

30 JUN 1976

Incl. Cl.:	C08F
P. - 60.626	

DCR-B - FMX-MDL  
AMD S.74/23-75/7 combinés

**CONCEDIDA**

MEMORIA DESCRIPTIVA

-5 OCT. 1976

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DEL CLORURO  
DE VINILO RESIDUAL PROCEDENTE DE LA POLIMERIZACION  
EN LOS POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO".

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación del cloruro de vinilo residual presente en los polímeros de cloruro de vinilo que se encuentran en forma de una dispersión acuosa y a la obtención de polímeros de cloruro de vinilo que presentan un contenido en cloruro de vinilo residual reducido muy sensiblemente.

La polimerización en suspensión o en emulsión acuosa es una técnica de polimerización utilizada corrientemente para la fabricación de polímeros de cloruro de vinilo. Es una práctica corriente en esta técnica interrumpir la polimerización después de haber alcanzado un grado de conversión del orden de 90-95%. La obtención de grados de conversión más elevados, próximos al 100%, entraña en efecto una prolongación importante de la duración del ciclo de polimerización y presenta además un cierto riesgo de degradación del polímero.

A pesar de la desgasificación efectuada habitualmente al final de la polimerización para volatilizar el cloruro de vinilo no convertido, las dispersiones acuosas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas contienen todavía cantidades importantes de monómero no polimerizado. Habitualmente se efectúa una filtración con succión de polímero seguida por un secado de las tortas de filtración escurridas, y de este modo se elimina una parte suplementa

ria del monómero residual. Los polímeros de cloruro de vi  
nilo secos así obtenidos contienen todavía, sin embargo,  
cantidades relativamente importantes de cloruro de vinilo  
residual.

5                   Se han ideado ya diversos medios para reducir  
el contenido de monómero residual presente en los políme-  
ros vinílicos, pero estos medios han resultado poco eficaca  
ces.

10                   Sin embargo, en la patente belga 793503, de fe  
cha 29 de Diciembre de 1972, a nombre de la Sociedad Soli  
citante, se ha descrito un procedimiento eficaz para la  
eliminación del cloruro de vinilo residual presente en los  
polímeros sólidos de cloruro de vinilo, según el cual se  
calienta el polímero sólido a una temperatura comprendida  
15                   entre su temperatura de transición vítrea y su temperatu-  
ra de comienzo de degradación, condensando directamente el  
vapor de agua sobre éste, se mantiene el polímero a esta  
temperatura durante un período de tiempo suficiente para  
eliminar la mayor parte del o de los monómeros presentes  
20                   en el polímero, y después de ello se enfría de nuevo el  
polímero por debajo de su temperatura de transición vítrea  
evaporando el vapor de agua condensado sobre el polímero,  
de tal manera que se recupera un polímero seco, exento de  
monómero residual.

25                   En esta patente no se hace mención, sin embargo,

de la posibilidad de aplicar el tratamiento descrito antes a un polímero que se encuentra en forma de una dispersión acuosa y en particular de una dispersión acuosa que proceda directamente de la polimerización.

5                   La Sociedad Solicitante ha encontrado ahora un procedimiento eficaz para eliminar el cloruro de vinilo residual en los polímeros de cloruro de vinilo que se encuentran en dispersión acuosa que permite tratar las dispersiones acuosas que proceden directamente de la polimerización, y que evita toda emisión de cloruro de vinilo  
10                   hacia el ambiente.

                  La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para la eliminación del cloruro de vinilo residual procedente de la polimerización, contenido en  
15                   los polímeros de cloruro de vinilo que se encuentran en forma de una dispersión acuosa, en el que se lleva la dispersión acuosa de polímero a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero y se  
20                   le somete a un arrastre por un fluido inerte en tanto que se mantiene la misma a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero.

                  El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica a todas las dispersiones acuosas de polímeros de cloruro de vinilo, cualquiera que sea el procedimiento utilizado para la polimerización, siempre que el polímero se  
25

encuentre en forma de partículas sólidas. Es decir, que se puede aplicar dicho procedimiento a polímeros de cloruro de vinilo polimerizados en fase gaseosa o en masa. En este caso, es preciso poner previamente el polímero en dispersión en agua, lo cual hace el procedimiento poco atractivo desde el punto de vista económico.

Es por esto por lo que se prefiere aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención a dispersiones acuosas que proceden directamente de la polimerización, habiéndose realizado ésta según los procedimientos en suspensión o en emulsión. En este caso, la dispersión acuosa a la que se aplica el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener sin inconveniente los aditivos habitualmente presentes en la polimerización, tales como residuos de iniciadores (peróxidos orgánicos o inorgánicos, derivados azoicos), agentes emulsionantes (polimerización en emulsión), agentes dispersantes (polimerización en suspensión), etc. Estas dispersiones contienen habitualmente aproximadamente 5 a 10 partes en peso de cloruro de vinilo por cada 100 partes de polímero. El procedimiento de acuerdo con la invención se presta particularmente bien al tratamiento de dispersiones acuosas procedentes de polimerizaciones en suspensión. En efecto, en las dispersiones acuosas que proceden de polimerización en emulsión, la finura de las partículas y la presencia de agentes emulsionantes provocan fenómenos de formación de espuma y de

arrastre de partículas que hacen más difícil su aplicación.

5 Cuando se aplica el procedimiento de acuerdo con la invención a dispersiones acuosas que proceden directamente de la polimerización, eventualmente es posible modificar con antelación la concentración en materias sólidas en la dispersión diluyéndola o concentrándola, o incluso modificar su estado físico, por ejemplo, coagulándola. Igualmente se puede proceder a un tratamiento previo de  
10 desgasificación para eliminar de una sola vez una parte sustancial del cloruro de vinilo.

Esta desgasificación se efectúa al final de la polimerización, antes del tratamiento de acuerdo con la invención, de manera conocida per se, reduciendo la presión, por ejemplo hasta la presión atmosférica, y sometiendo luego la dispersión acuosa de polímero a un vacío parcial. Estas operaciones se acompañan generalmente de un enfriamiento de la dispersión del orden de 5 a 15°C provocado particularmente por la vaporización de una parte del cloruro de vinilo residual.  
20

El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica a todos los polímeros de cloruro de vinilo, en particular a los que contienen más 50% en moles de unidades monómeras derivadas de cloruro de vinilo, y con preferencia a aquéllos que contienen más de 70% en moles de tales  
25

unidades. El procedimiento se aplica, así pues, a los homopolímeros de cloruro de vinilo, a los copolímeros estadísticos, a los copolímeros de injerto y a las composiciones sólidas que contienen tales polímeros. Es innecesario decir que el procedimiento de la invención es igualmente eficaz para eliminar los residuos de los comonomeros volátiles eventualmente presentes en las dispersiones acuosas.

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea del polímero, se utiliza ventajosamente el análisis térmico diferencial, que da una medida suficientemente precisa de la temperatura de transición vítrea.

Los medios utilizados para realizar la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, que consiste en llevar la dispersión acuosa de polímero a una temperatura superior a su temperatura de transición vítrea, pueden ser cualesquiera; se puede, por ejemplo, calentar la dispersión acuosa por circulación de un fluido caliente en la doble envolvente del recipiente que la contiene, y/o insuflar directamente un fluido inerte caliente, tal como aire, nitrógeno o vapor de agua. Sin embargo, se prefiere inyectar vapor de agua para precalentar la dispersión acuosa. El empleo de vapor de agua permite, en efecto, alcanzar la temperatura deseada en períodos de tiempo extremadamente cortos.

La segunda etapa del procedimiento de acuerdo con

la invención consiste en arrastrar el monómero residual por medio de un fluido inerte mientras que la dispersión acuosa se mantiene a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea.

5                   La eficacia de la eliminación del monómero residual no es función de la naturaleza del fluido inerte de arrastre. Por razones de comodidad, tales como la simplificación de la separación ulterior del cloruro de vinilo eliminado y del fluido de arrastre, se prefiere efectuar  
10 el arrastre con vapor de agua. Para hacer esto, se puede introducir vapor de agua en la dispersión acuosa, por ejemplo vapor de agua sobrecalentado, el cual se hace borbotear en aquélla con un caudal suficiente para asegurar el arrastre del cloruro de vinilo liberado, el mantenimiento  
15 de la temperatura deseada y la agitación del medio. Es posible también generar el vapor de agua necesario para el arrastre calentando la dispersión acuosa suficientemente para llevarla a ebullición. Este calentamiento puede lograrse por intermedio de las paredes del recipiente en el  
20 que se opera, o por cualquier otro medio.

Del mismo modo que el calentamiento durante la primera etapa del tratamiento, el arrastre puede realizarse por medio de fluidos inertes distintos del vapor de agua, tales como gases inertes, por ejemplo nitrógeno y  
25 aire, o incluso vapores inertes, por ejemplo vapores de bu

tano, de pentano, de hexano, de cloruro de metileno o de cloroformo. Dado que la dispersión acuosa debe mantenerse a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero, se utilizan con preferencia fluidos inertes calientes a fin de compensar las pérdidas caloríficas.

