

31



Inventor: COXF

439892

CONCEDIDA

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

28 OCT. 1976

Por "PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR LA FORMACION DE CAPAS EN LA OBTENCION DE POLIMEROS Y COPOLIMEROS DEL CLORURO DE VINILO MEDIANTE POLIMERIZACION DE LA SUSPENSION", a favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT, domiciliado en 4370 MARL (Alemania).-Kreis Recklinghausen.

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La invención se refiere a un procedimiento para impedir la formación de capas en la obtención de polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo mediante polimerización de la suspensión del cloruro de vinilo o de los copolímeros del cloruro de vinilo y de los monómeros copolimerizables, que impide de la manera más amplia la formación de capas de polímeros en la pared interna del reactor y en las piezas anexas.

10. En los procedimientos actuales para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo mediante polimerización de la suspensión en un medio acuoso se forman en el transcurso de la



- polimerización capas de polímeros en la pared interna del reactor y en las piezas anexas. A causa de esto se reduce el rendimiento de polímeros y la calidad del producto empeora como consecuencia de la mezcla con las capas que caen de la pared. Además, las capas impiden el paso del calor de la polimerización y, con esto, perjudican el rendimiento tiempo-espacio del reactor.
- 5.
- A esto hay que añadirle que es importante la limpieza - frecuente del reactor. Para la limpieza ya se aplican hoy
10. aparatos automáticos de inyección de agua a presión que, sin embargo, sólo quitan las precipitaciones de la pared ligeramente pegadas. Por esto, debe desmontarse el reactor después de unas pocas preparaciones y, además, limpiarlo a mano con una espátula. Esto exige grandes medidas de seguridad y en el
15. caso de calderas muy grandes, la instalación de un andamio.
- Las medidas de limpieza descritas suponen grandes gastos y frecuentes y largos períodos de interrupción, con lo que se perjudica de manera considerable la economía del procedimiento. Además, en la limpieza a mano con espátula apenas -
20. pueden evitarse los daños de las superficies.
- Se conocen ya numerosas medidas para impedir la formación de capas de polímeros en la polimerización de la suspensión del cloruro de vinilo. Al estado de la técnica pertenecen -
25. ante todo medidas técnicas del procedimiento, como la regulación de la temperatura de la cubierta a la temperatura interna del reactor (DT-OS 1.520.60?), la refrigeración a baja - temperatura de las paredes del reactor (DT-OS 2.033.780) y el riego de las superficies interfaciales (DT-OS 2.224.144). Estas soluciones propuestas son, sin embargo, insatisfactorias, ya que exigen un gran esfuerzo técnico. Además, la solu-
- 30.



ción de la refrigeración a baja temperatura de las paredes sólo es aplicable a reactores muy grandes.

5. También es conocida la preparación de las paredes del reactor con combinaciones orgánicas polares, con pigmentos colorantes orgánicos y/o inorgánicos, así como a modo de complemento la adición de tales combinaciones a la preparación (DT-OS 2.044.259). Los recubrimientos de este tipo tienen que renovarse, sin embargo, después de pocas preparaciones. Además, las sustancias quitadas de las paredes por lavado o las sustancias añadidas a la preparación influyen de manera desventajosa en la calidad de los polímeros.

10. También es ya conocido el sistema de reducir la formación de capas en las paredes mediante ediciones especiales a la preparación de la polimerización o mediante preparaciones de polimerización especiales. Estas medidas sólo lleva a éxitos parciales y están ligadas además a determinadas preparaciones de polimerización.

15. De este modo, en la DT-OSS 2.208.796 y en la 1.946.474 se prescribe la adición a la preparación de compuestos reactivos básicos. Como se indica en los ejemplos que siguen (tabla 1), con esto sólo puede conseguirse, sin embargo, una pequeña mejora.

20. De la DT-OS 2.225.236 es conocida la adición de nitritos en combinación con la aplicación de carbonatos de peróxido de alcohol no ramificados como medidas para impedir la formación de precipitaciones en las paredes. Tales ediciones - llevan, sin embargo, a un alargamiento del tiempo de funcionamiento y además no son efectivas en todas las preparaciones como indican los ejemplos (véase la tabla 1).

25. En varias solicitudes de patente alemanas es conocida la

30.



