

4071

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 POLIVI-
NILO EMULSION EVITANDO EMISIONES DE CLORURO DE VINILO", a
favor de la firma alemana CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESE-
LLSCHAFT, domiciliada en 4370 MARL (Alemania).-Kreis Re-
cklinghausen.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para
la obtención de cloruro de polivinilo emulsion evitando emi-
siones de cloruro de vinilo.

5. En la polimerización discontinua de cloruro de vinilo en
emulsión acuosa era importante primitivamente de igual mane-
ra que en otras polimerizaciones de cloruro de vinilo abrir
la caldera de polimerización para limpiarla entre los ciclos
de polimerización. Aunque antes de la apertura de la calde-
ra el contenido de cloruro de vinilo en su interior se redu-
10. jese al mínimo, y precisamente mediante vaciado y limpieza

con hidrógeno, no podía impedirse que con este motivo se emitiesen a la atmósfera cantidades relativamente grandes de cloruro de vinilo monómero.

5. Con la implantación de la limpieza hidrodinámica automática, tal como se describe en la DE-PS 305.724, se evita la apertura de la caldera para limpiarla. Se une a la caldera un aparato de limpieza accionado hidrodinámicamente, por ejemplo, encima del refrigerador, y equipado a prueba de presión, que se aboca a la caldera entre los ciclos de polimerización, según necesidad. De esta manera, se hace superfluo el trabajo de limpieza a mano.

10. A pesar de la aplicación de este método hidrodinámico de limpieza, hasta ahora, sin embargo, no podía evitarse la emisión de cloruro de vinilo monómero entre los ciclos de polimerización en grandes calderas de 60 m³ o más.

15. En los procedimientos modernos se trabaja con dispersiones de alto porcentaje, al menos 48% en peso, de contenido de monómero o sustancia sólida, a causa del ahorro de energía en el secado por aspersión y de la mejor utilización de las instalaciones de producción.

20. Con esto se intenta arreglarse con un empleo de emulgador lo más escaso posible, ya que los contenidos altos de emulgador influyen desventajosamente en el producto final y en la realización del trabajo.

25. Por eso, los procedimientos modernos trabajan con contenidos de monómero o de sustancia sólida de, al menos, 48% en peso, en contenidos de emulgador de 0,9 a 0,4% en peso, respecto al monómero. Un procedimiento de este tipo es el descrito en la DT-AS 1.964.029.

30. En la extracción de tales dispersiones pobres en emulgador

de alto porcentaje de una caldera de 60 m³, al menos, se presenta una problemática bastante considerable.

5. Los intentos de proceder de manera análoga al procedimiento de trabajo usual en una caldera pequeña, es decir, extraer la dispersión por medio de bombeo, no tuvieron éxito en calderas grandes.

10. Si se aplica una bomba de expulsión de actuación mecánica cuidadosa a la dispersión, pueden extraerse un máximo de 20 a 30 toneladas de dispersión. Tendrían que destinarse tres horas sólo para el vaciado de la caldera de 100 m³ de capacidad y para la caldera más usual de 200 m³, seis horas. Este gasto de tiempo sólo para la extracción por bombeo de la dispersión - incrementaría de manera desmesurada los tiempos de espera entre los procesos de polimerización o reduciría considerablemente el rendimiento espacio-tiempo de la caldera.

15. El empleo de bombas centrífugas muy revolucionadas no es posible, ya que las dispersiones pobres en emulgador de porcentaje alto no soportan las grandes exigencias mecánicas ligadas a esas bombas.

20. Por eso, se vacía primero la caldera reduciendo la presión en el gasómetro del cloruro de vinilo-monómero que se encuentra todavía bajo presión después del final de un proceso de polimerización, aplicando el vacío y, finalmente la dispersión de alto porcentaje con hidrógeno sale a presión por el dispositivo de descarga.
25. La mezcla cloruro de vinilo-hidrógeno que queda en la caldera después de la descarga hay que disiparla entonces a la atmósfera, ya que una separación con el fin de volver a emplear el cloruro de vinilo sería demasiado costosa.

30. Con esto se emiten cantidades de cloruro de vinilo monóme-

ro bastante considerables. Este método supone pérdidas económicas y contaminación del entorno. La forma de procedimiento descrita necesita en el caso de calderas grandes un gran esfuerzo de tiempo, ya que el paso de la evacuación incluyendo la prueba de vacío necesaria en las calderas grandes exige varias horas.

5.

Estos inconvenientes de las formas de trabajo anteriores son superadas por un procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo emulsión evitando emisiones de cloruro de vinilo mediante polimerización discontinua en emulsión acuosa

10.

de alto porcentaje pobre en emulgador en presencia de catalizadores radicales solubles en agua en calderas a presión de, al menos, 60 m³ de capacidad, que se caracteriza por el hecho de que después del final de la polimerización, la dispersión

15.

de polimerización se transporta al dispositivo de descarga bajo una presión de cloruro de vinilo de 0,1 a 2,5 atmósferas desde la caldera de polimerización y que la caldera de polimerización permanece cerrada entre los procesos de polimerización en tanto se limpia de forma hidrodinámica automática, de manera conocida, entre los procesos de polimerización. De manera preferente, se trabaja en calderas de presión de 100 m³ de capacidad, como mínimo.

20.

En otra forma preferente de realización de la invención se trabaja evitando las adherencias a las paredes. En este caso, también se reduce el esfuerzo de limpieza y, en su caso, se evita por completo.

25.

En detalle, la forma de trabajo acorde con la invención se lleva a cabo con las medidas siguientes:

30.

Cuando, después del final del proceso de polimerización, cae la presión a 4 o 5 atmósferas relativas en la caldera de po

- limerización, se compensa la presión por un conducto de compensación de presión situado entre la caldera de polimerización y el recipiente de descarga, de forma que la presión es de 2,5 a 3,5 atmósferas relativas en ambos recipientes. Después
5. de lograr la compensación de la presión, se cierra el órgano de cierre en el conducto de compensación de la presión. En este momento se abren el dispositivo de cierre situado entre la caldera de polimerización y el recipiente de compensación, por un lado, y el dispositivo de cierre situado entre el re-
10. cipiente de descarga y el gasómetro, por otro lado, y la dispersión va a parar al recipiente de descarga bajo una diferencia de presión de 0,1 a 2,5 atmósferas, de maneras preferente 1 a 2 atmósferas. La descompresión desde el recipiente de
15. descarga debe producirse en la medida en que permanezca una diferencia de presión de 0,1 a 2,5 atm., preferentemente 1 a 2, teniendo en cuenta el cambio de alturas dentro de los recipientes de polimerización y de descarga.
- Si hacia el final de la descarga de la dispersión, no fuese suficiente la presión dentro de la caldera de polimerización para transportar la dispersión al recipiente de descarga,
20. puede elevarse la presión inicial en la caldera de polimerización mediante adición de una pequeña cantidad de cloruro de vinilo líquido en la misma. Si la caldera de polimerización -
25. está vacía, esto se pondrá de manifiesto por una indicación de nivel (radioactiva) en el conducto de descarga. Por esto, es importante la compensación de la presión entre la caldera de polimerización y el recipiente de descarga, porque con una diferencia de presión de más de 2,5 atm la dispersión puede en emulgador de sustancia muy sólida tiende a fallar. Las calde-
30. ras de presión para la realización de la polimerización tienen

- una capacidad de 60 m³ como mínimo. Especialmente apropiadas son las 100 a 250 m³ de capacidad, en particular, las de 100 a 200 m³. Las calderas de presión (caldera de polimerización) tienen una forma normal de caldera, técnicamente frecuente. Según las dimensiones del reactor, el agitador es accionado desde el suelo o no. De forma apropiada, la caldera de polimerización contiene un refrigerador de reflujo, ya que en las dimensiones de calderas que hacen el caso la refrigeración a través de las paredes de la caldera no es suficiente para disipar el calor de la polimerización, cuando debe trabajarse a velocidades de polimerización muy grandes.

- El dispositivo para la limpieza hidrodinámica se instala apropiadamente encima del refrigerador de reflujo y el aparato de limpieza, en caso de necesidad, se introduce por un pozo en el entorno del refrigerador de reflujo. (véase DE-PS 305.724, reivindicación 5). El dispositivo de limpieza se instala de manera fija. El recipiente de descarga debe tener, por lo menos, el mismo volumen que el recipiente de polimerización. Lo apropiado es que el volumen del recipiente de descarga sea una vez y media mayor que la caldera de polimerización.

- En el dibujo se representa una unidad de polimerización apropiada para la puesta en práctica del procedimiento de la invención. La caldera de polimerización (1) está unida al conducto de descarga (6) y al conducto de compensación de la presión (3) con el recipiente de descarga (2). Ambos conductos están provistos con los correspondientes órganos de cierre (4) y (5). En el conducto de descarga (6) está situado un instrumento de medida (10). Esto produce el cierre del disposi-

- tivo de cierre (5), cuando la caldera de polimerización(1) está vacía de dispersión. Un gasómetro (9) está unido con el recipiente de descarga (2) por un conducto (7) y a través de un dispositivo de cierre (8) y con la caldera de polimerización a través de un dispositivo de cierre (14). La caldera de polimerización tiene además un orificio de carga (11) y un conducto de vacío (13) con un dispositivo de cierre (12), así como un conducto de hidrógeno (16) con un dispositivo de cierre (15). Por medio de un manómetro (17) -
5. actuando sobre el dispositivo de cierre (8), se regula la presión dentro del recipiente de descarga (2).
10. La polimerización se lleva a cabo de forma que las dispersiones aparezcan con 48% en peso, como mínimo, de contenido de sustancia sólida y 0.9% en peso, como máximo, i. e. 0,7% en peso, de contenido de emulgador. Una forma de procedimiento que permite la obtención de dispersiones pobres en emulgador de tan alto porcentaje se describe en la DT-AS 1.964.029 según la cual el emulgador se adiciona continuamente en forma determinada durante el proceso de polimerización.
15. Son apropiados como catalizadores los compuestos solubles en agua normales en la polimerización de emulsión como peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio, en concentración normal. Preferentemente, se emplea persulfato potásico. La concentración es de 0,1 a 5% en peso, preferentemente 0,5 a
20. 2% en peso, respecto al monómero. Como emulgadores pueden emplearse los tipos conocidos. Son especialmente apropiados los emulgadores ionógenos, por ejemplo, sales de ácidos carbónicos como caprinato sódico, laurato sódico, miristato sódico, palmitato sódico. Además, son apropiadas las sales primarias y secundarias de los sulfonatos de alquilo, por ejemplo
25. 30.

- sodiocaprilsulfonato, sodiolaurilsulfonato, sodiomiristilsulfonato y sodiooleilsulfonato. También son apropiados los sulfatos de compuestos de polioxi esterificados como glicerinsulfuracidoester monograso ácido, las sales de los sulfonatos de alquilo primarios y secundarios como sodioetilsulfonato, sodioestearilsulfonato, sodiooleilsulfonato, n-alcanosulfonato con distribución estática del grupo de ácidos sulfónicos y longitud de cadena C_{13} - C_{17} , y así sucesivamente. También pueden aplicarse alquilaril sulfonatos, por ejemplo, la sal sódica del p-n-dodecilbenzolsulfonácido.
- 5.
- 10.

Además también son apropiadas las mezclas de emulgadores. A los emulgadores citados pueden añadirse también sustancias auxiliares adicionales, por ejemplo, alcohol como laurilalcohol, éster como sorbitamonolaurato y carbonooácido glicoléster.

- 15.
- La temperatura de polimerización es de 40 a 70°C, según cada valor K deseado.

- Mediante las medidas que se describen en la solicitud de patente alemana P. 24 05 978.7, es decir, mediante empleo de calderas de polimerización con las superficies de las paredes interiores de níquel y con los accesorios situados dentro de la caldera y los refrigeradores del mismo material, se evitan prácticamente por completo de las adherencias de polímeros. Con la aplicación de estas medidas también se reduce la exigencia de limpieza.
- 20.

- 25.
- El calentamiento de la preparación de polimerización puede realizarse mediante alimentación directa de vapor, como se describe en la DT-OS 2.257.025.