5  
Durante esta segunda etapa es posible también continuar con el aporte de la totalidad o de una parte de las calorías necesarias por la doble envolvente del recipiente o por cualquier otro medio.

10  
Por fluido inerte, debe entenderse, por tanto, que se designan todos aquellos fluidos que se encuentran en estado de gas o de vapor a la temperatura a la que se realiza el arrastre, y que son incapaces de reaccionar químicamente en las condiciones operatorias con el polímero.

15  
Por lo que concierne a la temperatura de la dispersión acuosa en el curso de la etapa de arrastre, es esencial mantener aquélla en un valor al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero. El límite superior de la temperatura a la que se puede realizar el arrastre está impuesto por la temperatura de degradación del polímero. Eventualmente, puede añadirse un estabilizador térmico.

25  
Conviene, sin embargo, observar que el calenta-

miento a temperaturas elevadas, netamente superiores a 100°C, representa un consumo inútil de energía. Por otra parte, la dispersión acuosa tratada a temperatura elevada deberá posteriormente ser enfriada antes de poder so-  
5 meterla a la filtración con succión, lo que aumentará la duración del enfriamiento y/o el volumen de fluido refrigerante necesario.

Por estas razones, es preferible calentar la dispersión acuosa a una temperatura que no sobrepase 140°C y, con preferencia, 120°C.  
10

La presión reinante en el recipiente en el que se efectúa la eliminación del monómero residual se regula en función de la temperatura elegida.

Con preferencia, se opera a la presión de saturación del agua en las condiciones de trabajo, sobre todo cuando se utiliza vapor de agua como fluido inerte de arrastre. De este modo, se dispone de un medio de regulación cómodo de la temperatura de la dispersión acuosa.  
15

La duración del arrastre no constituye tampoco un parámetro crítico del procedimiento de la invención. Aquella es función, no sólo de la temperatura a la que se lleva la dispersión acuosa, sino también de su contenido inicial en monómero residual, del grado de eliminación que se desea alcanzar, y también de la porosidad del polímero.  
20

Por consiguiente, la duración del arrastre puede  
25

determinarse fácilmente por vía experimental en cada caso particular. A título indicativo, desde unos cuantos minutos hasta dos horas aproximadamente, y más particularmente entre 5 y 45 minutos son suficientes generalmente para reducir el contenido de monómero residual de las dispersiones acuosas de polímeros de cloruro de vinilo a unas cuantas decenas de partes por millón expresadas en peso con relación al polímero.

Del mismo modo, el caudal de fluido de arrastre se determina ventajosamente por vía experimental en cada caso particular. Es innecesario decir que la eficacia del arrastre crece hasta un cierto límite al mismo tiempo que aumenta el caudal de fluido inerte que abandona la dispersión acuosa. Esta eficacia aumenta del mismo modo con la temperatura, lo que permite, cuando se trabaja a temperatura relativamente elevada, disminuir la duración del arrastre. A este respecto, una zona de temperaturas que da resultados particularmente buenos es la que va de 90 a 110°C. Cuando se opera en esta zona, es posible reducir la duración del arrastre a menos de 15 minutos, al mismo tiempo que se elimina casi por completo el cloruro de vinilo residual.

La Sociedad Solicitante ha encontrado además, que es posible mejorar todavía de modo significativo la eficacia del procedimiento de acuerdo con la invención.

Para hacer esto, después de haber llevado la dispersión acuosa de polímero a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero y de haberla sometido seguidamente a un arrastre por un fluido inerte en tanto que aquélla se mantiene a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero, se finaliza el tratamiento provocando, por un descenso de la presión, la ebullición de la dispersión acuosa.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede, así pues, comprender una tercera etapa complementaria de arrastre con vapor de agua, que se efectúa con intervención de vapor de agua generado por ebullición de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa se encuentra al comienzo de la tercera etapa a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero. Se reduce la presión de tal manera que sea inferior a la presión de saturación del vapor de agua a la temperatura a la que se encuentra la dispersión acuosa. En el curso de esta etapa, se concluye por tanto, la eliminación del cloruro de vinilo. Esta tercera etapa permite reducir sustancialmente la duración de la etapa anterior, así como el consumo de calorías en el curso de dicha etapa anterior. En el transcurso de la ebullición de la dispersión acuosa, es posible, bien entendido, continuar el aporte de

calorías a la dispersión acuosa y continuar el borboteo a través de la misma de un fluido inerte de arrastre. No obstante, se prefiere que la dispersión acuosa se enfríe progresivamente en el curso de esta tercera etapa hasta una temperatura situada por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. Es por esto por lo que se prefiere limitar e incluso suprimir por completo en el curso de esta tercera etapa el aporte a la dispersión acuosa de calorías procedentes del exterior. Por consiguiente, a medida que se enfría la dispersión acuosa, la presión debe reducirse progresivamente de tal manera que se mantenga la ebullición. La Sociedad Solicitante ha constatado que esta forma de operar es particularmente eficaz. Además, dicho modo de operar acorta la duración total del tratamiento, al acelerar el enfriamiento de la dispersión acuosa.

El momento en que se inicia la tercera etapa del tratamiento, se selecciona en función del contenido final de monómero residual que se desee. Dicho momento puede determinarse fácilmente por vía experimental. En cuanto a la duración de esta tercera etapa, la misma varía en función de las condiciones operatorias. En general, dicha duración está comprendida entre 5 y 45 minutos,

Después del tratamiento de eliminación del monómero residual, el polímero se separa de la fase acuosa.

Esta separación se efectúa generalmente en dos etapas: En una primera etapa se procede a una separación grosera del agua con obtención de una torta húmeda, por ejemplo por filtración o centrifugación, y a continuación se seca el polímero, por ejemplo por fluidización. Como los aparatos que sirven para desembarazar el polímero de una fracción importante de la fase acuosa de dispersión (primera etapa) no están previstos generalmente para operar a temperaturas próximas a la temperatura de transición vítrea del polímero, se enfría la dispersión acuosa antes de eliminar la mayor parte del agua hasta una temperatura más baja que la temperatura de transición vítrea del polímero, por ejemplo entre 50 y 80°C y más particularmente a las proximidades de 70°C, rebajando con preferencia la presión como se ha descrito antes. Como el polímero se calienta en el curso del secado, no es económicamente interesante descender por debajo de estas temperaturas.

El calentamiento de la dispersión acuosa y el arrastre por un fluido inerte pueden realizarse en el reactor de polimerización o también en un recipiente construido especialmente para este efecto. La desgasificación preliminar y la ebullición final pueden realizarse eventualmente también en el mismo recipiente que el procedimiento de acuerdo con la invención. Se prefiere realizar el procedimiento en un recipiente concebido especialmente,

provisto de una doble envolvente en la que se puede hacer circular un fluido portador de calor. Es ventajoso igualmente proveer a este recipiente con un dispositivo de agitación tal como un agitador de paletas.

5 El procedimiento puede realizarse en régimen continuo o en régimen discontinuo. Como la polimerización se realiza generalmente en régimen discontinuo, se prefiere aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención también en régimen discontinuo.

10 Según un modo de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se condensan los compuestos condensables, y en particular el vapor de agua, presentes en el efluente gaseoso que abandona la dispersión acuosa a lo largo del procedimiento, por medio de un  
15 dispositivo situado aguas arriba del sistema de evacuación del efluente gaseoso. Para ello, se puede intercalar un condensador entre el recipiente en que se lleva a cabo el tratamiento y el dispositivo que mantiene la presión deseada en el recipiente. En la práctica, el condensador  
20 funciona, a excepción de las pérdidas de carga, a la misma presión que el recipiente. Es posible, sin embargo, hacerlo funcionar a una presión inferior intercalando una válvula entre el recipiente y el condensador. Cuando el  
25 tratamiento no lleva consigo la utilización de temperaturas superiores a 100°C, la presión en el recipiente del

tratamiento es al menos igual a la presión atmosférica. Se utiliza entonces una bomba de vacío para mantener la presión deseada en el recipiente.

5 Cuando el tratamiento lleva consigo fases realizadas a una temperatura superior a 100°C, dichas fases deben llevarse a cabo bajo presión. No obstante, es deseable disponer de un equipo de puesta a vacío del recipiente, en particular cuando se hace uso de la variante de realización preferente de la invención que consiste en terminar el tratamiento por una ebullición de la dispersión acuosa provocada por reducción de la presión.

10 "Todos los tipos de bombas de vacío habitualmente utilizados pueden ser empleados. Es decir, que es posible utilizar eyectores. Sin embargo, dado que los eyectores consumen una gran cantidad de energía, se prefiere utilizar bombas rotativas tales como bombas de anillo líquido.

