

Int. Cl.²: C08F

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

Por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORURO DE POLIVINI-
LO CON EVITACION DE EMISIONES DE CLORURO DE VINILO MEDIANTE
POLIMERIZACION DISCONTINUA EN SUSPENSION ACUOSA", a favor de
la firma alemana CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, -
domiciliada en 4370 MARL (ALEMANIA).- Kreis Recklinghausen.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para
la obtención de cloruro de polivinilo con evitación de emi-
siones de cloruro de vinilo mediante polimerización discon-
tinua en suspensión acuosa.

5.

La obtención de cloruro de polivinilo mediante polimeri-
zación discontinua en suspensión acuosa en presencia de cata-
lizadores solubles en monómeros y de estabilizadores de la
suspensión es bien conocida.

10.

En la realización de gran técnica de este procedimiento

era importante anteriormente que se desmontara el depósito para trabajos de limpieza, una vez acabada la fase de polimerización. Luego, se quitaban las adherencias con aparatos de agua a presión y/o espátula.

5. El desarrollo de aparatos de limpieza hidrodinámicos accionados automáticamente, que permanecen unidos a prueba de presión con el depósito de polimerización durante las fases de funcionamiento y que puedan estar incorporados al depósito en caso de necesidad, (véase DE-PS 305.724), hizo superfluos los trabajos de limpieza a mano y, con ello, la necesidad de desmontar el depósito.

A pesar de estos aparatos auxiliares técnicamente nuevos, no era viable hasta ahora en la polimerización de suspensión abrir el depósito de polimerización después de finalizar cada proceso de polimerización.
10. Como en la polimerización de suspensión se emplean catalizadores liposolubles, es decir, insolubles en agua, no es posible introducirlos en el depósito en solución acuosa. Los intentos de introducir los catalizadores a través de la conducción de cloruro de vinilo condujeron a polimerizaciones incontroladas con atorcamiento de la conducción.

Por ello, se había recomendado abrir el depósito para introducir los catalizadores solubles en monómero y practicar una carga a mano con el sistema catalizador.
15. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la operación de apertura de un depósito de polimerización grande requiere unos preparativos que llevan mucho tiempo y medidas de postconexión y, sobre todo, que, a pesar de los cuidadosos preparativos, son inevitables considerables emisiones de cloruro de vinilo.
- 20.
- 25.
- 30.

- Las medidas totales necesarias para el proceso de apertura de un depósito de polimerización consisten en que primero se extrae el cloruro de vinilo después de bombear la suspensión de polimerización mediante instalaciones de vacío;
5. a continuación, tiene lugar la compensación de presión mediante la alimentación de hidrógeno o de aire. Sólo entonces puede abrirse el depósito y llevarse a cabo la carga con catalizador. A continuación, debe evacuarse de nuevo el depósito de polimerización para eliminar el hidrógeno o el aire;
10. sólo en este momento puede realizarse la adición de cloruro de vinilo para el siguiente proceso de polimerización.

- Haciendo una aplicación práctica respecto a un depósito de polimerización de 200 m³ de capacidad, las medidas relacionadas con el proceso de apertura exigen 3 horas, que significan una parte considerable del tiempo total necesario para un ciclo de polimerización.
- 15.

- Ante todo, sin embargo, debe tenerse en cuenta que debe descargarse en la atmósfera la mezcla de hidrógeno o aire y pequeñas cantidades de cloruro de vinilo existente aún en el depósito después de la carga con catalizador, ya que una separación de la mezcla gaseosa sería técnicamente demasiado costosa. De esta manera, de un depósito con 200 m³ de capacidad van a parar a la atmósfera hasta 100 kg de cloruro de vinilo monómero antes de cada nueva preparación de polimerización.
- 20.
- 25.

- Estos inconvenientes de los procedimientos anteriores son superados mediante un procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo con evitación de emisiones de cloruro de vinilo por medio de polimerización discontinua en suspensión acuosa en presencia de catalizadores solubles en monó-
- 30.

- mero y de estabilizadores usuales de suspensión en depósitos de polimerización de 40 m³ de capacidad, al menos, que esté caracterizado por el hecho de que la alimentación del catalizador tiene lugar por una esclusa situada dentro de la conducción de cloruro de vinilo, el espacio entre esclusa y órgano de cierre esté lleno de agua antes de la adición del catalizador en la esclusa y el depósito de polimerización se -
5. limpia hidrodinámicamente de manera completamente automática entre los procesos de polimerización, de manera conocida, por lo que el depósito de polimerización permanece cerrado incluso entre los procesos de polimerización. De manera apropiada, los espacios huecos existentes detrás de la superficie estanco del órgano de cierre son barrido, en su caso, con agua a presión, como ocurre, por ejemplo, en llaves de bolas y compuertas normales, cuya presión es mayor que la del depósito de polimerización y que la presión máxima reinante en el conducto de afluencia del cloruro de vinilo. En la forma preferida de realización del procedimiento se trabaja con evitación de adherencias a las paredes.
- 10.
- 15.
20. No era de esperar sin más que la alimentación del catalizador por una esclusa al conducto de cloruro de vinilo se lograra sin dificultades a escala industrial. Más bien era de esperar, también en el dispositivo de seguridad del espacio entre esclusa y órgano de cierre, que durante la adición del cloruro de vinilo en el depósito de polimerización la solución concentrada de catalizador a cloruro de vinilo formada en la corriente de la esclusa condujera a procesos de polimerización incontrolados, de forma que en la parte del conducto que sigue a la esclusa y, sobre todo, al órgano de cierre aparecieran adherencias de cloruro de polivinilo y, a continuación,
- 25.
- 30.

atrencamientos.

5. El dibujo muestra una esclusa (2), que está unida con el depósito de polimerización (1) por medio de un conducto (3). Por el conducto (4), la esclusa (2) y el conducto (3) se introduce cloruro de vinilo en el depósito de polimerización (1). La esclusa (2) está equipada encima con un manguito (5) provisto de un mecanismo apropiado de cierre rápido. De encima de la esclusa (2) sale un ramal de conducto (6) al que están unidos otros conductos (8) para lavado, evacuación, etc, junto a un conducto de compensación (7). Los órganos de cierre (9) y (10) permiten separar la esclusa (2) de las partes de la instalación (1) y (4) que conducen cloruro de vinilo, para que puedan alimentarse por el manguito (5) los catalizadores y otras sustancias aditivas a la esclusa (2).
10. Como líquido de cierre se utiliza agua preferentemente. Como líquido de cierre es aplicable cualquier líquido que sea más pesado que el cloruro de vinilo líquido y que el catalizador, no susceptible de mezclarse con cloruro de vinilo, que no disuelva al catalizador y que no estorbe en la polimerización.
15. Los órganos de cierre con espacios huecos detrás del estanco, como por ejemplo, llaves de bolas de tipo de construcción normal o compuertas de tipo de construcción normal, es decir, con un llamado espacio muerto, deben ser barridas con agua a presión en el espacio hueco. Mientras que en un proceso de apertura y cierre el líquido de cierre circula hacia dentro de la tubería de conducción (3) e impide así la entrada del catalizador y del cloruro de vinilo en el espacio vacío de detrás del estanco, el conducto de afluencia del agua de cierre debe tener unas dimensiones tales que la pre-
20. rización.
25. Los órganos de cierre con espacios huecos detrás del estanco, como por ejemplo, llaves de bolas de tipo de construcción normal o compuertas de tipo de construcción normal, es decir, con un llamado espacio muerto, deben ser barridas con agua a presión en el espacio hueco. Mientras que en un proceso de apertura y cierre el líquido de cierre circula hacia dentro de la tubería de conducción (3) e impide así la entrada del catalizador y del cloruro de vinilo en el espacio vacío de detrás del estanco, el conducto de afluencia del agua de cierre debe tener unas dimensiones tales que la pre-
30. rización.

- sión del agua que sirve de líquido de cierre en los espacios huecos sea mayor que la presión del conducto (3) también en la apertura y en el cierre. Con esto se impide que el catalizador y el cloruro de vinilo vayan a parar al espacio hueco y allí influyen en la polimerización. Además, también se ha demostrado en el empleo de órganos de cierre sin espacio muerto, que sólo se evita la polimerización en lugares indeseados como espacios huecos, ángulos, etc., con seguridad cuando se pone una capa de agua de altura suficiente sobre el órgano de cierre, antes de introducir el catalizador en la esclusa. Es decir, debe conseguirse mediante la altura o longitud de la columna de agua que el dispositivo de apertura del órgano de cierre está bien acabado en tanto circule el agua y antes de que la mezcla catalizador-cloruro de vinilo comience a recorrer el órgano de cierre.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la polimerización del cloruro de vinilo en suspensión surgen normalmente adherencias a las paredes, de forma que debe realizarse una limpieza después de cada preparación. Para poder evitar la apertura del depósito de polimerización, se utilizan aparatos de limpieza hidrodinámicos de funcionamiento automático, como los descritos, por ejemplo, en DE-PS 305.724. Estos aparatos de limpieza hidrodinámicos permanecen unidos con el reactor a prueba de presión incluso durante las fases de funcionamiento; pueden disponerse, por ejemplo, encima del refrigerador de reflujo y al hacer la instalación puede introducirse en la caldera de polimerización por medio de un pozo situado en el refrigerador de reflujo (DE-PS-305.724, reivindicación 5).
- 20.
- 25.

- También es, sin embargo, especialmente recomendable tomar medidas para evitar por completo en la práctica las adherencias
- 30.

a las paredes. Este tipo de medidas se describen a modo de ejemplo en la solicitud de patente alemana P. 24 05 978.7 y consisten en la aplicación de calderas de polimerización con superficies de paredes interiores de níquel igual que las de los accesorios y refrigeradores situados dentro de la caldera. Con la aplicación de tales medidas también se reduce considerablemente el esfuerzo de limpieza.

Las calderas de presión apropiadas para la realización de la polimerización tienen una capacidad de 40 m³, al menos; preferentemente, 100 m³. Especialmente apropiadas son las calderas de 200 m³ de capacidad. Las calderas de presión (caldera de polimerización) tienen una forma técnica usual. Condicionado por las dimensiones de la caldera, el agitador puede ser accionado desde el fondo de la misma o no. De manera conveniente, la caldera de polimerización contiene un refrigerador de reflujo, ya que la refrigeración a través de las paredes de la caldera no es suficiente para la disipación del calor de la polimerización, en las dimensiones de la caldera que hacen al caso, cuando debe trabajarse a una velocidad de polimerización considerablemente grande.

El calentamiento de la preparación de polimerización tiene lugar convenientemente por medio de alimentación directa de vapor, como se describe en la DT-OS 2.257.025.

La temperatura de polimerización depende del valor K deseado y puede estar entre 40 y 70°C. La presión de polimerización está entre 6 y 12 atmósferas relativas, en correspondencia con la temperatura.

La relación de agua a cloruro de vinilo puede oscilar de 1 : 1 a 2 : 1.

La polimerización puede realizarse con estabilizadores de

suspensión corrientes. Por ejemplo, son apropiados los siguientes: alcohol de polivinilo o acetato de polivinilo parcialmente saponificado, derivados de la celulosa como celulosaéter y éter mixto de celulosa, por ejemplo, celulosa metilica, celulosa hidroxietilica, celulosa hidroxipropilica, celulosa metilhidroxipropilica, carboximetilcelulosa; estirol-maláinaácidoanhídrido-copolímeros, derivados del ácido poliacrílico, polivinilpirolidona, así como gelatinas.

5.

10.

15.

20.

25.