- edición de medios de oxidación, pero sólo como complemento de otras medidas. De este modo, en la DT-OS 2.044.259, reivindicación 4, se indica la edición de un permanganato, de un dicromato y/o de un sulfato de cerio (IV). En la DT-OS
5. 2.224.144, se describe en la reivindicación 6 la edición de ácidos permangánicos o de sus sales, de ácido crómico, ácido dicrómico o sus sales, ácido nítrico, monóxido de dinitrógeno, tetróxido de dinitrógeno, trióxido de di-nitrógeno, nitrato de cobre u óxido de plomo, y ciertamente en concentraciones de 0,0001% en peso, como máximo. (Reivindicación 8).
10. Estas adiciones tomadas por sí solas, es decir, sin otras medidas complementarias, no producen el éxito deseado, como se indica en los ejemplos comparativos (Tabla 1). Las medidas conocidas en el estado de la técnica para impedir la
15. formación de precipitaciones en las paredes en la polimerización de la suspensión del cloruro de vinilo son, por tanto, insatisfactorias. Son poco efectivas o están unidas a gastos muy altos y, por ello, sólo son aplicables de forma limitada. En algunas medidas permanecen además residuos indeseados de
20. colorantes y/o compuestos de metales pesados en el polimerizado.

- Estos inconvenientes del estado de la técnica se evitan en un procedimiento para impedir la formación de capas en la obtención de polimerización y copolimerizados del cloruro de
25. vinilo y monómeros copolimerizables en suspensión acuosa a temperaturas de 30 a 70°C en presencia de medios de suspensión o catalizadores solubles en monómeros, que está caracterizado por el hecho de que a la preparación de la polimerización se adiciona 0,0005 a 0,05% en peso, respecto a los
30. monómeros, de peróxido de hidrógeno. De manera preferente,



se adiciona a la preparación de polimerización 0, 001 a 0, 1% en peso, respecto a los monómeros, de peróxido de hidrógeno.

En otra forma preferente de realización, se trabaja en el medio básico a un valor pH por encima de 7,5 con exclusión, sin embargo, de amoníaco

5.

a) en presencia de un medio de suspensión insensible a la hidrólisis o

b) en presencia de un medio de suspensión sensible a la hidrólisis a un valor pH de 8,5, como máximo.

10.

Se ha puesto de manifiesto que es especialmente apropiado trabajar con una relación en equivalentes-gramos de medios básicos a equivalentes-gramos de peróxido de hidrógeno de 1:0,05 hasta 1:0,25.

15.

Otra forma preferente de realización del procedimiento consiste en que se procede de acuerdo con la vía de solución a), en la que el valor pH de la mezcla de la polimerización durante todo el proceso de polimerización está entre 8,0 y 12,5.

20.

En una forma especial de realización del procedimiento se trabaja de acuerdo con la vía de solución a) y se añade a la preparación de la polimerización hidróxido de calcio como sustancia básica reactiva.

25.

En el desarrollo del procedimiento de la invención había que superar un perjuicio muy extendido, ya que la DT-OS 2.248 607 mantiene la opinión de que en la polimerización de la suspensión del cloruro de vinilo para impedir la formación de precipitaciones en las paredes hay que trabajar en presencia de un reductor soluble en agua.

30.

Tampoco era previsible el influjo positivo del medio básico. Las solicitudes anteriores DT-OS 1.946.474 y DT-OS 2.-



208.796 enseñan ciertamente la adición de combinaciones reactivas básicas, pero en las solicitudes más recientes, DT-OS 2.225.236 (página 5) y DT-OS 2.212.962 (reivindicación) y US-PS 3.757.001 (reivindicación-) para la solución del

5. mismo problema se recomienda, sin embargo, el cumplimiento de un valor pH ácido.

El efecto positivo del hidróxido de calcio también debe sorprender en tanto en la antes citada DT-OS 1.946.474 se habla de precipitaciones más fuertes en las paredes a causa de su empleo (véase página 6, línea 10 y siguientes).

10.

El procedimiento de la invención sirve para la obtención de homopolímeros o copolímeros del cloruro de vinilo mediante polimerización del cloruro de vinilo, o de mezcla de cloruro de vinilo y monómeros copolimerizables de hasta 30% en peso.

15.

Como comonómeros importan de manera principal compuestos monoolefínicos no saturados como, por ejemplo, cloruro de vinilideno o éster de vinilo de ácidos carbónicos de cadena -recta o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono, de manera preferente 2 a 4, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, además, ácidos no saturados, como -por ejemplo, ácido maleico, ácido fumérico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, así como sus monoéster o diéster con monoalcoholes o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; -olefinas, como por ejemplo, etileno, propileno, isobutileno, estireno; acrilnitrilo, pero también múltiples compuestos no saturados.

20.

25.

La polimerización se lleva a cabo de manera normal en - autoclaves de presión y agitación a temperaturas de 30 a 70° C, de manera preferente 40 a 60° C. En general, se trabaja

30.



a la presión propia del monómero.