- Para una explicación más exacta de la forma de trabajo de la invención y de los beneficios que pueden obtenerse con ella sirven los ejemplos siguientes:
- 30.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

- Se carga una caldera de polimerización (1) de 200 m³, que está bajo una ligera sobrepresión de cloruro de vinilo, se introduce una parte del agua necesaria que contiene 15 kg de persulfato potásico (0,25% en peso respecto al monómero).
5. Después de calentarla a la temperatura de polimerización de 54°C mediante alimentación directa de vapor, se bombean a la caldera de polimerización (1) de manera continua durante 4 horas 65 toneladas de cloruro de vinilo así como agua emulsionada y peróxido de hidrógeno, de acuerdo con lo que se necesite.
10. Después de acabar la polimerización (disminución de la presión), se establece una compensación de la presión a 4,5 atm relativas entre la caldera de polimerización (1) y el recipiente de descarga (2) mediante una tubería de compensación de la presión (3), de forma que en ambos recipientes reina una presión de unas 3 atm relativas. A continuación, se cierra la tubería de compensación del gas (3) entre la caldera de polimerización y el recipiente de descarga (2) mediante accionamiento del dispositivo de cierre (4). En este momento,
15. se abren el dispositivo de cierre (5) de la tubería (6) entre la caldera de polimerización (1) y el recipiente de descarga (2), así como el dispositivo de cierre (8) de la tubería de descompresión (7) entre el recipiente de descarga (2) y el gasómetro (9), y la dispersión fluye hacia el depósito de descarga (2). Cuando la caldera de polimerización esté vacía, hecho que es indicado mediante un indicador radiactivo de nivel (10) situado en la tubería de descarga (6), comienza el proceso de limpieza con el aparato hidrodinámico automático en atmósfera de cloruro de vinilo. El agua de limpieza se libera en una columna propia de cloruro de vinilo, a continuación se reúne y
- 20.
- 25.
- 30.

se emplea de nuevo. Después de proceso de limpieza, el depósito de polimerización queda libre para el interceptor hidráulico de la preparación siguiente.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

5. Se carga una caldera de polimerización (1) de 200 m³, que está llena de aire, con un interceptor hidráulico y un catalizador disuelto en agua.
Se cierra el orificio de carga (11), se realiza una prueba de presión (una hora aproximadamente) y se vacía (media hora aproximadamente) la caldera de polimerización (1) abriendo el dispositivo de cierre (12) de la tubería de vaciado (13). Como en el ejemplo 1, la caldera de polimerización se pone a la temperatura deseada mediante alimentación directa de vapor y se alimenta el cloruro de vinilo, el agua emulsionada y la solución catalizadora durante un período de tiempo de 4 horas. Después de finalizar la polimerización (disminución de la presión), se descomprime (unas 2 horas) la caldera de polimerización a unas 0,5 atm relativas abriendo el dispositivo de cierre (14) de la tubería (7) que lleva al gasómetro (9) y mediante la presión posterior de nitrógeno de la tubería (16) a través del dispositivo de cierre (15) se presiona la dispersión hacia el depósito de descarga (2). Después de esto, se limpia la caldera de polimerización (1) con nitrógeno y se abre el orificio de carga (11) para la limpieza con un aparato de limpieza de agua a presión.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
- La pérdida o emisión de cloruro de vinilo a la atmósfera es por lo menos de 300 kg. en contraste con el ejemplo 1. El tiempo adicional necesario es de unas 3 horas y media, en contraste con el ejemplo 1.

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 42 575.0.44, depositada el 5 de Septiembre de 1.974, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

