilo	propileno
25	fumarato de dietilo	cianurato de trialilo

	itaconato de dimetilo	isocianurato de trialilo
	acrilato de etilo	trimetacrilato de trimetilol-
	etileno	propano
	isobutileno	acetato de vinilo
5	anhídrido maleico	N-vinilcarbazol
	ácido metacrílico	cloruro de vinilideno
		éter vinil-isobutílico
		N-vinilpirrolidona.

10 En la Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, segunda edición, volumen 21, págs. 373-379, se dan más detalles referentes a la producción de homopolímero de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo y otros monómeros por polimerización en suspensión y en emulsión.

15 Según esta invención, se elimina cloruro de vinilo que no ha reaccionado de un PVC húmedo que no es la suspensión ni el látex, por aplicación de vapor de agua al PVC húmedo, de modo que se elimina una proporción adicional de vapor de cloruro de vinilo del PVC húmedo. El tratamiento del PVC húmedo con vapor de agua puede usarse en conjunción con la rectificación de la suspensión o látex de PVC, o en su lugar, para completar la eliminación de VCM. Cuando se usa en conjunción con la rectificación de la suspensión o el látex de PVC, el tratamiento con vapor de agua puede usarse para "afinar" o eliminar las últimas trazas de monómero

20

25

de cloruro de vinilo hasta niveles no detectables, haciendo la determinación por cromatografía de gases.

5 Ha de resaltarse que el tratamiento de PVC y copolímeros de cloruro de vinilo y otros monómeros con vapor de agua a 100°C o mayor temperatura es contrario a los principios de la técnica, ya que en la técnica es sabido que un calentamiento fuerte descompone el PVC y los copolímeros.

10 Una característica importante de esta invención es que el tratamiento con vapor de agua del PVC húmedo puede completarse en varios minutos, de modo que el tiempo de ciclo completo de polimerización no se alarga considerablemente. La operación se efectúa preferiblemente a aproximadamente la presión atmosférica, usando vapor de agua que tiene una temperatura de aproximadamente 100°C a 125°C.

15 Los ejemplos siguientes ilustran la invención y no son limitativos de la misma.

Ejemplos 1 a 3

20 En todos los Ejemplos (véase Tabla I), una suspensión de un homopolímero de cloruro de vinilo producido por el procedimiento en suspensión, y que contenía aproximadamente 30 por ciento en peso del polímero, se centrifugó para producir una torta húmeda. En la Tabla I se da el contenido de monómero de cloruro de vinilo de cada una de las tres tor-
25 tas húmedas usadas. Todas las tortas húmedas sometidas al

vapor de agua contenían aproximadamente 13 por ciento en peso de agua.

5 La Resina A se preparó usando una mezcla de peróxido de lauroilo y peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo como iniciador, y metilcelulosa como agente de suspensión. La Resina B se preparó usando el iniciador de la Resina A, hidroxipropilmetilcelulosa como agente de suspensión, y tricloroetileno como agente de transferencia de cadena.

10 Cada torta húmeda se sometió a la acción del vapor de agua a la temperatura y presión y durante los tiempos que se muestran en la Tabla I. Las concentraciones de VCM son concentraciones de monómero de cloruro de vinilo en ppm (peso/peso), basadas en el peso de la resina.

15

Ejemplo 4

En una centrífuga giratoria se introdujeron unos 500 gramos de una suspensión de un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo, de aproximadamente uno a seis por ciento en peso) que contenía aproximadamente 30 por ciento en peso del copolímero. 20 El copolímero se preparó usando peróxido de lauroilo como iniciador, y gelatina como agente de suspensión. Se empleó tricloroetileno como agente de transferencia de cadena.

25 La torta de la centrífuga contenía 249 ppm de VCM, basadas en el peso de la resina. La torta se puso en contacto

con vapor de agua (temperatura, aproximadamente 100°C) durante períodos de 5, 10 y 15 minutos. Después del tratamiento durante estos períodos de tiempo, la resina contenía tres ppm. de VCM, una ppm. de VCM, y una proporción no detectable de VCM, respectivamente.

Ejemplo 5

500 gramos de látex de homopolímero de poli(cloruro de vinilo) preparado como se describe en la Patente de los EE.UU. nº 2.981.722, concedida el 25 de abril de 1961 a Enk. y otros, se introdujeron en una centrifuga giratoria. La torta húmeda resultante contenía 7409 ppm de VCM, basadas en el peso de la resina. Después de burbujear con vapor de agua (temperatura de unos 100°C) durante cinco minutos, la resina contenía una proporción no detectable de VCM, determinado por cromatografía de gases.

Ejemplo 6

Una muestra de la suspensión del Ejemplo 1 se centrifugó y se secó, para producir una cantidad de resina que tenía un contenido de VCM de 243 ppm y un contenido de agua de menos de uno por ciento en peso.

500 gramos de la resina seca se colocaron en un secador de lecho fluido a escala de laboratorio y se fluidizaron con vapor de agua (temperatura, aproximadamente 100-105°C)

5 durante aproximadamente diez minutos. El contenido de VCM de la resina fué entonces no detectable, como se determinó por cromatografía de gases. La resina se fluidizó después con aire (temperatura de entrada 110°C, temperatura de salida, 100°C) durante un minuto. La resina seca final no contenía concentración detectable alguna de VCM.

TABLA I

Ejemplo	Resina	Concentración inicial de VCM (ppm)	Tratamiento con vapor de agua	Temp. (°C)	Presión	Concentración de VCM (ppm)		
						5 min.	10 min.	15 min.
1	A	6625	Torta húmeda	100-105	Atmosf. rica.	133	21	
2	A	3300	Torta húmeda	100-105	Atmosf.	128	19	3
3	B	938	Torta húmeda	100-105	Atmosf.	45	12	2

Esta solicitud que corresponde a la presentada Estados Unidos de América, el 24 de Junio de 1974, con el nº 482.114, 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 que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de eliminar cloruro de vinilo
de homopolímeros húmedos y copolímeros húmedos tales como
los preparados en procedimientos en suspensión y procedi-
mientos en emulsión para la fabricación de homopolímeros
de cloruro de vinilo y copolímeros de cloruro de vinilo y
al menos otro monómero copolimerizable con él, en los que
se preparan homopolímeros húmedos y copolímeros húmedos,
comprendiendo dicho método poner en contacto estos homopolí-
15 meros húmedos y copolímeros húmedos con vapor de agua y
eliminar vapor de cloruro de vinilo de los homopolímeros
húmedos y copolímeros húmedos.

20 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
el que el contacto de los homopolímeros húmedos y los co-
polímeros húmedos con vapor de agua se efectúa a aproxi-
madamente la presión atmosférica y a una temperatura de
aproximadamente 100°C a 125°C.

25 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en
el que dichos homopolímeros húmedos y copolímeros húmedos
contienen de uno por ciento a 50 por ciento en peso de agua

(en peso/peso) y son partículas que tienen un tamaño en el intervalo de una a 500 micras de diámetro.

5 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que el contacto con vapor de agua y la eliminación de vapor de cloruro de vinilo se efectúa hasta que el homopolímero y el copolímero contienen 10 ppm de cloruro de vinilo, o menos.

10 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dichos copolímeros contienen hasta 30 por ciento en peso de dicho monómero, basado en el peso del cloruro de vinilo y dicho monómero.

6ª.- Un método según la reivindicación 5ª, en el que dicho monómero es acetato de vinilo.

15 7ª.- Un método de eliminar cloruro de vinilo de homopolímeros húmedos y copolímeros húmedos.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 JUN. 1975
P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder