

Ref: SPG/207



Int. Cl.: B01D // C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

41044

SOLICITANTE: TOKUYAMA SEKISUI KOGYO KABUSHIKI KAISHA.

RESIDENCIA: 2, Kinugasa-cho, Kita-ku, OSAKA-SHI,

JAPON.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL CLO-
RURO DE VINILO QUE NO HA REACCIONADO
DE UN POLIMERO O COPOLIMERO".

Prioridad: Patente japonesa nº. 49-108167 del 18-9-74



1

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

5

10

Un procedimiento para separar el cloruro de vinilo que no ha reaccionado de los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo preparados por polimerización en suspensión acuosa. Se filtra una suspensión del polímero o copolímero de cloruro de vinilo para separar el polímero de la suspensión, en forma de torta. Se introduce vapor de agua en la torta del filtro durante un tiempo suficiente para separar el cloruro de vinilo de la torta. Después la torta se vuelve a suspender en agua para formar una suspensión que a continuación se trata de forma convencional para recuperar el polímero o copolímero de cloruro de vinilo.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

20

25

30

Esta invención se refiere a un procedimiento de separación del cloruro de vinilo que no ha reaccionado de los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo.

Los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones y son una de las resinas termoplásticas producidas a gran escala. Hay muchas formas de producir polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo. Por ejemplo, se emplea la polimerización en suspensión acuosa, polimerización en bloque, polimerización en emulsión, polimerización en solución o una combinación de polimerización en emulsión con polimerización en suspensión acuosa, siendo la más comúnmente utilizada la polimerización en suspensión acuosa. En la manufactura del polímero o copolímero por polimerización en suspensión, la reacción transcurre en general a poca velocidad después de que se ha polimerizado del 70 al 95 % del cloruro de vinilo. Por lo tanto, la reacción de polimerización se detiene en esta fase y la mayor par-



1975

1 te del cloruro de vinilo que no ha reaccionado es recuperado
de la vasija de reacción. Sin embargo, generalmente queda en
el polímero o copolímero de 0,1 a 3 % en peso del cloruro de
5 vinilo que no ha reaccionado. El cloruro de vinilo que no ha
reaccionado es emitido al aire en el proceso de secado sub-
siguiente, durante el almacenamiento subsiguiente o en la
operación de calentamiento subsiguiente o bien el cloruro de
vinilo que no ha reaccionado contenido en el artículo configu-
10 rado es gradualmente exudado a la superficie de dicho artí-
culo y se evapora al aire desde dicha superficie.

Hasta ahora, no se consideraba necesario separar el clo-
ruro de vinilo residual por completo debido a que la toxici-
dad del cloruro de vinilo es bastante baja. Por lo tanto, se
ha estudiado poco la eliminación completa del cloruro de vi-
15 nilo. Sin embargo, recientemente se ha determinado que el
cloruro de vinilo es más tóxico de lo que se creía en un
principio. Por consiguiente, es necesario separar el cloru-
ro de vinilo casi por completo, es decir, en un grado del
orden de varias partes por millón a varias decenas de partes
20 por millón.

En el procedimiento convencional de recuperación del
cloruro de vinilo que no ha reaccionado en la polimerización
en suspensión acuosa, después de la polimerización la suspen-
sión resultante es fuertemente agitada en una vasija de po-
25 limerización provista de una camisa y un agitador, se hace
circular agua caliente a través de la camisa para calentar
la suspensión en la vasija y la vasija se evacúa a través de
un respiradero situado en la parte superior de la vasija y
conectado a una bomba a través de un refrigerante. El cloru-
30 ro de vinilo que no ha reaccionado es descargado de la vasi-



1

5

10

15

20

25

30

ja junto con el vapor de agua formado procedente de la suspensión. El vapor de agua se condensa y separa en el refrigerante y el cloruro de vinilo es atrapado y recuperado en el proceso subsiguiente.

Como ya se ha mencionado, de 0,1 a 3 % del peso del cloruro de vinilo que no ha reaccionado queda en el polímero o copolímero cuando se lleva a cabo el proceso convencional de recuperación. Para recuperar el cloruro de vinilo más completamente, es necesario, por ejemplo, aumentar la zona de calefacción de la vasija. Para aumentar la zona de calefacción, sin embargo, debería ser construída de nuevo la vasija de reacción a gran escala pero si la vasija es reconstruída, el área de calefacción solamente puede ser ampliada dentro de unos límites estrechos, a no ser que se aumente el diámetro o la altura de la vasija, debido a las formas generalmente cilíndricas de las vasijas de polimerización. Otra dificultad reside en que desciende la calidad del polímero o copolímero así obtenido cuando se aumenta el número de tabiques de calefacción en la vasija con objeto de calentarla eficazmente. Por otra parte, para recuperar el cloruro de vinilo más completamente, si se desea aumentar la temperatura en la camisa, se requiere una bomba potente y no pueden esperarse grandes mejoras debido a que el límite superior de temperatura está restringido a unos 90°C como máximo, por razones de resistencia física de la vasija de reacción.

En el proceso de recuperación antes descrito, puede considerarse la introducción directa de vapor de agua en la vasija de reacción con objeto de aumentar la capacidad de calefacción. Sin embargo, cuando se conecta directamente una tubería de vapor de agua a la vasija de reacción que contiene



1
5
10
15
20
25
30

una gran cantidad de cloruro de vinilo, existe el temor de que el cloruro de vinilo pueda fluir a la tubería de vapor de agua o que puedan ser esparcidas partículas de polímero o copolímero fuera de la vasija por formación de espuma del agente dispersante utilizado en la reacción de polimerización. El resultado es que es difícil aumentar la capacidad de calefacción mediante el procedimiento descrito.

Por otra parte, si se desea aumentar la temperatura y ampliar el periodo de calefacción en el proceso de secado subsiguiente, es necesario construir instalaciones para tratar una gran cantidad de gases efluentes y también construir instalaciones de secado. Además, se plantea el problema de la degradación de la calidad del producto como resultado de ser calentado a temperaturas altas durante un periodo prolongado de tiempo.

En la publicación abierta de patente alemana (DOS) nº 2.331.895, se describe un procedimiento para separar el cloruro de vinilo que no ha reaccionado de una reacción de polimerización. El procedimiento consiste en poner en contacto un polímero de cloruro de vinilo, que ha sido preparado por polimerización en bloque y que es flotado en un tanque provisto de un agitador o en un lecho fluidificado con vapor de agua y condensar el vapor de agua sobre el polímero.

El objeto del procedimiento de la patente alemana, sin embargo, es evitar que los polímeros de cloruro de vinilo formen espuma durante la extrusión debido al cloruro de vinilo residual. Como se describe en los ejemplos de esa patente, los polímeros resultantes todavía contienen una cierta cantidad de cloruro de vinilo que oscila entre varios centenares y varios millares de partes por millón. El cloruro de vinilo



1 residual no puede ser eliminado por el procedimiento de dicha patente.

5 En la memoria alemana también se sugiere que la invención es aplicable no solamente a los polímeros obtenidos por polimerización en bloque sino también a los obtenidos por polimerización en suspensión. Sin embargo, cuando se aplica el procedimiento de la referencia a los polímeros obtenidos por polimerización en suspensión, existe el temor de que fluya cloruro de vinilo a la tubería de vapor de agua o de que salpiquen las partículas de polímero fuera de la vasija, como
10 se ha mencionado antes. Por lo tanto, el procedimiento de la patente alemana no es práctico porque requiere una gran cantidad de vapor de agua y un largo periodo de tiempo para separar el cloruro de vinilo y este último solamente puede ser separado en grado limitado.
15

El objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para separar el cloruro de vinilo que no ha reaccionado de una polimerización en suspensión casi por completo y hasta un punto higiénicamente aceptable, mediante un aparato y un procedimiento sencillos, reduciendo con ello al
20 mínimo o eliminando los problemas del procedimiento convencional antes mencionados.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25 Esta invención es un procedimiento para separar el cloruro de vinilo que no ha reaccionado de los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo, cuyo procedimiento consiste en separar el polímero o copolímero en forma de torta de filtro de una suspensión del polímero o copolímero, suspensión que se ha obtenido por polimerización en suspensión
30 acuosa de monómeros conteniendo cloruro de vinilo, introducir



vapor de agua en la torta y separar el cloruro de vinilo de la torta junto con el vapor de agua.

DESCRIPCION DETALLADA

El polímero o copolímero de cloruro de vinilo de la invención incluye los homopolímeros de cloruro de vinilo así como los copolímeros de cloruro de vinilo con monómeros copolimerizables con él. Los copolímeros son, por ejemplo, copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo-etileno, copolímero de cloruro de vinilo-éter cetilvinílico, copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno y copolímeros de injerto de cloruro de vinilo como los copolímeros preparados injertando cloruro de vinilo en un copolímero de etileno-acetato de vinilo. El polímero o copolímero de cloruro de vinilo puede ser fácilmente preparado por polimerización en suspensión acuosa, en forma de una suspensión en la que el polímero o copolímero está suspendido en un medio dispersante que contiene una cantidad predominante de agua.

Preferiblemente los tamaños de partícula del polímero o copolímero deben ser tales que el vapor de agua pueda ser pasado sin gran resistencia a través de la torta formada al separar el medio dispersante de la suspensión. Sin embargo, los tamaños de las partículas no están limitados a estos valores.

Comúnmente puede formarse una torta a partir de una suspensión de polímero o copolímero transfiriendo la suspensión desde la vasija de polimerización a otra vasija provista de un material filtrante adecuado en su parte inferior y filtrando la suspensión a través del material filtrante. Alternativamente, la torta puede formarse transfiriendo la suspensión desde la vasija de polimerización a una centrifuga para sepa-



1 rar el polímero o copolímero del medio dispersante. En cual-
quier caso, la torta se introduce en una vasija provista de
medios para introducir vapor de agua en la misma. El mate-
rial filtrante que está fijado a la parte inferior de la va-
5 sija antes descrita también puede ser utilizado para introdu-
cir vapor de agua.

Por lo tanto, el material filtrante ha de ser tal que
no permita que las partículas de polímero o copolímero lo
atravesen pero que permita que pase al agua a su través
10 sin ninguna dificultad. Este material puede ser una tela fil-
trante, una masa sinterizada de vidrio en polvo, cerámica
sinterizada, tela o tela metálica. Es conveniente utilizar
un material que no se obture con las partículas de polímero.

15 Preferiblemente la torta tiene un contenido de huecos,
o volumen libre, comprendido entre el 5 y el 50 % del volu-
men de la torta, porque, cuando la torta tiene un conteni-
do de huecos inferior al 5 % en volumen, el vapor de agua en-
cuentra una resistencia considerable a su paso a través de
la torta de manera que resulta difícil tratar la torta con
20 el vapor. Inversamente, cuando la torta tiene un contenido
de huecos superior al 50 % en volumen, resulta difícil for-
marla. Cuando la torta tiene un contenido de huecos compren-
dido dentro de estos límites, el cloruro de vinilo puede ser
fácilmente difundido desde la misma, porque el vapor de agua
25 puede ponerse en contacto uniformemente con las partículas
de polímero o copolímero y el agua formada por el vapor pue-
de rodear a cada una de las partículas de polímero o copolí-
mero en forma de capa fina.

30 La torta contiene preferiblemente alrededor de 0,10 a
0,70 kg de agua por kg de polímero o copolímero. Si la torta



SEP. 1976

1 contiene menos de 0,10 kg de agua por kg de polímero o co-
polímero, es posible que forme una masa dura. Inversamente,
5 si contiene agua en una cantidad superior a 0,70 kg, el con-
tenido de huecos es reducido y resulta difícil pasar el vapor
de agua a través de la torta.

Preferiblemente, la torta tiene un espesor de 30 a 300
cm. Si la torta tiene un espesor inferior a 30 cm, es neces-
ario aumentar la superficie del material filtrante, que no re-
sulta práctico. Por otra parte, si la torta tiene un espesor
10 superior a 300 cm, puede formarse una gran diferencia de pre-
siones a través de la torta y el cloruro de vinilo puede no
ser suficientemente separado de la misma.

En el procedimiento de acuerdo con esta invención, la tem-
peratura del vapor de agua es preferiblemente de 70 a 110°C.
15 Cuando el vapor de agua tiene una temperatura inferior a 70°C,
se requiere más tiempo para separar el cloruro de vinilo.
Cuando el vapor de agua tiene una temperatura superior a
110°C, puede degradarse el polímero o copolímero. Preferible-
mente, el vapor de agua se pasa a través de la torta duran-
20 te 5 a 90 minutos, porque cuando se pasa durante menos de
5 minutos, el cloruro de vinilo puede no ser suficientemente
separado mientras que, en el caso de ser pasado durante más
de 90 minutos, el polímero o copolímero puede ser degradado.

Los expertos en la técnica pueden determinar las con-
25 diciones adecuadas para conseguir la eliminación deseada del
cloruro de vinilo por simple experimentación. En general, la
cantidad de vapor de agua se ajusta preferiblemente entre
0,01 y 1,00 kg por kg de polímero o copolímero en la torta.

30 El uso de vapor sobrecalentado respecto a la temperatu-
ra de la torta permite evaporar de la misma una gran cantidad



SEP. 1975

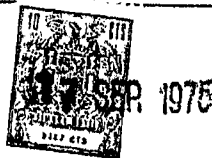
1 de agua pero las partículas de polímero pueden adherirse entre sí y producir una torta dura debido al agente dispersante utilizado en el momento de la polimerización. También la
5 torta está expuesta a agrietarse debido a la contracción de la misma causada por la evaporación del agua. La torta dura es difícil de sacar de la vasiija después del tratamiento con el vapor de agua. En una torta en la que se han formado grietas, es difícil eliminar uniformemente el cloruro de vinilo. Por consiguiente, es preferible utilizar vapor de agua saturado. Sin embargo, puede ser posible utilizar vapor de agua
10 sobrecalentado junto con partículas de agua pulverizadas con objeto de suministrar a la torta una cantidad suficiente de agua.

15 Cuando el vapor de agua es introducido en una torta fría, es preferible variar la cantidad de vapor de manera que cualquier parte de la torta se mantenga a una temperatura comprendida entre unos 70 y unos 110°C. De otro modo, la torta en el punto de entrada puede calentarse a temperaturas altas durante un tiempo relativamente largo haciendo que el
20 polímero o copolímero sea degradado. Con objeto de evitar este problema, es preferible precalentar el polímero o copolímero en estado de suspensión hasta una temperatura elevada antes de transformar la suspensión en una torta.

25 Para una mejor comprensión de esta invención, a continuación damos un explicación adicional a título de ejemplo en combinación con el dibujo que acompaña a esta memoria.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

30 El dibujo es un diagrama de sistema del aparato útil en la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con esta invención.



1 En el dibujo, A es una vasija provista de un medio
filtrante en su fondo, B es un refrigerante, C es un colector
de condensación y D es una bomba de evacuación. La vasija A
5 dispone de una tubería 2 de carga de la suspensión y de una
tubería soplante 6 de vapor de agua en su parte superior y
un material filtrante 1, una tubería de drenaje 3 y una tu-
bería de descarga 11 de la suspensión en la parte inferior.
El refrigerante B está conectado al fondo de la vasija A a
través de la tubería de drenaje 3, a la que está conectada
10 una tubería 10 de abastecimiento de agua. El refrigerante
B dispone de una tubería de entrada 8 y una tubería de salida
de descarga 9 para el agua de refrigeración. El colector C,
provisto de una tubería de descarga de agua 4, está conecta-
do al condensador B y también a la bomba de evacuación D que
15 está provista de una tubería de descarga de aire 7.

Inicialmente, la suspensión obtenida por polimeriza-
ción en suspensión acuosa se carga a través de la tubería
de carga 2 en la vasija A en cuya parte inferior se encuen-
tra el material filtrante 1.

20 Simultáneamente, se pone en marcha la bomba de evacua-
ción D para filtrar la suspensión en la vasija A. El agua de
la suspensión atraviesa el material filtrante 1 y es descar-
gada por la tubería de drenaje 3 en el colector C y después
descargada a través de la tubería de descarga 4. La intro-
25 ducción de la suspensión se interrumpe cuando se ha formado
sobre el material filtrante 1 una torta 5 del espesor previa-
mente determinado.