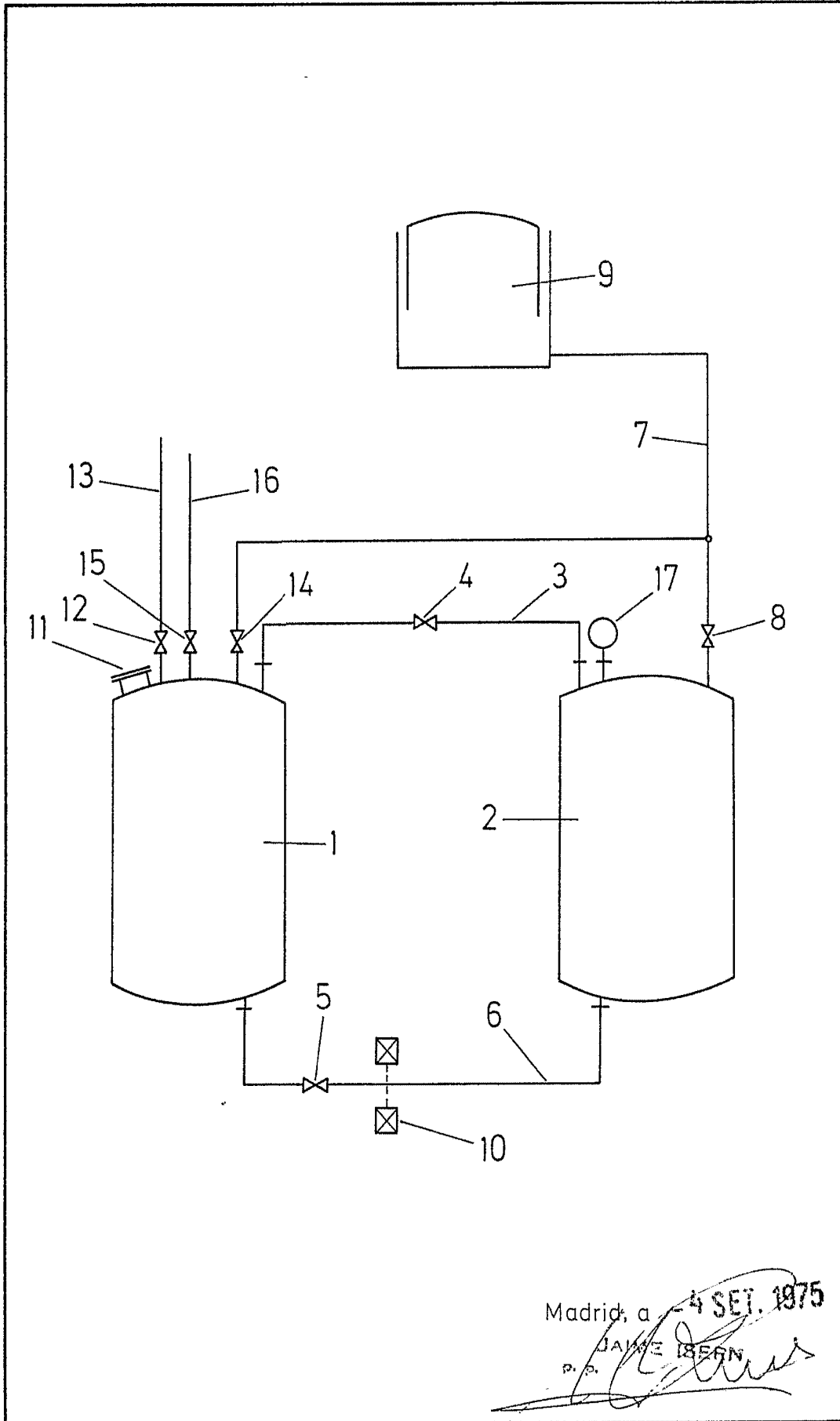
- 5.
- 1.- Procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo emulsión evitando emisiones de cloruro de vinilo, mediante polimerización discontinua en emulsión acuosa de alto porcentaje pobre en emulgador en presencia de catalizadores radicales solubles en agua en calderas de presión de, como mínimo, 60 m³ de capacidad, caracterizado por el hecho de que después de finalizar la polimerización la dispersión polimerizada pase de la caldera de polimerización al dispositivo de descarga bajo una presión de cloruro de vinilo de 0,1 a 2,5 atm y que la caldera de polimerización permanece cerrada entre los procesos de polimerización, ya que es limpieza hidrodinámica y automáticamente entre los procesos de polimerización de manera conocida.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se trabaja evitando las adherencias a las paredes.
- 3.- Procedimiento para la obtención de cloruro de polivinilo emulsión evitando emisiones de cloruro de vinilo.
- Según se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de 11 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de 1 lámina de dibujos.

Madrid, a 4 de Septiembre de 1.975
CHEMISCHE WERKE HULS AKTIENGESELLSCHAFT
p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA



Madrid, a 4 SET. 1875

JAMBE IBERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA