

441590

## memoria descriptiva

Int. No. 008 F

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	SHIN-ETSU Chemical Co., Ltd. - sociedad japonesa -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	TOKYO (Japón) 6-1, Otomachi 2-Chome, Chuo-Ku.
<input type="checkbox"/> OBJETO	"Procedimiento para separar monómero sin reaccionar desde dispersiones acuosas de polimerizado".
INVENTORES	Shigeru ARAI, Kenichi ITO, Kinya OGAWA, Kazuhiko KURIMOTO y Yoshihiro SHIROTA, todos de nacionalidad japonesa.
PRIORIDAD	Solicitud patente japonesa Nº 49-120494 del 19 de octubre de 1974.

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Hasta ahora se ha practicado el separar el monómero o los monómeros no reaccionados de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno y cualesquiera otros compuestos orgánicos volátiles contenidos en una dispersión de polimerizado producida por la polimerización o copolimerización de suspensión o emulsión del monómero de los monómeros desde una dispersión de polimerizado calentándola y/o sometiéndola a presión reducida en el reactor de polimerización o en un tanque vaciable, en que se descarga la dispersión de polimerizado desde el reactor de polimerización. Sin embargo, tal tratamiento de la dispersión de polimerizado se ha encontrado insuficiente para desprender satisfactoriamente los monómeros. En particular, cuando se emplea un reactor muy grande, tal como recientemente se ha observado en la polimerización de cloruro de vinilo por el procedimiento de suspensión, se ha encontrado un problema difícil en separar suficientemente los monómeros de la totalidad del lodo, particularmente del lodo situado en la parte inferior del reactor aún cuando se haga funcionar un agitador usual, dentro del reactor.

Si se emprende la separación propuesta de los monómeros sin reaccionar y otros compuestos orgánicos volátiles desde la dispersión de polimerizado, solamente por calentamiento y/o sometiéndola a presión reducida, según se ha descrito arriba, entonces tiene que mantenerse una temperatura tan alta y/o una presión tan baja durante un considerable pe

1 riodo de tiempo, que se producen posibilidades de degradación  
o descomposición del producto así como eficacia de producción  
rebajada.

5 Es un objeto de este invento procurar un método pa-  
ra la separación y recuperación de uno o varios monómeros sin  
reaccionar y cualesquiera otros compuestos orgánicos volátiles  
desde una dispersión acuosa de polimerizado dentro de un bre-  
ve periodo de tiempo y, sin embargo, en un grado elevado.

10 De acuerdo con el método de este invento, esencial-  
mente todo el monómero o los monómeros no reaccionados y otros  
compuestos orgánicos volátiles pueden ser separados fácil y -  
eficazmente desde una dispersión de polimerizado en un medio  
15 acuoso haciendo circular la dispersión desde el fondo de su re-  
cipiente hacia la parte superior del mismo recipiente encima  
de la superficie de la dispersión por medio de un conducto -  
circulante dispuesto al exterior, mientras que mantiene pre-  
sión en el recipiente a un nivel reducido hasta alrededor de  
20 la presión de vapor saturado de agua a la temperatura de la -  
dispersión.

25 Este invento es el resultado de extensas investiga-  
ciones emprendidas por los inventores con el propósito de re-  
solver los inconvenientes encontrados en las técnicas anterio-  
res para la eliminación de uno o varios monómeros, no reaccio-  
nados, y cualesquiera otros compuestos orgánicos volátiles -  
desde una dispersión de polimerizado en un medio acuoso produ

30

1 cido particularmente por polimerización o copolimerización  
de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno con un monómero  
o varios monómeros copolimerizables por el procedimiento de  
5 suspensión o emulsión, además, de acuerdo con lo hallado por  
los inventores, la separación del monómero no reaccionado,  
etc. puede realizarse fácil y eficazmente, por ejemplo, den-  
tro de un breve periodo de tiempo y, sin embargo, en un alto  
grado. Además, la separación de monómero no reaccionado, etc.  
10 de acuerdo con el método del invento, puede servir para mejo-  
rar el ambiente de trabajo, para volver a utilizar el monóme-  
ro así separado, producir polímeros libres de monómero y per-  
mitir otras ventajas a la industria. La dispersión de polime-  
15 rizado en un medio acuoso, desde él que deberán separarse el  
monómero o los monómeros no reaccionados y cualesquiera otros  
compuestos orgánicos volátiles, se mencionará en lo que si-  
gue como -"la dispersión de polimerizado" o simplemente "la  
dispersión".