30 Entonces se introduce vapor de agua en la vasija A a
través de la tubería soplante 6 de vapor de agua. La canti-
dad de vapor de agua cargada y la cantidad de aire descarga-



1
5
10
15
20
25
30

da por la bomba D se ajustan de forma que se mantenga en valores determinados la temperatura y la presión en la vasija A. La temperatura puede mantenerse constante o puede modificarse por incrementos. El cloruro de vinilo contenido en la torta 5 es descargado en forma de mezcla gaseosa junto con el vapor de agua a través de la tubería de drenaje 3. Se introduce agua de refrigeración desde la tubería 8 en el refrigerante B y se descarga por la tubería 9. El vapor de agua en la mezcla gaseosa se condensa en el refrigerante B. El agua condensada en la vasija A o en el refrigerante B se descarga por la tubería de descarga 4 del colector C. El cloruro de vinilo y otros componentes gaseosos son pasados por la tubería de descarga 7 a un sistema de recuperación de cloruro de vinilo (no mostrado).

Después de que el cloruro de vinilo ha sido separado de la torta haciendo pasar vapor de agua a través de la misma durante un tiempo fijo, se introduce agua en la vasija A desde la tubería de abastecimiento 10, a través del material filtrante 1, y la torta 5 se suspende de nuevo en agua para formar una suspensión que a continuación se descarga de la vasija A a través de la tubería de descarga de suspensión 11. Esta operación sirve para evitar la obturación del material filtrante 1. Se filtra la suspensión descargada y las partículas separadas de polímero o copolímero de cloruro de vinilo se secan de la forma habitual. Las operaciones antes descritas pueden llevarse a cabo en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno.

El procedimiento de la invención es ventajoso ya que la torta se calienta más rápidamente y con menos vapor de agua que en un procedimiento en el que el vapor de agua es



1 introducido directamente en la suspensión. La razón de ello,
naturalmente, es que la torta contiene menos líquido que la
suspensión y dispone de huecos entre las partículas de polí-
mero o copolímero que permiten el paso del vapor. Además, el
5 cloruro de vinilo puede ser separado casi completamente o
hasta un grado higiénicamente aceptable de varias partes por
millón a varias decenas de partes por millón. El cloruro de
vinilo es separado de la torta con tanta rapidez que el po-
límero o copolímero es degradado menos que en el proceso con-
10 vencional. El cloruro de vinilo así separado es fácilmente
recuperado de la mezcla de vapor de agua/cloruro de vinilo
por condensación del vapor.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención, tam-
bién es posible conectar la vasija A a la vasija de polimeri-
15 zación y transferir la suspensión de polímero o copolímero
que contiene cloruro de vinilo que no ha reaccionado en con-
diciones cerradas desde la vasija de polimerización a la va-
sija A en la que se realiza el tratamiento con vapor de agua
y en la que es filtrada la suspensión para formar una torta.
20 En este caso, las operaciones de recuperación del cloruro de
vinilo que no ha reaccionado pueden ser terminadas en un tiem-
po relativamente corto y la relación de trabajo de la vasija
de polimerización puede ser aumentada. Además, en el proceso
de secado que sigue al tratamiento con el vapor de agua, so-
25 lo se desprenden cantidades mínimas de cloruro de vinilo. Por
consiguiente, se reduce al mínimo el riesgo de contaminación
del ambiente.

Además, en esta realización del presente procedimiento, el
vapor de agua pasa desde la vasija de polimerización a la va-
30 sija de tratamiento con vapor de agua después de que la sus-



SEP. 1975

1 pensión ha sido transferida a la vasija de tratamiento con
vapor. El vapor de agua calienta las incrustaciones adheridas
a las paredes de la vasija de polimerización y libera el clo-
5 ruro de vinilo de las incrustaciones y, por consiguiente, ha-
ce posible recuperar el cloruro de vinilo con eficacia. Por
lo tanto, las cantidades de cloruro de vinilo emitidas a la
atmósfera por la vasija de polimerización son menores y el
ambiente de trabajo mejora considerablemente.

10 La vasija de tratamiento con vapor de agua utilizada
en esta realización también sirve como tanque de purga si se
produjera alguna emergencia en la vasija de polimerización
o en la reacción de polimerización propiamente dicha.

15 La invención será además ilustrada mediante ejemplos
experimentales. En los ejemplos, la cantidad de cloruro de
vinilo que no ha reaccionado en el polímero o copolímero fué
medida mediante el siguiente método. Se tomó rápidamente una
muestra con un peso de unos 2,5 g de la torta de polímero o
copolímero y se introdujo en un matraz recubierto, se pesó
exactamente y se disolvió en unos 45 ml de tetrahidrofurano
20 a la temperatura ambiente. Al cabo de unos 10 minutos, la tor-
ta se había disuelto claramente en el tetrahidrofurano y se
añadió tetrahidrofurano adicional para formar una solución
final con un volumen total de 50 ml. La solución resultante
se reservó tapando el matraz. En una operación distinta, se
25 calculó la cantidad de agua contenida en el mismo polímero o
copolímero mediante un método conveniente, calculándose así
el peso real de la muestra. La cantidad de cloruro de vinilo
contenida en la muestra se determinó mediante un analizador
cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización
30 a la llama de hidrógeno, utilizando 10 microlitros de la solu-



1 ción anterior. Bajo las condiciones de operación empleadas
en los siguientes ejemplos, la cantidad de cloruro de vinilo
que puede ser detectada es de 1 ppm en peso en el polímero o
copolímero.

5

EJEMPLO 1

10

La suspensión de polímero utilizado en este ejemplo se
obtuvo por el siguiente procedimiento. En una vasija de poli-
merización de acero inoxidable, (volumen = 33 m³), provista
de un agitador, se carga un agente dispersante que contiene
agua desionizada y alcohol polivinílico como componentes
principales y un iniciador que contiene un peróxido orgánico.
Después se cierra la vasija y, una vez descargado el aire de
la misma, se carga en ella el cloruro de vinilo monómero. La
realización de polimerización se lleva a cabo durante 8 horas
mientras se mantiene la temperatura a 58°C, hasta que la pre-
sión en la vasija llega a 5 kg/cm² manométricos. Después se
recupera a 58°C el cloruro de vinilo que no ha reaccionado
para dar una suspensión que contiene 30 % en peso de políme-
ro (alrededor del 91 % de rendimiento sobre el monómero em-
pleado), calculado sobre la totalidad de la suspensión, cuyo
polímero contiene 0,24 % en peso de cloruro de vinilo.

15

20

Una muestra tomada de esta suspensión se seca para dar
un polímero, cuyo grado de polimerización medio es de 1030
cuando se mide por el método de JIS (Japanese Industrial
Standards) K 6721. Todas las partículas del polímero atra-
viesan un tamiz de 42 mallas, el 20 % de las mismas atravie-
san un tamiz de 100 mallas y el 0,3 % atraviesan un tamiz de
200 mallas.

25

30

Para separar el cloruro de vinilo que no ha reacciona-
do que queda en la suspensión, se utiliza un aparato como el



1 indicado en el dibujo, en el que se emplea un cilindro de vidrio con un diámetro interno de 46 mm y una altura de 600 mm como vasija A. El cilindro está provisto en su fondo de una placa de vidrio sinterizado con unos poros de 40 a 50 micras, que actúa como material filtrante 1. El cilindro está provisto en su parte superior de una tubería soplante 6 de vapor de agua y un manómetro. Se utiliza un refrigerante de vidrio como refrigerante B. Un matraz de fondo redondo de 1 litro, sumergido en un baño de agua a 5°C, se utiliza como colector C. Como bomba de evacuación D se utiliza un aspirador. Toda la vasija A se introduce en un baño de agua caliente que puede ajustarse a temperatura constante.

5
10
15
20
El baño de agua caliente se mantiene a una temperatura de 86°C. Se vierten en la vasija A, procedente de la porción superior de la misma, 1380 g de la suspensión (conteniendo 480 g de polímero) a 38°C, durante un periodo de unos 3 minutos y se forma una torta 5 que se deposita compactamente en una altura de 550 mm sobre el material filtrante 1. El ingrediente acuoso de la suspensión atraviesa el material filtrante 1 y se recoge en el colector C. La cantidad de agua en la torta 5 es de 0,605 g/g de polímero.

25
30
Después se introduce en la vasija A, procedente de la porción superior de la misma, vapor de agua saturado a una presión de 0,5 kg/cm² manométricos, mientras se ajusta el aspirador y la válvula de la tubería soplante 6 para mantener una presión de 460 mm Hg en el interior de la vasija A. El vapor de agua se condensa formando un drenaje que se descarga por la tubería de drenaje 3 mientras la torta 5 se encuentra a temperatura baja pero el drenaje apenas es descargado después de transcurridos 5 minutos desde ese momento, es



1 decir, después de que la torta ha alcanzado la temperatura de 86°C en su parte superior y 83°C en su parte inferior. El caudal medio de vapor de agua es de 315 g/hora.

5 Después de haber pasado vapor de agua durante 60 minutos, quedan 470 g de agua en el colector C. Inmediatamente después, se saca la vasija A del baño de agua caliente y se vierte agua a 5°C en la vasija A desde su parte superior para enfriar la torta, de manera que la cantidad de cloruro de vinilo pueda ser determinada con precisión inmediatamente después del tratamiento con vapor de agua. Inmediatamente antes de enfriar la torta, ésta se saca y se analiza para determinar el contenido en agua. La torta contiene 0,30 g de agua por gramo de polímero.

15 Se encuentra que la torta así enfriada tiene un contenido en cloruro de vinilo inferior a 1 ppm en peso, calculado sobre el polímero, cuando se toman diversas partes, es decir, superior, central o inferior, de la torta y se analizan para determinar la cantidad de cloruro de vinilo residual en el polímero. Con fines comparativos, se analizó el polímero de la suspensión no tratada para determinar el contenido en cloruro de vinilo inmediatamente antes del tratamiento con vapor de agua y se encontró que contenía 2280 ppm en peso de cloruro de vinilo, calculado sobre el polímero. Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, el cloruro de vinilo puede ser separado prácticamente por completo del polímero.

25 El polímero sometido al tratamiento con vapor de agua se seca y se ensaya para determinar su aspecto, su grado de polimerización medio, su estabilidad térmica y su procesabilidad por los métodos convencionales y se observa que el polímero no presenta propiedades inferiores a las del polímero

30



1975

1 convencional. La cantidad de vapor de agua consumida en el
ejemplo se calculó a partir de las cantidades de agua en la
torta, antes y después del tratamiento y además a partir de
la cantidad de agua recogida y se encontró que era de 0,675
5 g/g de polímero.

EJEMPLO 2

La suspensión del Ejemplo 1 se trata de acuerdo con el
procedimiento descrito en ese ejemplo y empleando el mismo
aparato pero con la excepción de que el vapor de agua se pa-
10 sa solamente durante 30 minutos.

Después del tratamiento con vapor de agua, se mide la
cantidad de agua en la torta de la misma forma que en el
Ejemplo 1 y se encuentra que es de 0,31 g/g de polímero. Se
determina que la cantidad de cloruro de vinilo residual en
15 la torta es inferior a 1 ppm en peso, calculado sobre el po-
límero, cuando se mide sobre partes situadas en la parte su-
perior y en el centro de la torta y es de 69 ppm en peso, so-
bre el polímero, en la parte inferior de la torta. La canti-
dad de vapor de agua consumida es de 0,38 g/g de polímero.
20 No se observó degradación en la calidad del polímero.

En el procedimiento convencional, por otra parte, don-
de la polimerización se lleva a cabo para preparar un homo-
polímero de cloruro de vinilo, por ejemplo con un grado me-
dio de polimerización de 1000, y el cloruro de vinilo se re-
25 cuperá después durante unas 2 horas calentando la vasija de
polimerización a 58-68°C y descargando el gas de la vasija
hasta una presión manométrica de alrededor de -500 a -600
mm Hg mediante una bomba de vacío, el cloruro de vinilo re-
sidual en el polímero es alrededor del 0,1 al 0,5 % en peso.

30 Se deduce de los resultados anteriores que el cloruro



1975

1 de vinilo contenido en el polímero es separado por el procedimiento de esta invención más completamente que por el procedimiento convencional.

EJEMPLO 3

5 La reacción de polimerización y el proceso de recuperación se llevan a cabo de forma similar a la del Ejemplo 1 para formar una suspensión que contiene 0,21 % en peso de cloruro de vinilo:

10 Para separar el cloruro de vinilo de la suspensión se utilizó el siguiente aparato. Como vasija A se empleó una vasija de acero inoxidable con un diámetro interno de 450 mm y una altura de 1100 mm en su porción cilíndrica. En la parte inferior de la porción cilíndrica la vasija iba provista de una tela filtrante de polipropileno, que no permitía el

15 paso de las partículas de polímero a su través. En su extremo superior, la vasija estaba provista de una tubería soplan- te 6 de vapor de agua y en su extremo inferior de una tube- ría de descarga 11 de la suspensión, con un diámetro interno de 50 mm. Se utilizó un refrigerante B con una superficie

20 conductora del calor de $1,6 \text{ m}^2$, a través del cual circulaba agua a 19°C para condensar el vapor de agua. Como colector C se utilizó un contenedor con un volumen de 70 litros, colo- cado sobre una balanza y cuyos dos extremos estaban conecta- dos al aparato mediante unas mangueras respectivas. Como bom- ba de evacuación D se utilizó una bomba de vacío estanca al

25 agua, con una capacidad de desaireación de 1 m^3 por minuto. La vasija A estaba recubierta de láminas de poliuretano espu- mado para evitar la emisión de calor desde su superficie. Pa- ra suministrar el vapor de agua, se utilizó un generador de vapor provisto de un indicador de nivel y un calentador de

30



1 serpentín variable. El generador de vapor estaba directamen-
te conectado a la tubería soplante 6 de vapor de agua de la
vasija A y se mantenía a una presión interna aproximadamente
5 igual a la de la vasija A de manera que constantemente se su-
ministraba vapor de agua saturado a la vasija A. La cantidad
de vapor fluyente era medida por el indicador de nivel. Mien-
tras se evacuaba el aparato mediante la bomba de evacuación D,
se introdujo la suspensión en la vasija A a través de la tu-
bería de carga de suspensión 2 para formar una torta por fil-
10 tración. La torta contenía 80 kg del polímero y tenía una
altura de 90 cm, una temperatura de 47°C y un contenido en
agua de 0,41 g/g de polímero.

Después la vasija A se conectó al generador de vapor
de agua desde donde se introdujo vapor de agua en la vasija
15 mientras se descargaba el aire con objeto de mantener la pre-
sión en la parte superior de la vasija A a 360 mm Hg. La
torta era calentada por el vapor de agua y, al cabo de 30 mi-
nutos, la presión alcanzó los 360 mm Hg en la parte superior
y los 200 mm Hg en la parte inferior de la torta, mientras
20 que la temperatura llegó a 80,5°C en la parte superior y
65°C en la parte inferior de la torta. Se hizo pasar vapor
de agua durante 20 minutos más. Entonces se tomaron muestras
de la parte superior e inferior de la torta y se analizaron
para determinar el contenido en agua y el contenido en clo-
25 ruro de vinilo. La parte superior de la torta contenía agua
en una proporción de 0,212 g/g de polímero y cloruro de vini-
lo en una proporción de 1,1 ppm en peso, calculado sobre el
polímero. La parte inferior de la torta contenía agua en una
proporción de 0,460 g/g del polímero y cloruro de vinilo en
30 una proporción de 50,2 ppm en peso, calculada sobre el po-



ER 1975

1 límero.

5 No se observaron grietas en la superficie superior de la torta cuando se examinó desde la parte superior de la vasija A. La torta se suspendió en agua y se pasó a otro depósito vertiendo agua en la vasija A. No se observaron en la suspensión terrones de partículas de polímero.

10 La suspensión se mezcló íntimamente y se analizó el cloruro de vinilo. Se encontraron 10,9 ppm en peso de cloruro de vinilo, calculado sobre la cantidad de polímero. No se observó degradación en las propiedades del polímero. La cantidad total de vapor de agua consumida fué de 9,3 kg en este ejemplo.

EJEMPLO 4

15 Este ejemplo se realizó utilizando una suspensión conteniendo 0,23 % en peso de cloruro de vinilo, que se obtuvo empleando el aparato del Ejemplo 3 operado en la forma descrita en dicho ejemplo.

20 Se filtró la suspensión en la vasija A para formar una torta conteniendo 79 kg de polímero y se introdujo vapor de agua en la vasija desde un generador de vapor. El vapor de agua se controló para mantener una presión de 440 mm Hg en la parte superior de la vasija A. En las fases iniciales de introducción del vapor, la temperatura de la torta era de 55°C. Al cabo de 25 minutos, la presión alcanzó los 440 mm Hg en la parte superior y los 340 mm Hg en la parte inferior de la torta y la temperatura llegó a 85,0°C en la parte superior y 78°C en la parte inferior de la torta. Después la temperatura se mantuvo constante. Se pasó vapor de agua durante 20 minutos más. Entonces se tomaron muestras de la parte superior y inferior de la torta y se analizaron para determinar el con-

25

30



197

1 tenido en agua y el contenido en cloruro de vinilo. Las mues-
tras tomadas de la parte superior de la torta contenían agua
en una proporción de 0,31 g/g de polímero y cloruro de vinilo
en una proporción inferior a 0,1 ppm en peso sobre el políme-
5 ro, mientras que las muestras tomadas de la parte inferior de
la torta contenían agua en una proporción de 0,34 g/g de po-
límero y cloruro de vinilo en una proporción de 22,6 ppm en
peso, calculado sobre el polímero. La torta se pasó a otro
depósito como en el Ejemplo 3 y toda la suspensión se mezcló
10 bien. Se analizó la suspensión para determinar el contenido
en cloruro de vinilo y se encontró que contenía una propor-
ción de 6,4 ppm en peso sobre el polímero. No se observó de-
gradación en la calidad del polímero. La cantidad total de
vapor de agua consumido fué de 7,5 kg en este ejemplo.

15

EJEMPLO 5

Se realizó una reacción de polimerización de forma simi-
lar a la del Ejemplo 1, para formar un polímero de cloruro
de vinilo. Se recuperó el cloruro de vinilo que no había
reaccionado hasta que la presión en la vasija llegó a 0,2 kg/
20 cm² manométricos. La suspensión obtenida contenía 0,53 % en
peso de cloruro de vinilo. Después se extrajo la suspensión
con vapor de agua en una vasija idéntica a la del Ejemplo 3.

25

Una torta formada de acuerdo con los procedimientos de
los ejemplos anteriores y conteniendo 78 kg de polímero fué
precalentada durante 20 minutos. Después se pasó vapor de
agua a través de la torta durante 30 minutos y se controló
de manera que la torta se mantuvo a 85,5°C en su parte supe-
rior y a 83°C en su parte inferior. Se introdujo nitrógeno
gaseoso en la vasija A para mantener el interior de la vasi-
30 ja a presión atmosférica. Inmediatamente después de pasar el



1 vapor de agua, la torta se pasó a otro depósito a través de
la tubería de descarga de suspensión mientras se vertía agua
fría en la vasija A. No se observaron terrones de partículas
de polímero en la suspensión resultante.

5 La suspensión resultante se mezcló íntimamente y des-
pués se tomó una muestra de la suspensión y se analizó para
determinar el contenido en cloruro de vinilo. Se encontró que
el contenido en cloruro de vinilo era de 3,1 ppm en peso, cal-
culado sobre el peso del polímero.

10 La cantidad total de vapor de agua consumida fué de
6,9 kg en este ejemplo.

EJEMPLO 6

15 La suspensión utilizada en este ejemplo se preparó
empleando una vasija de acero inoxidable (volumen = 160 li-
tros) para la polimerización. La vasija estaba provista de
un agitador y conectada a una tubería de carga de agua y una
tubería soplante de vapor de agua en la parte superior de la
misma.

20 En la vasija de polimerización se cargó un agente dis-
persante que contenía agua desionizada y alcohol polivinílico
como ingredientes principales y un iniciador a base de peró-
xido orgánico. Se cerró la vasija y después se purgó el aire
de la misma, cargando a continuación 55 kg de cloruro de vi-
nilo monómero. La reacción de polimerización se llevó a cabo
25 durante 7,5 horas mientras se mantenía la temperatura a 58°C,
hasta que la presión en la vasija llegó a 5 kg/cm² manomé-
tricos. El cloruro de vinilo que no había reaccionado se re-
cuperó a 58°C hasta que la presión en la vasija llegó a 1 kg/
cm² manométrico.

30 Una tubería de descarga de suspensión situada en el fon



1 do de la vasija de polimerización se conectó mediante una
manguera de goma a una tubería de carga de suspensión 2 de
la vasija A, que era idéntica a la utilizada en el Ejemplo
3. La suspensión fué transferida a la vasija A desde la vasi-
5 ja de polimerización mientras se eliminaba el aire de la va-
sija A mediante la bomba de evacuación D. La suspensión fué
inmediatamente filtrada para formar una torta.

Posteriormente se cargó agua por la tubería de carga de
agua dispuesta en el extremo superior de la vasija de polime-
10 rización para lavar el polímero residual de la vasija de po-
limerización y transferirlo a la vasija A. A través de la
tubería soplante de vapor de agua dispuesta en la parte supe-
rior de la vasija de polimerización se introdujo vapor de
agua a una presión de 2 kg/cm² manométricos y a un caudal
15 de 10 kg/hora, durante 20 minutos, mientras la camisa de lá
vasija de polimerización se mantenía a 87°C y la bomba de
evacuación se ajustaba para mantener la presión interna de
la vasija de polimerización en 440 mm Hg. El vapor de agua
introducido en la vasija de polimerización y el drenaje for-
20 mado por el vapor de agua al condensarse sobre las paredes
de la vasija de polimerización fueron descargados a la vasi-
ja A, siendo calentada la torta por el vapor de agua.

Después de hacer pasar el vapor durante 20 minutos, se
25 cerraron las tuberías situadas en la parte superior de la va-
sija A y esta última se desconectó de la vasija de polimeri-
zación. En este momento, la torta presentaba una temperatu-
ra de 86°C en la parte superior y 55°C en su parte inferior.
Como la temperatura de 86°C es una temperatura de precale-
facció n adecuada para todas las partes de la torta, ya se en-
30 cuentren en la parte superior o en el fondo, es conveniente



1975

1 mantener esta temperatura. Así, se introdujo vapor de agua
saturado a 86°C en la vasija A a través de la tubería de car-
ga de vapor de agua 6 y la presión en la parte superior de
3 la torta se mantuvo a 430 mm Hg, que corresponde a la pre-
sión del vapor de agua saturado a 86°C. Después de haber in-
troducido vapor de agua durante 5 minutos bajo las condicio-
nes citadas, la torta situada en el fondo alcanzó una tempe-
ratura de 84°C que se mantuvo constante después mientras se
10 continuaba calentando durante 30 minutos más. Después la tor-
ta se pasó a otro depósito en la forma descrita en los Ejem-
plos 3 a 5...

15 Después de mezclar íntimamente la torta, se tomaron
muestras de la misma y se analizaron para detectar el conte-
nido en cloruro de vinilo, encontrándose que contenía 1,2 ppm
en peso de cloruro de vinilo, calculado sobre el polímero.

20 Se introdujo nitrógeno gaseoso en la vasija de polimeri-
zación para mantener el interior de la vasija a la presión
atmosférica. Después se analizaron los gases internos y las
incrustaciones de la vasija de polimerización para determinar
el contenido en cloruro de vinilo. Se encontró que contenían
250 ppm en volumen y 5000 ppm en peso de cloruro de vinilo,
calculado sobre el polímero, respectivamente. Con fines compa-
rativos, se analizaron los gases internos y las incrustacio-
25 nes de una vasija de polimerización después de haber recupe-
rado el cloruro de vinilo por el procedimiento convencional
y se encontró que contenían de 1 a 10% en volumen y de 1,3
a 3,0% en peso de cloruro de vinilo, calculado sobre el po-
límero, respectivamente.

30 Aunque las realizaciones del procedimiento de esta in-
vención se han descrito haciendo referencia a los ejemplos ex-



1 perimentales anteriores, se sobreentiende que la invención
no se limita a las realizaciones y a los ejemplos sino que
incluye todas las realizaciones comprendidas dentro del es-
píritu y alcance de las reivindicaciones del apéndice.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para separar el cloruro de vinilo
que no ha reaccionado de un polímero o copolímero preparado
por polimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo,
cuyo procedimiento consiste en separar el polímero o copolí-
mero de cloruro de vinilo de una suspensión obtenida en la
polimerización en suspensión acuosa del cloruro de vinilo mo-
nómero para formar una torta de polímero o copolímero de clo-
ruro de vinilo que contiene agua, introducir vapor de agua en
15 la torta y separar el cloruro de vinilo de la torta junto
con el vapor de agua.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la torta tiene un contenido de huecos de 5 a 50 % en volumen.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la torta aguada contiene de 0,10 a 0,70 kg de agua por kg de
polímero o copolímero.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la torta aguada tiene un espesor de 30 a 300 cm.

25 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
la temperatura del vapor de agua es de 70 a 110°C.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el vapor de agua es introducido en la torta durante 5 a 90
minutos.

30

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde



1 el vapor de agua está saturado.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero o copolímero de cloruro de vinilo se separa de la suspensión por filtración.

5 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el polímero o copolímero de cloruro de vinilo se separa de la suspensión por centrifugación.

10 10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR EL CLORURO DE VINILO QUE NO HA REACCIONADO DE UN POLIMERO O COPOLIMERO".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de veintisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17 de septiembre de 1975

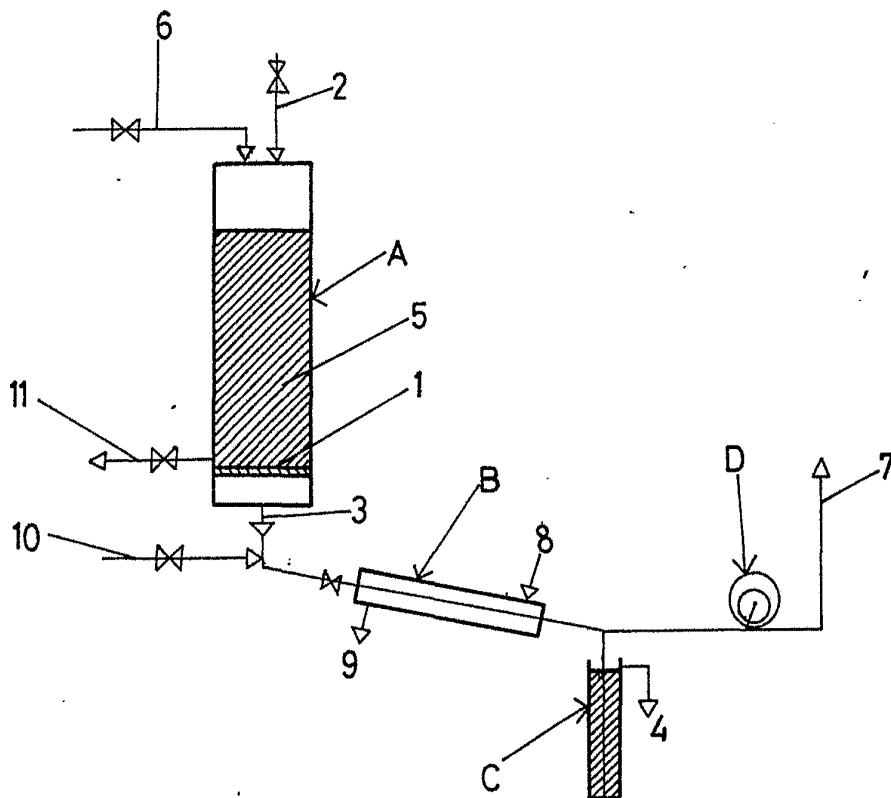
BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 17 septiembre 1.975
BERNARDO UNGER
p.p.