15 Es innecesario decir que el tratamiento de acuerdo con la invención puede realizarse en instalaciones en las que una bomba de vacío está conectada directamente con el recipiente de tratamiento. En este caso, es posible colocar un condensador aguas abajo de la bomba de vacío. Sin embargo, esta disposición de los aparatos presenta, de acuerdo con las comprobaciones hechas por la Sociedad Soli-  
20 citante, graves inconvenientes. En efecto, si se utiliza  
25

un eyector como bomba de vacío, el consumo de vapor de agua de este eyector es absolutamente prohibitivo, dado el volumen importante de vapores generados por el tratamiento. Además, la cantidad total de vapores, que es extremadamente importante, requiere la utilización de un condensador de volumen muy grande. Si se utiliza una bomba rotativa como bomba de vacío, se producen averías muy frecuentes y un deterioro rápido de la bomba, lo que podría ser debido a la temperatura elevada de los vapores evacuados y a su naturaleza química.

La Sociedad Solicitante ha comprobado que estos problemas se resuelven fácilmente si se utiliza un condensador situado entre el recipiente de tratamiento y la bomba de vacío. Con preferencia, se utiliza un condensador del tipo cambiador, dimensionado de tal manera que condense, a lo largo del tratamiento, una parte muy importante del vapor de agua que sale del recipiente de tratamiento.

Para evitar que sean arrastradas partículas de polímero al condensador, se puede colocar entre el recipiente de tratamiento y el condensador un separador de espuma, por ejemplo un hidrociclón que detiene las partículas arrastradas y que, eventualmente gracias a una corriente de agua, permite enviarlas de nuevo al recipiente de tratamiento.

El agua condensada puede volver a ser introducida en su totalidad o en parte, en la dispersión acuosa.

5 La condensación aplicada al efluente gaseoso aguas arriba del sistema de puesta a vacío, permite utilizar bombas de vacío de pequeña capacidad y de construcción ordinaria sin que las averías sean frecuentes.

10 Finalmente, por la recirculación del vapor de agua condensado a la dispersión acuosa, se evita todo riesgo de enviar al alcantarillado agua que contenga todavía trazas de cloruro de vinilo.

15 Las dispersiones acuosas de polímeros obtenidas al final del tratamiento no contienen prácticamente nada de cloruro de vinilo residual. Por otra parte el monómero eliminado de las dispersiones acuosas por arrastre se recupera fácilmente después de una simple condensación del vapor de agua.

20 El procedimiento de la presente invención aporta, por tanto, varias ventajas apreciables; a saber, la obtención de polímeros de cloruro de vinilo que presentan un contenido mínimo de monómero residual, la recuperación fácil y económica del monómero residual eliminado y la reducción muy sensible de las cantidades de monómero lanzadas a la atmósfera y a las aguas superficiales.

25 La Sociedad Solicitante ha comprobado además, contrariamente a lo que se había podido temer, que el tra

tamiento de las suspensiones acuosas de polímeros de cloruro de vinilo conforme al procedimiento de la invención, no entraña degradación alguna de dichos polímeros. Por el contrario, los polímeros de cloruro de vinilo presentan, después del tratamiento, una estabilidad térmica inicial notablemente mejorada y su estabilidad térmica a largo plazo no se ve afectada en absoluto por el tratamiento conforme al procedimiento de la invención.

En resumen, el procedimiento de acuerdo con la invención permite eliminar con una notable eficacia no sólo el cloruro de vinilo que se encuentra en el exterior de las partículas de polímero, sino también el que se encuentra ocluido en el interior de dichas partículas. Cuando las condiciones de operación se seleccionan bien, el polímero secado contiene menos de 2 partes por millón de cloruro de vinilo residual, lo que le hace apto para ser utilizado en la fabricación de envases para productos alimenticios, tales como frascos.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención aunque sin limitarla.

En los ejemplos 1, 2, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y 7, se ha utilizado una dispersión acuosa de poli(cloruro de vinilo) obtenida por polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa a 70°C con desgasificación a 60°C bajo un vacío parcial (presión residual absoluta, 350 mm de Hg).

Este poli(cloruro de vinilo) presenta las características siguientes:

- temperatura de transición vítrea : 88,5°C
- 5 - porosidad (por absorción de ftalato de dioctilo) : 11 %
- peso específico aparente (por compactación) : 0,66 kg/dm<sup>3</sup>

En los ejemplos 5 y R<sub>6</sub>, se ha utilizado una dispersión acuosa de poli(cloruro de vinilo) obtenida por polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa a 60°C con desgasificación a 55°C bajo un vacío parcial (presión atmosférica residual absoluta, 350 mm de Hg),

Este poli(cloruro de vinilo) presenta las características siguientes:

- 15 - temperatura de transición vítrea : 89°C
- porosidad (por absorción de ftalato de dioctilo) : 21 %
- peso específico aparente (por compactación) : 0,55 kg/dm<sup>3</sup>.

20 Ejemplo 1

En un recipiente de 16 litros de capacidad, conectado con una bomba de vacío y equipado con una doble envolvente, con un agitador y un tubo de llegada de vapor de agua que se sumerge en el recipiente, se introduce con agitación, 10 litros de suspensión acuosa. Después de la puesta a vacío de tal manera que se obtenga una presión

25

residual absoluta de 526 mm de Hg, se introduce en la dispersión acuosa, por el tubo de llegada sumergido, vapor de agua sobrecalentado a 152°C (caudal : 4 kg/hora). La dispersión acuosa que se hallaba inicialmente a aproximadamente 60°C, se calienta con rapidez en contacto con el vapor de agua que se condensa en ella. Cuando la dispersión acuosa ha alcanzado la temperatura de 90°C, es decir la temperatura correspondiente al punto de rocío del vapor de agua a la presión de operación, el vapor de agua deja de condensarse y se elimina directamente por el sistema de puesta a vacío arrastrando al mismo tiempo el cloruro de vinilo residual. Se continúa la insuflación de vapor de agua sobrecalentado en la dispersión acuosa de tal manera que se mantenga una temperatura de 90°C durante 30 minutos (caudal : 1 kg/hora). Después de este intervalo de tiempo, se interrumpe la llegada de vapor de agua así como el funcionamiento de la bomba de vacío y se pone el agua fría en circulación en la doble envolvente de tal manera que se enfríe la suspensión a 70°C.

20 El vapor de agua y el cloruro de vinilo arrastrado se separan por condensación del vapor de agua.

El contenido inicial y el contenido final de la suspensión acuosa en cloruro de vinilo figuran en la Tabla adjunta.

25 La suspensión acuosa enfriada se filtra con suc.

ción, y la torta de filtración se seca durante dos horas a 65°C. El contenido en cloruro de vinilo del poli(cloruro de vinilo) seco figura igualmente en la Tabla.

5 La estabilidad térmica se evalúa sobre una composición preparada como sigue: a 100 g de resina seca, se incorporan 20 g de ftalato de dioctilo, 1,2 g de un estabilizador de bario-cadmio y 1 g de ácido esteárico.

Después de amasado de la composición en un amasador de cilindros durante 2 minutos a 175°C, se obtiene un crepé apenas coloreado (rosa muy pálido).

#### Ejemplo 2

Este ejemplo es en todos sus puntos análogo al ejemplo anterior, excepto que se efectúa el arrastre con vapor de agua a 100°C durante 15 minutos.

15 Análogamente, en este caso, la coloración inicial del crepé es rosa muy pálido. Las condiciones de operación y los resultados figuran en la Tabla adjunta.

#### Ejemplo R<sub>3</sub>

20 Este ejemplo, que se da a título de referencia, se refiere al tratamiento de una suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) idéntica a la utilizada en el ejemplo 1, efectuándose dicho tratamiento a 80°C, es decir a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero.

Las condiciones de operación y los resultados  
figuran en la Tabla adjunta.

Ejemplo R<sub>4</sub>

5 Este ejemplo, asimismo de referencia, concierne  
al tratamiento clásico de una suspensión acuosa de poli(clo  
ruro de vinilo) idéntica a la utilizada en el ejemplo 1,  
a saber en el orden desgasificación, filtración con succión  
y secado (a 65°C durante 2 horas).

10 Las condiciones de operación y los resultados,  
figuran en la Tabla adjunta.

En este caso, la coloración inicial de un crepé  
fabricado en condiciones que están conformes en todos sus  
puntos con las descritas en el Ejemplo 1, es rosa intenso.

Ejemplo 5

15 Este ejemplo está de acuerdo con el ejemplo 1,  
no obstante lo cual su duración está limitada a 15 minutos.  
Por otra parte, la torta de filtración se seca a 70°C du-  
rante dos horas.

20 Las condiciones de operación, y los resultados,  
se presentan en la Tabla adjunta.

La coloración inicial de un crepé fabricado en  
condiciones de acuerdo con las del ejemplo 1, es rosa muy  
pálido.

Ejemplo R<sub>6</sub>

25 Este ejemplo, dado a título de referencia, se re-

fiere al tratamiento clásico de una suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) idéntica a la utilizada en el ejemplo 5.