20 El polimerizado según se aplica adecuadamente al mé-  
todo de este invento, es un polimerizado producido por la po-  
limerización o copolimerización en un medio acuoso, por ejem-  
plo, de cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno,  
25 metilmetacrilato o acetato de vinilo o particularmente por -  
la polimerización de cloruro de vinilo o cloruro de vinilide-  
no o por la copolimerización de una mezcla conteniendo cloru-  
ro de vinilo o cloruro de vinilideno, como su principal com-

30

p

1 en una gran extensión.

El recipiente, en que se almacena la dispersión de polimerizado al objeto de este invento, puede ser usual y -  
5 ventajosamente un reactor, en que se completa la polimeriza-  
ción en cuestión o, alternativamente, un tanque vaciador, en que se descarga la dispersión desde el reactor.

La presión en el recipiente debería reducirse a un nivel lo más bajo posible o, en todo caso, que no exceda de  
10 alrededor de 1,6 veces la presión de vapor saturado de agua a la presión de la dispersión por medio de succión durante -  
la operación. Por ejemplo, cuando la temperatura de disper-  
sión está entre alrededor de 65°C y alrededor de 85°C, la -  
15 presión reducida está entre 100 mmHg y 500 mmHg. Cualquier -  
presión más alta en el recipiente dará por resultado el al-  
cance insuficiente del objeto de este invento.

Usualmente, en la polimerización de cloruro de vi-  
nilo o cloruro de vinilideno en un medio acuoso, se añaden -  
20 iniciadores, agents de suspensión, emulgantes, agentes de -  
transferencia de cadena, inhibidores de polimerización y -  
otros aditivos, acompañados de compuestos orgánicos voláti--  
les, tales como disolventes. Aquellos compuestos orgánicos vo  
25 látiles, que permanecen en la dispersión resultante de poli-  
merizado, pueden separarse y alejarse fácilmente junto con el  
monómero a los monómeros no reaccionados.

Así, de acuerdo con el método de este invento, los  
30 compuestos orgánicos volátiles, así como el monómero o los mo

1 ponente, con uno o varios monómeros copolimerizables en un me  
dio acuoso.

5 De acuerdo con el método del invento, es preferible  
mantener la dispersión del polimerizado a una temperatura ele  
vada. Una temperatura adecuada puede ser determinada dependien  
do de la clase del monómero o de los monómeros que deban sepa  
rarse; debería estar ventajosamente en el alcance desde 60 a  
10 90°C cuando el monómero es cloruro de vinilo o cloruro de vini  
lideno. Si la temperatura es inferior a 60°C, la operación de  
separación propuesta requerirá un tiempo más prolongado y, por  
otra parte, si es más alta que 90°C el resultante producto po  
límico, por ejemplo, cloruro de polivinilo o cloruro de poli  
15 vinilideno, tiene una tendencia a causar decoloración teniendo  
efectos adversos sobre su calidad.

20 La dispersión de polimerizado, mantenida a cierta -  
temperatura, según se ha descrito arriba, de acuerdo con el -  
método de este invento, se retira desde el fondo de su reci--  
piente, por ejemplo, del reactor de polimerización y después -  
se transfiere a la parte superior del mismo recipiente encima  
de la superficie de la dispersión por vía de un conducto exte  
rior, por medio de una bomba de circulación, en cuya duración  
25 habrá llegado la dispersión, hecha circular, así, hasta un im  
porte igual o mayor que todo el volumen de la dispersión, por  
ejemplo, un periodo desde 5 a 30 minutos. Cualesquiera impor  
tes menores de la dispersión hecha circular contribuirán a re  
30 ducir el efecto inherente a la circulación de la dispersión -

1 números no reaccionados, pueden separarse de la dispersión  
de polimerizado con alta eficacia, de modo que el monómero y  
otros compuestos orgánicos volátiles quedan impedidos de po-  
5 sibilidades peligrosas, que entonces salen fluyendo hacia la  
atmósfera durante el subsiguiente secado del polimerizado. -  
Este hecho contribuye ventajosamente a grandes ventajas del  
medio ambiente de trabajo de la planta de producción de poli-  
mero y de la calidad del producto polímero.