Normalmente, los autoclaves están equipados con dispositivos de agitación y limitadores de circulación y, en su caso están conectados a un refrigerador de reflujo.

5. La polimerización se lleva a cabo en suspensión acuosa. La relación monómero: agua es de 1:1 a 1 : 3, de manera preferente, 1,3: 1 a 1 : 2.

10. En el transcurso de la polimerización pueden añadirse tanto monómeros como agua, en correspondencia con la contracción del volumen.

15. En la polimerización sin adición de medios básicos existe al comienzo de la polimerización, dependiendo del estado de los materiales empleados, un débil medio ácido, cuyo carácter ácido aumenta todavía normalmente en el transcurso de la polimerización por disociación de pequeñas cantidades de HCl.

20. Como catalizadores solubles en monómeros pueden emplearse: peróxidos orgánicos como diclorobenzoilo 2,4 de diacetilo, de acetilbenzoilo, de dibenzoilo, de dilaurilo, perésteres como tripropiloperacetato, tributilo peracetato, tributiloperoctoato, tributiloperneodecanoato, tributiloperneodecanoato, tributiliperpivalato, dialquilperoxidicarbonatos como diisopropilodicarbonato, dietilohexilodicarbonato, diciclohexilodicarbonato, dietilociclohexilodicarbonato, dicetilo dicarbonato, ditributilociclohexilperoxidicarbonato, -
25. compuestos azoicos como azodiisocidobutíricodinitrilo, azobidimetilovalerodinitrilo, y finalmente, anhídridos combinados con perácidosulfónicos y ácidos carbónicos orgánicos como, por ejemplo, acetilciclohexilosulfónico peróxido.

30. En el medio básico se evita el empleo de anhídridos combi-



nados con perácidos sulfonílicos orgánicos y ácidos carbónicos como catalizadores, ya que por la disociación hidrolítica de los compuestos se eleva el tiempo de realización o se retrasa excesivamente la polimerización.

5. Los catalizadores pueden aplicarse solos o en combinación para lo que se emplea cantidades normales de 0,01 a 1% en peso, de manera preferente, 0,01 a 0,3% en peso, respecto a los monómeros.

10. En un medio básico hay que entender medios de suspensión insensibles a la hidrólisis, por ejemplo, derivados de la celulosa como éter de celulosa y éter mixto de celulosa, por ejemplo, metilocelulosa, hidróxi-etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa; estírol-ácido maleicoanhídrido-copolímero, derivados de ácido poliacrílico, polivinilo-pirrolidona, así como gelatina.

20. Ejemplos de medios de suspensión sensibles a la hidrólisis en medio básico, en los que hay que proceder para su aplicación de acuerdo con la vía de solución b), son los alcoholes de polivinilo y, en parte, los acetatos de polivinilo saponificados.

25. Los medios de suspensión pueden aplicarse solos o en combinación. Son combinados a menudo con emulsionantes (medios auxiliares de la suspensión). Para ello pueden aplicarse emulsionantes tanto aniónicos como catiónicos o anfotéricos o también no iónicos.

30. En el trabajo con los medios de suspensión sensibles a la hidrólisis en medio básico, hay que proceder en la forma de realización de acuerdo con la vía de solución b) y mantener un valor pH de 7,5 a 8,5. Para este fin se añadirán sus-



- tancias amortiguadoras básicas activas, como NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ o Na_2HPO_4 solas o en combinación con la preparación de la polimerización en cantidades de 0,005 a 0,5 respecto al monómero. En el trabajo con medios de suspensión no sensibles a la hidrólisis en medio básico no es estrictamente necesario controlar con cuidado el valor pH. Pueden tolerarse los valores pH contenidos normalmente en una suspensión acuosa; se obtienen, sin embargo, efectos mucho mejores trabajando en un medio básico.
- 5.
10. Para conseguir un medio básico con bases apropiadas como aditivos los hidróxidos alcalinos y los óxidos alcalinos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y óxido de sodio, hidróxidos y óxidos de tierras alcalinas como hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, óxido de calcio, así como hidróxidos de metales polivalentes como hidróxido de aluminio. Se aplican las bases en cantidades de 0,005 a 0,5, de manera preferente, de 0,01 a 0,1 respecto a los monómeros. Con esto se obtienen valores pH de 8 a 12,5, especialmente de 10 a 12.
- 15.
20. La aplicación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como base se recomienda como forma especial de realización en tanto que en los productos finales obtenidos la resistencia eléctrica específica sólo se altera de una forma insignificante, incluso con adiciones del 0,1% respecto al monómero, mientras que la adición de otras bases conduce a productos de resistencia eléctrica específica aminorada.
- 25.
- Para una aclaración más amplia de la invención y del avance técnico que se consigue con ella, se indican a continuación algunos ejemplos y comparaciones:
30. Ejemplos 1 a 22



Se cebó un autoclave de acero especial 40-1, provisto de agitador impelente, con 16 kg de agua desalinizada, 10 kg de cloruro de vinilo, 10 g de metilhidroxipropilocelulosa, 5 g de hidroxipropilocelulosa, 3 g de sorbitamonolaurato, 12 g de dilauroiloperóxido y 5 de dicetilperoxidicarbonato. -

5. Después de calentarlo a 55°C, se polimerizó a una velocidad de agitación de 200 revoluciones por minuto en 6 horas hasta un consumo del 90%. Acto seguido, se polimerizaron otras tres preparaciones sin limpiar el autoclave. Después del -

10. cuarto ciclo de polimerización, se quitaron del autoclave las precipitaciones de las paredes, se secaron y se pesaron. En esta operación se distinguió entre las precipitaciones de las paredes y las del agitador. El mismo ensayo se llevó a cabo con las adiciones indicadas en la tabla 1.

15. Tabla 1

Ejemplo/ Adición 1/ Adición 2/ Valor pH/ Precipitaciones en g/ Notas

Nº Clase/ % Clase % Inicial/ Final Agitador Paredes

- 1) En la comparación
- 20. 2) Tiempo de funcionamiento doble
- 3) Preparación amarilla
- 4) Prep. amarillo fuerte
- 5) Según la invención
- 6) Vestigios

25. Como puede deducirse de los resultados de la tabla 1, la adición de compuesto básicos (de acuerdo con DT-OS 2.208.796) ya demuestra mejoras frente al ensayo nulo, dentro de ciertos valores pH. La adición de NaNO_2 (DT-OS 2.225.236) sólo conduce a la reducción de la capa del agitador, mientras que las

30. capas de las paredes permanecen inalteradas; además, hay que



tener en cuenta una reducción en la velocidad de polimerización. Una adición de dicromato (DT-OS 2.044.259), reivindicación 4) produce un buen efecto en una concentración de 1/100 por ciento, pero el polimerizado se colorea de amarillo fuerte. Por esto el método no es practicable. La efectividad del $K_2S_2O_8$, casi igual al peróxido de hidrógeno como oxidante, no indica ningún efecto sensible e incluso se reduce todavía en un medio alcalino.

La adición de H_2O_2 de como resultado, de manera completamente sorprendente, una estupenda disminución de las capas en las paredes y en el agitador del orden de una milésima a una centésima por ciento, pero también fuera del ámbito tomado en la reivindicación (una décima o diezmilésima por ciento) se presenta un efecto sensible.

Si se trabaja de acuerdo con la invención en presencia de H_2O_2 y a la vez en el medio básico, de este modo hay que considerar como resultado el problema de las adherencias en las paredes y en el agitador.

Especialmente convincente es el éxito de la adición de peróxido de hidrógeno trabajando al mismo tiempo en un medio básico, tal como se representa en el ejemplo 24, ya que aquí sólo se representa la efectividad de las adiciones sucesivas de 4 preparaciones, como en la tabla 1, sino después de un total de 100 preparaciones. Como era de esperar, no aparecen ningún tipo de capas ni en las paredes ni en el agitador, incluso después de 100 preparaciones.

Ejemplo 23 (ejemplo comparativo)

Se cebó un autoclave de acero especial de $6 m^3$ provisto de un agitador impelente y de un interruptor de circulación con 3.300 kg de agua desalinizada, 2.450 kg de cloruro de vi-



- nilo, 2,45 kg de metilo hidroxipropilocelulosa, 0,98 kg de hidroxipropilocelulosa, 0,98 kg de sorbitamonolaurato, 1,52 kg de dilauroiloperóxido y 0,91 kg de dicetilperoxidicarbonato. Después de calentarlo a 58°C, se polimerizó a una velocidad de agitador de 100 revoluciones por minuto en 7 horas hasta el consumo del 86%. Después de vaciar el depósito, en las paredes y accesorios anexos era visible una fina capa de polimerizado, que sólo pudo quitarse, en parte, mediante inyección de agua a presión. Después de un total de 6 preparaciones las precipitaciones de las paredes había alcanzado unas dimensiones que hicieron necesaria la limpieza a mano por medio de una espátula.