5 En este ejemplo, la suspensión acuosa desgasificada se filtra con succión, después de lo cual se seca durante dos horas a 70°C.

La coloración inicial de un crepé fabricado en condiciones que en todos sus puntos están de acuerdo con las descritas en el ejemplo 1, es rosa intenso.

10 Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra el acabado del arrastre del monómero residual por el vapor de agua generado exclusivamente por ebullición de la suspensión acuosa, así como la puesta en servicio de un condensador.

15 En un recipiente de 16 litros de capacidad, conectado por medio de un condensador de tipo cambiador refrigerado por agua con una superficie de intercambio de 400 cm<sup>2</sup> con una bomba de vacío y equipado con un agitador y un tubo de llegada de vapor de agua que se sumerge en  
20 el recipiente, se introducen, con agitación y después de la puesta a vacío previamente de tal manera que se obtenga una presión residual absoluta de 526 mm de Hg, 10 litros de suspensión acuosa desgasificada. Se introducen  
25 a continuación por el tubo de llegada sumergido vapor de agua sobrecalentado a 152°C (caudal : 4 kg/hora). La dis

persión, que se encontraba inicialmente a aproximadamente 60°C, se calienta con rapidez en contacto con el vapor de agua que se condensa. En el curso de esta etapa de calentamiento, el agua de refrigeración no circula por el interior del condensador. Cuando la dispersión acuosa ha alcanzado la temperatura de 90°C, es decir la temperatura correspondiente al punto de rocío del vapor de agua a la presión de operación, el vapor de agua deja de condensarse, y comienza el arrastre con vapor de agua. A partir de este momento, se reduce el caudal del vapor de agua inyectado a 1 kg/h y se pone el condensador en funcionamiento regulando al mismo tiempo el caudal del efluente gaseoso aspirado de tal modo que se mantenga constante la temperatura durante 20 minutos. Una vez transcurrido este intervalo de tiempo, y después de haber tomado una muestra de la suspensión acuosa, se interrumpe la llegada de vapor sobrecalentado y se mantiene la bomba de vacío en marcha haciendo funcionar al mismo tiempo el condensador al máximo de su capacidad. La dispersión acuosa se mantiene así en ebullición a temperatura decreciente durante 10 minutos. Una vez transcurrido este período de tiempo, su temperatura es de 70°C. En este momento, se toma una segunda muestra de la suspensión acuosa.

El análisis de la muestra de suspensión acuosa tomada al final de la operación de arrastre con vapor de

agua a temperatura constante (90°C) revela que en este momento la suspensión acuosa contenía todavía 250 mg de cloruro de vinilo por kg de poli(cloruro de vinilo).

5 El análisis de la segunda muestra tomada después del arrastre con vapor de agua durante 20 minutos a temperatura decreciente, revela que el contenido de cloruro de vinilo se ha reducido a 50 mg por kg de poli(cloruro de vinilo).

10 La coloración inicial de un crepé fabricado en las condiciones descritas en el ejemplo 1 es rosa muy pálido.

15 La comparación de los ejemplos 1, 2 y 5 con los ejemplos de referencia R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>6</sub> demuestra con suficiente claridad la eficacia de la eliminación del cloruro de vinilo residual alcanzada por el procedimiento de la presente invención, tanto al nivel de la dispersión acuosa como al del polímero seco.

20 La comparación de los ejemplos 1 y 7 demuestra que el acabado del tratamiento de la suspensión acuosa por un arrastre con vapor de agua generado exclusivamente in situ permite alcanzar resultados excelentes con un consumo menor de vapor de agua y una ganancia global de productividad.

#### 25 Ejemplo 8

Este ejemplo se refiere al tratamiento de una

emulsión acuosa que contiene una sal de amonio de ácido graso como emulsionante.

5 La emulsión acuosa se obtiene por polimerización del cloruro de vinilo en emulsión acuosa a 70°C en presencia de estearato de amonio, con desgasificación a 60°C bajo un vacío parcial (presión residual absoluta de 350 mm de Hg). Aquélla se presenta como una emulsión estable con partículas elementales de 0,1 micra.

10 El contenido inicial de la emulsión acuosa desgasificada en cloruro de vinilo se eleva a 7 g/kg de poli(cloruro de vinilo). El poli(cloruro de vinilo) presenta una temperatura de transición vítrea de 88,5°C.