10 El dibujo adjunto ilustra en diagrama una disposi-  
ción preferida de una aparato para poner en práctica el méto-  
do de este invento.

15 Haciendo ahora referencia al dibujo, el aparato de  
acuerdo con este invento, comprende un reactor 1 de polimeri-  
zación, un agitador 2, instalado dentro del reactor 1, una -  
tubería 3 de conducción exterior incluyendo una bomba 4 de -  
circulación un condensador 5 y una bomba 6 de succión. El -  
20 reactor 1 puede ser alternativamente cualquier otro recipien-  
te, tal como un tanque vertedor, en que se descarga la disper-  
sión de polimerizado después de haberse completado la polime-  
rización.

25 La dispersión de polimerizado 7 contenida en el -  
reactor 1 es retirada desde el fondo del reactor 1 y transfe-  
rida a la parte superior del reactor encima de la superficie  
de dispersión 7 por vía del conducto 3 mediante la bomba cir-  
culante 4 para circulación mientras se acciona preferentemen-  
30 te el agitador 2. Por otra parte, y al mismo tiempo, se accio-

1 na la bomba 6 de succión para reducir la presión dentro del  
reactor 1 a un grado predeterminado durante un tiempo prede-  
terminado para separar el monómero y otros compuestos orgán-  
5 cos volátiles en la forma de vapor. Las sustancias vaporiza-  
das entonces son condensadas por el condensador 5 previsto -  
sobre una línea de conducción hacia la bomba 6 de succión pa-  
ra ser recogidos y recuperadas finalmente.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran, pero  
10 no limitan la generalidad de lo que aquí se describirá en -  
otros lugares.

EJEMPLO 1

Se efectuó la polimerización de suspensión de cloru-  
15 ro de vinilo (VC) de una manera convencional con adición de  
pequeñas cantidades de metanol, que sirvieron para indicar -  
las conductas de un compuesto orgánico volátil en el procedi-  
miento del presente invento.

20 Cada lodo de polimerizado, producido por la polime-  
rización de suspensión de VC contenido en un reactor, se en-  
sayó para determinación de las cantidades de monómeros sin -  
reaccionar restantes en el lodo, a ciertos intervalos de -  
tiempo de la manera siguiente, de acuerdo con el método de -  
25 este invento y a título de control.

El lodo de polimerizado (volumen:  $100 \text{ m}^3$ , conteni-  
do de polímero: 40% de peso) fue retirado desde el fondo del  
reactor con agitación en funcionamiento y transferido a la -  
30

1 parte superior del mismo reactor encima de la superficie de -  
la dispersión por vía de un conducto exterior. por medio de -  
una bomba circulante a la velocidad de circulación de  $5 \text{ m}^3 / \text{min.}$ , mientras que la presión en el reactor se mantuvo reduci  
5 da a ciertos grados por medio de una bomba de succión. Los -  
contenidos de monómero de VC en el lodo, que fluye a través -  
del conducto exterior se determinaron a intervalos de 5, 10,  
15, 20 y 30 minutos transcurridos desde el comienzo de la ope  
10 ración, Los resultados se exponen en la Tabla I, junto con el  
contenido de VC existente en el lodo justamente antes de la -  
operación. La presión, a la que el lodo de polimerizado fue man  
tenida en el reactor, se indica en la misma tabla, acompañada  
15 de la temperatura del lodo.