Los catalizadores pueden alimentarse en la esclusa de manera fundamental disueltos en un medio de flematización como, por ejemplo, talual o en forma sólida. Pueden emplearse, por ejemplo, peróxidos orgánicos como diacetilo-2,4-diclorobenzoi-
lo, acetilbenzoilo-2,4-diclorobenzoi-
lo, dibenzoilo-2,4-diclorobenzoi-
lo, dilauroilo-2,4-diclorobenzoi-
lo, perésteres como
tri-propilperacetato, tri-butilperacetato, tri-butilperoctoa-
to, tri-butilperneodecanoato, tri-butilperpivalato, dialquil-
peroxidicarbonatos como diisopropilperoxidicarbonato, dietil-
hexilperoxidicarbonato, dicitclohexilperoxidicarbonato, dietil-
ciclohexilperoxidicarbonato, dicetilperoxidicarbonato, di-tri-
butilciclohexilperoxidicarbonato, compuestos azoicos como -
azodiisobutiroácidodinitrilo, azobidimetilvalerodinitrilo y,
finalmente, anhídridos combinados de sulfoperácidos orgánicos
y de ácidos orgánicos como, por ejemplo, acetilciclohexilsul-
fonilperóxido.

Los catalizadores pueden aplicarse solos o en combinación, para lo que se emplean cantidades usuales de 0,01 a 3% en peso, de maera preferente 0,01 a 0,3% en peso, respecto al monó-
mero.

Ejemplo 1

30.

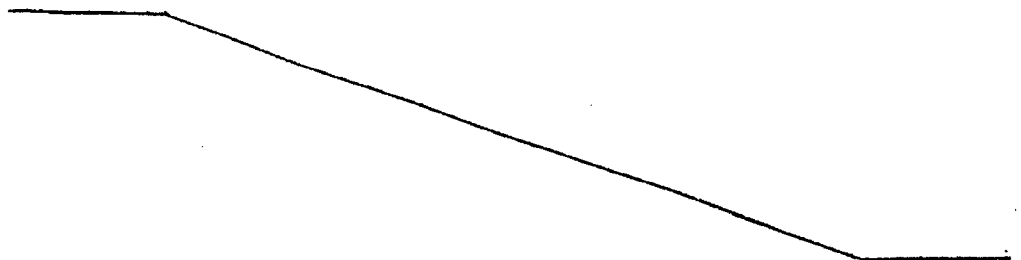
En una caldera de polimerización de 200 m³ que está a so-

- brepresión de cloruro de vinilo, se bombean los medios auxiliares de suspensión disueltos en agua así como agua desalinizada por completo. La parte del conducto (3) entre el órgano de cierre (válvula de compuerta) (9) y la esclusa (2) se llena con agua. El catalizador se introduce por la abertura (5)
5. a la esclusa que no contiene cloruro de vinilo de 100 l. de capacidad. Después cerrar la abertura de la esclusa (5), se abrem los órganos de cierre (9 y 10) de la caldera de polimerización (1) y de la esclusa (2) y se carga la caldera de polimerización (1) con cloruro de vinilo. La presión en el conducto de afluencia del cloruro de vinilo (3) es de 11 atmósferas relativas, la presión del agua en el espacio vacío del órgano de cierre (9) es de 16 atmósferas relativas. Después de acabar la alimentación del cloruro de vinilo, se cierra el
10. órgano de cierre (10) de la esclusa (2), se abre la válvula de compuerta del conducto de compensación (7) durante unos momentos y, a continuación, se cierra el órgano de cierre (9) de la caldera de polimerización. La caldera de polimerización se pone a la temperatura de polimerización mediante calentamiento directo con vapor de agua. Se vacía la esclusa y se compensa el vacío con hidrógeno. La esclusa queda lista para el llenado para la siguiente preparación de polimerización. Cuando se acaba la polimerización en la caldera de polimerización y la presión ha caído a 4 atmósferas relativas, se
15. extrae la suspensión mediante bombeo. La caldera de polimerización vacía tienen una ligera sobrepresión de cloruro de vinilo de 1 a 2 atmósferas relativas aproximadamente. A continuación, tiene lugar el proceso de limpieza. El agua de
20. limpieza es conducida a una columna de desgasificación, se acumula en ella y se emplea de nuevo.
- 25.
- 30.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