15 La emulsión acuosa desgasificada se trata conforme al ejemplo 1, excepto que se efectúa el arrastre a 95°C a una presión residual de 634 mm de Hg durante 15 minutos y que se inyecta en la emulsión en el transcurso del arrastre amoniacó (en solución acuosa al 10%) en cantidad suficiente para mantener constante y en su valor inicial el pH de la emulsión acuosa. Al hacer esto, se evita (y eventualmente se compensa) la destrucción del agente emulsificante.

20

Al cabo de 15 minutos de tratamiento, el contenido en cloruro de vinilo de la emulsión acuosa es inferior a 2 mg por kg de poli(cloruro de vinilo). La emulsión ha conservado su estabilidad.

25

TABLA

Núm. del Ejemplo	Contenido inicial de la suspensión en cloruro de vinilo, g/kg PCV*	Condiciones del tratamiento térmico de la suspensión acuosa				Duración** minutos	Contenido final de la suspensión en cloruro de vinilo mg/kg PCV	Contenido final del polímero secado en cloruro de vinilo mg/kg
		Temperatura del vapor, °C	Temperatura de la suspensión, °C	Presión mm Hg absolutos				
1	6,1	152	90	526	30	70	≈ 2	
2	6,1	152	100	760	15	25	≈ 2	
R <sub>3</sub>	6,1	152	80	355	30	780	200	
R <sub>4</sub>	6,1	-	-	-	-	-	790	
5	13,2	152	90	526	15	≈ 2	≈ 2	
R <sub>6</sub>	13,2	-	-	-	-	-	200	

\* PCV : Poli(cloruro de vinilo).

\*\* Duración: Contada a partir del momento en que la suspensión acuosa ha alcanzado la temperatura seleccionada.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Luxemburgo el 14 de Agosto de 1974, bajo el Nº  
70 739, y el 21 de Marzo de 1975, bajo el Nº 72 112, se aco-  
ge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto  
5 sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15

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

20

1ª.- Un procedimiento para la eliminación del  
cloruro de vinilo residual procedente de la polimerización  
en los polímeros de cloruro de vinilo que se hallan en la  
forma de una dispersión acuosa, caracterizado porque se  
lleva la dispersión acuosa de polímero a una temperatura  
al menos igual a la temperatura de transición vítrea del  
25 polímero y se somete la misma a un arrastre por un fluido

15.6.75

inerte mientras que se mantiene a una temperatura al menos igual a la temperatura de transición vítrea del polímero.

5           2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se lleva la dispersión acuosa de polímero a una temperatura inferior a 140°C.

10           3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se lleva la dispersión acuosa de polímero a una temperatura inferior a 120°C.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se desgasifica la dispersión acuosa antes de calentarla.

15           5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque se desgasifica la dispersión acuosa a una temperatura inferior a la temperatura de polimerización.

20           6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el fluido inerte es vapor de agua.

25           7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el arrastre con vapor de agua se realiza por medio de vapor de agua generado por ebullición de la dispersión acuosa.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se provoca, por una reducción de la presión, la ebullición de la dispersión acuosa después de haberla sometido al arrastre por un fluido inerte.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado porque la presión se reduce de tal manera que se mantenga la ebullición sin aporte de calorías procedentes del exterior, a medida que disminuye la temperatura de la dispersión acuosa.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8ª ó 9ª, caracterizado porque se interrumpe el tratamiento cuando la temperatura de la dispersión acuosa ha alcanzado un valor inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero.

20 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8ª a 10ª, caracterizado porque se interrumpe el tratamiento cuando la temperatura de la dispersión acuosa ha alcanzado un valor comprendido entre 50 y 80°C.

12ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6ª u 8ª, caracterizado porque se condensa el vapor de agua que abandona la dispersión acuosa.

25 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizado porque se condensa el vapor de

agua en un condensador que está en comunicación con el recipiente de tratamiento y con una bomba de vacío ramificada directamente sobre él.

5 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, caracterizado porque una parte del agua condensada se introduce de nuevo en el recipiente de tratamiento.

10 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el mismo se aplica a la eliminación del monómero residual en los polímeros de cloruro de vinilo que proceden de la polimerización en suspensión acuosa.

15 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el mismo se aplica a la eliminación del cloruro de vinilo en un homopolímero de cloruro de vinilo.

20 17ª.- Un procedimiento para la eliminación del cloruro de vinilo residual procedente de la polimerización en los polímeros de cloruro de vinilo.

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

25

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

30 JUN. 1975

P.A.

Alberio de ELLERRO  
Por Poder

5

10

15

20

25

15.6.75

EBL. -

- 33 -