También en la Tabla I se ilustra la calidad de pie  
zas de ensayo preparada a partir de resinas de cloruro de pli  
vinilo producidas por deshidratación y secado del lodo de poli  
merizado, sacado del conducto exterior para determinar el conte  
20 nido de VC, en comparación con aquellas comercialmente disponi  
bles en el mercado, por su aspecto o tono de color en tres gra  
dos, por ejemplo, por las clasificaciones A, B y C indicando -  
el grado, igual o mejor, un poco inferior o muy inferior, res  
25 pectivamente.

Las piezas de ensayo, usadas para la arriba citada -  
comparación de tono de color, fueron preparadas por el siguien  
te procedimiento.

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

A 100 partes de peso de polvo de resina seco de cloro de polivinilo, se añadió 1 parte de peso de laurato de estaño, 0,5 parte de un estabilizador de cadmio y 50 partes de peso de dioctil ftalato y la mezcla fue amasada en un molino de rodillos a 170°C durante 5 minutos para formar una hoja de 160 mm. de ancho y 1mm. de grueso. La hoja así obtenida fue cortada en virutas y las virutas pesando 28 gramos se colocaron en un molde del tamaño de 40 x 40 x 15 mm., seguido de calentamiento a 170°C durante 7 minutos y después se prensaron a una presión de 250 kg/cm<sup>2</sup> a 170°C durante 3 minutos para obtener finalmente las piezas de prueba.