Ejemplo 24 (de acuerdo con la invención)

- Se procedió como en el ejemplo 23, pero se añadieron a la preparación 24,5 g de H_2O_2 (calculado al 100%) y 245 g de $Ca(OH)_2$. Después de la polimerización y del vaciado del depósito, todas las superficies del mismo eran de color blanco metálico. Después de la primera preparación, se polimerizaron de la misma forma otras preparaciones. Después de un total de 100 preparaciones, las superficies que estaban en contacto con el líquido seguían siendo de color blanco metálico. Únicamente en el paso de la fase se había formado una capa que sólo pudo quitarse limpieza a mano por medio de una espátula.

Ejemplo 25 (Ejemplo comparativo)

- Se procedió igual que en el ejemplo 1, pero se añadieron 35 g de polivinilalcohol (índice de saponificación 240, viscosidad de una solución acuosa al 4% a 20°C 25 cP) como medio de suspensión y 35 g de ácidocítricolauriloéster, así como 10 g de lauriloalcohol. Después de 4 preparaciones, las precipitaciones fueron de 226 g en el agitador y de 60 g en las pare-



des.

Ejemplo 26 a 28

Se procedió como en el ejemplo 25, pero se hicieron las adiciones indicadas en la tabla 2. Los resultados se encuentran en las tabla 2.

5.

TABLA 2

Ejemplo/ Adiciones/ Valores pH /Precipitaciones en g /Notas

Nº Clase-% en peso de la fase después de 4 preparaciones
acuosa ciones

10.

Inicial-Final Agitador-Paredes

1) en la comparación
2) de acuerdo con la invención

3) del polímero -se presentaron como precipitaciones.

15.

De la tabla 2 se desprende que aplicando el medio de suspensión Polivinilalcohol sensible a la hdrólisis en un medio básico, con una adición de H₂O₂, de acuerdo con la invención, y manteniendo un valor pH de 8 pueden evitarse por completo las adherencias y precipitaciones en el agitador.

20.

El empleo de acetilciclohexilosulfonilperóxido como catalizador produce un mayor número de adherencias en comparación con los percarbonatos. Mediante la forma de trabajo de la invención, se evitan estas adherencias caso por completo.

25.

A continuación se pone de evidente la ventaja del empleo de Ca (OH)₂ como base.

En la polimerización en el medio alcalino, se obtienen, en general, productos con valores eléctricos empeorados. Como muestran los ensayos, con la aplicación de Ca(OH)₂ como medio básico se evitan por completo las alteraciones de los va-

30.



lors eléctricos.

Influjo del Ca(OH)_2 sobre la resistencia eléctrica específica (medida en una placa prensada de 100 x 100 x 1-mm después de 24 horas de permanencia a 23°C y con una humedad relativa del aire del 50%):

5.
 - 1) Sin adición
 - 2) Productos obtenidos de un reactor de 6 m³ de capacidad.
 - 3) Productos obtenidos de un reactor de 40 l. de capacidad.

10.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud alemana P 24 37 044.3-44, depositada el 1 de Agosto de 1974, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

15. 1.- Procedimiento para impedir la formación de capas en la obtención de polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo mediante polimerización de la suspensión a partir de cloruro de vinilo o de mezclas de cloruro de vinilo y monómeros copolimerizables en suspensión acuosa a temperaturas de 30 a 70°C en presencia de medios de suspensión y de catalizadores solubles en monómeros, caracterizados por el hecho de que a la 20. preparación de la polimerización se añade peróxido de hidrógeno en 0,0005 a 0,05% en peso, respecto al monómero, y en caso de que se trabaje en presencia de medios de suspensión sensibles a la hidrólisis, se mantiene un valor pH de 7,5 a 25. 8,5.

30. 2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1,



caracterizado por el hecho de que a la preparación de la polimerización se añade peróxido de hidrógeno en 0,001 a 0,01% en peso, respecto al monómero.

5.- 3.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se trabaja en el medio básico a un valor pH por encima de 7,5 con exclusión de amoníaco, en presencia de medios de suspensión no sensibles a la hidrólisis.

10. 4.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la relación de equivalentes/gramo en el medio básico de equivalente/gramo en el peróxido de hidrógeno es de 1: 0,05 a 1: 0,25.

15. 5.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el valor pH de la mezcla de polimerización está entre 8 y 12,5 durante todo el proceso de polimerización.

6.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por el hecho de que como medio básico se emplea hidróxido de calcio.

20. 7.- Procedimiento para impedir la formación de capas en la obtención de polímeros y copolímeros del cloruro de vinilo mediante polimerización de la suspensión.

25. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 31 de Julio de 1.975

CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT
JAIME IZÉN

P. A. p. P.

Firmado: JOSE L. MORA