- En una caldera de polimerización de 200 m³ se introducen por bombeo, estando abierta la boca de la caldera, los medios auxiliares de suspensión disueltos en agua y agua totalmente desalinizada. Por la boca de la caldera, se introducen en la caldera de polimerización los catalizadores. Luego se cierra la caldera de polimerización y con 3 atmósferas relativas de hidrógeno se realiza una prueba de estanqueidad. Esto dura 40 minutos. A los 40 minutos, se disminuye la presión y se vacía a 150 torr. se adiciona cloruro de vinilo en la caldera de polimerización y se pone a la temperatura de polimerización deseada mediante calentamiento directo con vapor de agua todo el contenido de la caldera de polimerización. Después de finalizar la polimerización, se extrae la suspensión mediante bombeo, se vacía la caldera de polimerización en 60 minutos a 100 torr y se compensa en 30 minutos el vacío con hidrógeno. Para dejar completamente libre de cloruro de vinilo a la caldera, se aumenta una vez más a 3 atmósferas relativas de hidrógeno y se disipa a la atmósfera. En caso de necesidad, se repite este proceso. En este momento, puede abrirse la boca de la caldera.
5. totalmente desalinizada. Por la boca de la caldera, se introducen en la caldera de polimerización los catalizadores. Luego se cierra la caldera de polimerización y con 3 atmósferas relativas de hidrógeno se realiza una prueba de estanqueidad. Esto dura 40 minutos. A los 40 minutos, se disminuye la presión y se vacía a 150 torr. se adiciona cloruro de vinilo en la caldera de polimerización y se pone a la temperatura de polimerización deseada mediante calentamiento directo con vapor de agua todo el contenido de la caldera de polimerización. Después de finalizar la polimerización, se extrae la suspensión mediante bombeo, se vacía la caldera de polimerización en 60 minutos a 100 torr y se compensa en 30 minutos el vacío con hidrógeno. Para dejar completamente libre de cloruro de vinilo a la caldera, se aumenta una vez más a 3 atmósferas relativas de hidrógeno y se disipa a la atmósfera. En caso de necesidad, se repite este proceso. En este momento, puede abrirse la boca de la caldera.
10. Después de finalizar la polimerización, se extrae la suspensión mediante bombeo, se vacía la caldera de polimerización en 60 minutos a 100 torr y se compensa en 30 minutos el vacío con hidrógeno. Para dejar completamente libre de cloruro de vinilo a la caldera, se aumenta una vez más a 3 atmósferas relativas de hidrógeno y se disipa a la atmósfera. En caso de necesidad, se repite este proceso. En este momento, puede abrirse la boca de la caldera.
15. Después de finalizar la polimerización, se extrae la suspensión mediante bombeo, se vacía la caldera de polimerización en 60 minutos a 100 torr y se compensa en 30 minutos el vacío con hidrógeno. Para dejar completamente libre de cloruro de vinilo a la caldera, se aumenta una vez más a 3 atmósferas relativas de hidrógeno y se disipa a la atmósfera. En caso de necesidad, se repite este proceso. En este momento, puede abrirse la boca de la caldera.
20. Después de finalizar la polimerización, se extrae la suspensión mediante bombeo, se vacía la caldera de polimerización en 60 minutos a 100 torr y se compensa en 30 minutos el vacío con hidrógeno. Para dejar completamente libre de cloruro de vinilo a la caldera, se aumenta una vez más a 3 atmósferas relativas de hidrógeno y se disipa a la atmósfera. En caso de necesidad, se repite este proceso. En este momento, puede abrirse la boca de la caldera.

- En comparación con el ejemplo 1, se presentan unos tiempos adicionales de preparación de unos 170 minutos a causa de la operación de apertura de la caldera de polimerización. Además, van a parar a la atmósfera 100 kg de cloruro de vinilo monómero, por lo menos.
25. Además, van a parar a la atmósfera 100 kg de cloruro de vinilo monómero, por lo menos.



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 nº P 24 42 574.9.44, depositada el 5 de Septiembre de 1.974., y que se declaren como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo con evitación de emisiones de cloruro de vinilo mediante polimerización discontinua en suspensión acuosa, en presencia de catalizadores solubles en monómero y de estabilizadores de suspensión habituales en calderas de polimerización de 40 m³ de capacidad, como mínimo, caracterizado por - el hecho de que la dosificación del catalizador tiene lugar a través de una esclusa situada dentro del conducto de cloruro de vinilo, que el espacio entre la esclusa y el órgano de cierre está lleno de agua antes de la entrada del catalizador en la esclusa y que la caldera de polimerización se -
10. limpia, en su caso, de forma hidrodinámica y automática, de manera conocida, entre los procesos de polimerización, manteniéndose cerrada la caldera de polimerización también entre
15. los procesos de polimerización.
20.

2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los espacios huecos existentes detrás de la superficie estanco del órgano de cierre están llenos de agua, cuya presión es mayor que la de la caldera de polimerización y que la presión máxima reinante en
25. el conducto de cloruro de vinilo.

3.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se trabaja evitando adherencias a las paredes.

4.- Procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo con evitación de emisiones de cloruro de vinilo mediante polimerización discontinua en suspensión acuosa.

5. Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 4 de Septiembre de 1.975

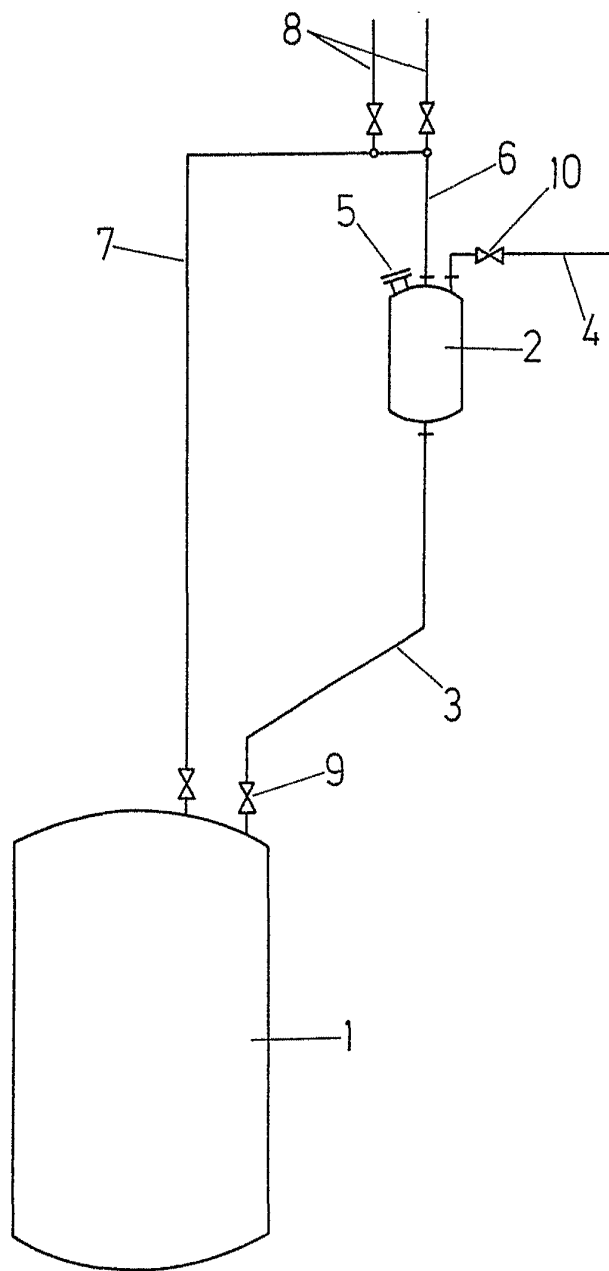
CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA



Madrid, a 14 de Mayo de 1977

JAIIME IBERN

D. P.

Firmado: JOSÉ L. MORÁN