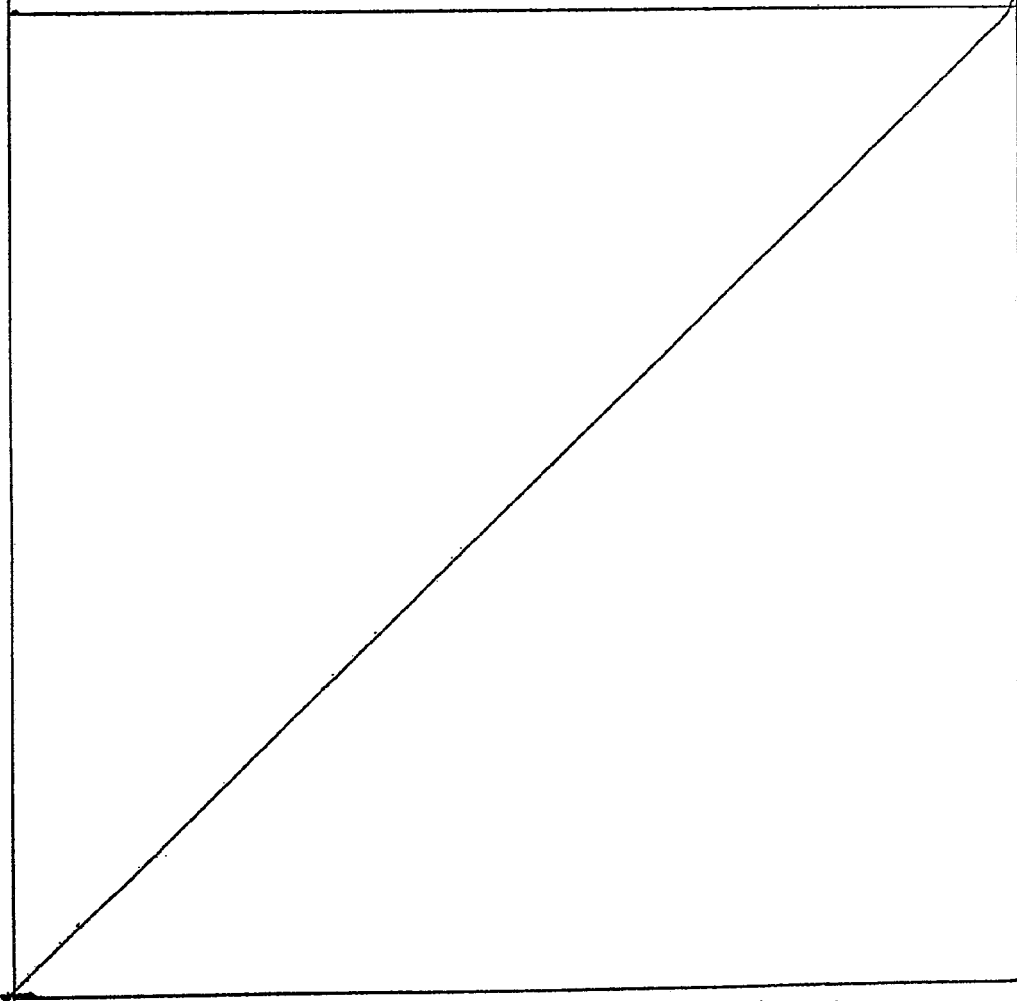


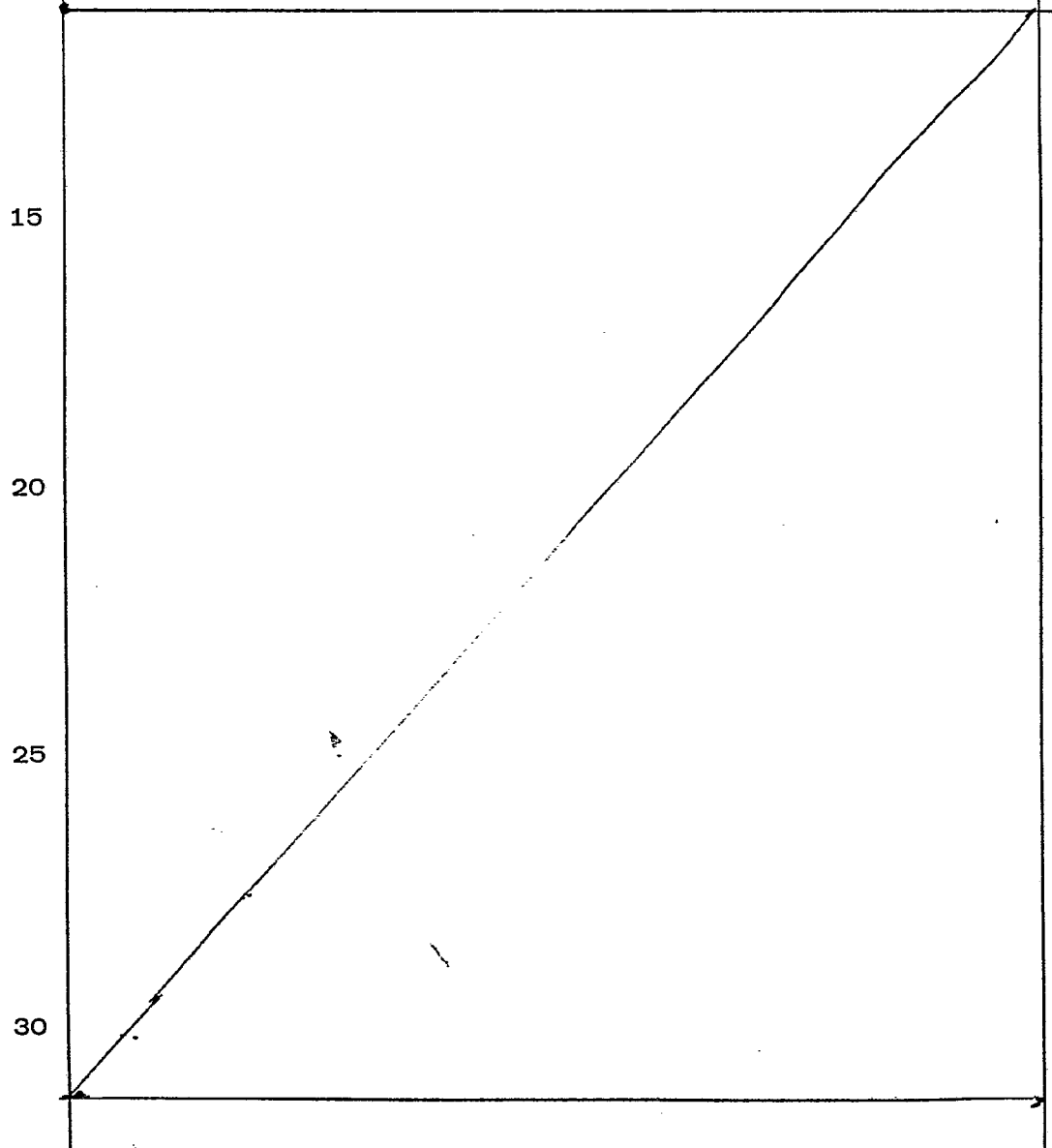
TABLA I (VC contenido, p.p.m. de peso)

Ensayo NO	Antes de la operación.	5 minutos	10 minutos	15 minutos	20 minutos	30 minutos	Presión reducida (mmHg)	Temperatura del lodo (°C)
1	Contenido VD Tono de color	5880 (A)				4650 (A)	-640	65
2	Contenido VC Tono de color	6000 (A)	4930 (A)	4250 (A)		3920 (A)	-640	55
3	Contenido VC Tono de color	6030 (A)	3110 (A)	1750 (A)	830	520 (A)	-560	65
4	Contenido VC Tono de color	6020 (A)	2050 (A)	930 (A)	400 (A)		-455	75
5	Contenido VC Tono de color	6000 (A)	1070 (A)	450 (A)	140 (B)		-300	85
6	Contenido VC Tono de color	5950 (A)	715 (B)	230 (C)	95 (C)		-110	95

Notas: (1) Circulación del lodo, se efectuó en todos los ensayos, excepto el Ensayo no 1  
 (2) Los ensayos 1, 2 y 6 fueron para el control y los Ensayos 3, 4 y 5 fueron para el presente invento.

1            Además, respecto a los ensayos nos. 1, 3, 4, y 5, -  
arriba señalados, los contenidos de metanol en el lodo fueron  
determinados a cada intervalo. Los resultados se exponen en -  
la Tabla II.

5            Con ulterior referencia al ensayo nº 5 arriba cita-  
do, se determinaron los contenidos de VC en el lodo cuando se  
aplicaron regímenes variados de circulación, en los tiempos -  
de 5, 10, 15 y 20 minutos desde el comienzo de la operación,  
10 según se expone en otra Tabla III.



1 TABLA II (Contenido de Metanol, p.p.m. de peso)

Ensa- yo NQ	Antes de la opera- ción.	Intervalo de:					Obs- er- vación
		5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	
5 1	82					81	Control
3	83	78	62	50	38	25	Presen- te In- vento
4	82	73	55	31	18		
5	82	68	41	28	12		

10 TABLA III (VC contenido p.op.m. de peso)

Régimen de circulación (m <sup>3</sup> /min.)	0	0.5	3	8	15
15 Antes de la Operación	6000	6000	6000	6000	6000
Intervalo					
5 min.	4600	4500	2100	1810	1520
10 min.	4100	4050	1180	920	830
15 min.	3480	3350	560	350	350
20 min.	2950	2820	220	140	140

20

Está evidentemente claro según la Tabla I, ante- -  
riormente citada, que apenas puede conseguirse una separación  
satisfactoria de monómero cuando la temperatura del lodo es  
inferior a 60°C, aún con circulación, mientras que, por otra  
25 parte, puede hacerse avanzar la separación de monómero según  
de  
va aumentando la temperatura de lodo, a condición/que tampara-  
turas alrededor de 90°C o más altas, tienden a dar efectos -  
adversos sobre la calidad de los productos resultantes de re

1   sina aún con un tiempo de operación tan breve como alrededor  
de 10 minutos.

5           La otra Tabla II muestra que la operación es efi-  
caz en la separación de cualesquiera compuestos orgánicos vo  
látiles, tales como metanol, en este caso, distintos al monó  
mero.

10           De la Tabla III puede interpretarse que se hace -  
avanzar la separación de monómero según se va incrementando  
la velocidad de circulación siendo la circulación óptima del  
lodo más de una vez, pero no excediendo de tres veces. Una -  
circulación menor de una vez dará por resultado una conside-  
rable disminución de la separación de monómero, mientras que  
15   una circulación mayor del triple ya no creará más efectos.

#### EJEMPLO 2

20           Una emulsión (volumen: 70 M<sup>3</sup>) producida por la po-  
limerización de emulsión de cloruro de vinilo (VC) contenido  
en un reactor, se ensayó para la determinación del contenido  
de monómero de VC no reaccionado de la misma manera que en -  
el Ejemplo 1, incluyendo la circulación de la emulsión mante-  
nida a 85°C a una velocidad de 5 m<sup>3</sup>/min. con agitación duran-  
te 15 minutos mientras la presión en el reactor se redujo a  
25   -320 mmHg. Como resultado, se encontró que el contenido de -  
monómero VC era de 720 partes por millón en comparación con  
9.300 p.p.m. según se había medido antes de la operación.

30           Con el propósito de comparación, la misma emulsión

1 de partida mantenida a 70°C fue aplicada al mismo procedimiento, excepto que no se efectuó ninguna circulación. La emul- -  
 5 sión resultante contenía el monómero de VC en una cantidad de 9.270 p.p.m. no mostrando ninguna disminución sustancial.

EJEMPLO 3

Un lodo de polimerizado (volumen: 25 m<sup>3</sup>) producido por la copolimerización de suspensión de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno contenidos en un reactor, se ensayó para  
 10 para la determinación del contenido de monómero no reaccionado de la misma manera que en el Ejemplo 1 con circulación del lodo mantenido a 80°C a la velocidad de 2 m<sup>3</sup>/min. con agitación durante intervalos variados a presión reducida a -380 mmHg. -  
 15 Los detalles y resultados se exponen en la Tabla IV.

TABLA IV (Contenido de Monómero, p.p.m. de peso)

	Antes de la operación.	Intervalo de		
		5 minutos	10 minutos	15 minutos
Cloruro de vinilo	5980	780	360	135
Cloruro de vinilideno	4820	1350	540	220

EJEMPLO 4

25 Un lodo de polimerizado (volumen: 100 m<sup>3</sup>) producido por la copolimerización de suspensión de cloruro de vinilo y acetato de vinilo contenidos en un reactor, se ensayó para la  
 30 determinación del contenido de monómero no reaccionado, por -

1 el mismo procedimiento y en las mismas condiciones que en el  
ensayo 5 descrito en el Ejemplo 1 (Tabla I), incluyendo la -  
circulación del lodo a una velocidad de  $5 \text{ m}^3/\text{min.}$  con agita-  
ción a presión reducida de  $-300 \text{ mmHg.}$  Los resultados se expo-  
5 nen en la Tabla V.

TABLA V (Contenido de Monómero, p.p.m. de peso)

10	Antes de la Operación	Intervalo de		
		10 minutos	20 minutos	
	Cloruro de vinilo	4520	315	120
	Acetato de vinilo	1675	630	235

15

- N O T A -  
=====

La presente patente de invención comprende las si-  
guientes reivindicaciones:

20

25

30

1.- Procedimiento para separar monómero sin reaccio-  
nar desde dispersiones acuosas de polimerizado, o de varios -  
monómeros y otros compuestos orgánicos volátiles, contenidos  
en un recipiente, caracterizado porque comprenden hacer circ-  
lar la dispersión acuosa de polimerizado desde el fondo del -  
recipiente hacia la parte superior del recipiente encima de -  
la superficie de la dispersión acuosa de polimerizado por vía  
de un conducto exterior y manteniendo simultaneamente la pre-  
sión dentro del recipiente a un nivel reducido a alrededor de

1 la presión de vapor saturado de agua a la temperatura de la -  
dispersión acuosa de polimerizado.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la circulación de la dispersión acuosa de poli-  
merizado se realiza en la duración, en que la dispersión he-  
cha circular ha subido a un importe igual o mayor que todo el  
volumen de la dispersión de polimerizado.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la circulación de la dispersión acuosa de po-  
limerizado se efectua en paralelo con agitación por utiliza-  
ción de un medio agitador en el recipiente.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la presión mantenida dentro del recipiente es  
equivalente y no excede de 1,6 veces la presión de vapor satura-  
do de agua a la temperatura de la dispersión de polimerizado.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado porque la dispersión acuosa de polimerizado se produ-  
ce por la polimerización de cloruro de vinilo o de una mezcla  
del mismo con uno o varios monómeros copolimerizables en un me-  
dio acuoso.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracte-  
rizado porque la dispersión de polimerizado se mantiene a una  
temperatura desde 50°C a 90°C.

30 7.- Procedimiento para la separación de uno o varios  
monómeros y cualesquiera compuestos orgánicos volátiles desde

1 una dispersión acuosa de polimerizado, producida por la poli-  
merización de cloruro de vinilo o una de sus mezclas con uno  
o varios monómeros copolimerizables en un medio acuoso y conteni-  
dos en un recipiente, caracterizado porque comprende el hacer  
5 circular la dispersión acuosa desde el fondo del recipiente -  
hacia la parte superior del mismo por encima de la superficie  
de la dispersión acuosa por vía de un conducto exterior y man-  
teniendo simultáneamente la dispersión acuosa a una temperatu-  
10 ra desde 60°C a 90°C a presión reducida equivalente y no exce-  
diendo de 1,6 veces, la presión de vapor saturado de agua a -  
aquella temperatura de la dispersión acuosa.

8.- Procedimiento para separar monómero sin reaccio-  
15 nar desde dispersiones acuosas de polimerizado.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
descriptiva.

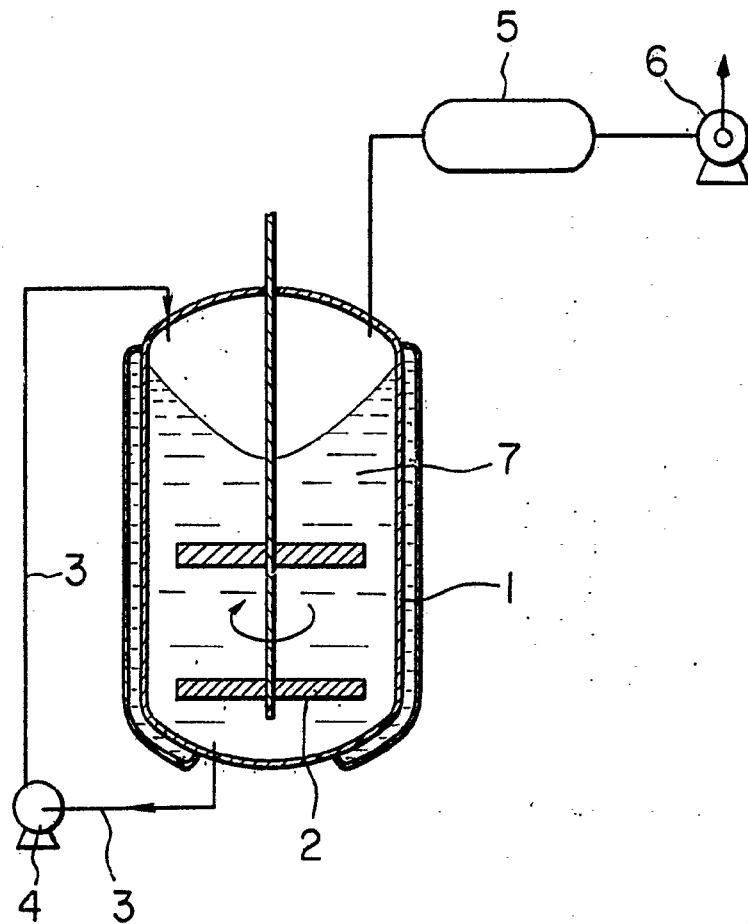
Consta la presente memoria de diecisiete hojas folia-  
das y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20 MADRID - 8 OCT 1975 CARLOS ROEB  
P. R.

Fdo: Pedro Matamorán

25

30



ESCALA VARIABLE  
B  
THE