

17 OCT. 1975

P.- 61.166

DCR-B -

FMX-NBL/AMD

S.74/31

441875

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.² C 08 F

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de SOLVAY & CIE

sociedad anónima belga

establecida en 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DETENER LA POLIMERIZACION DEL
CLORURO DE VINILO EN DISPERSION ACUOSA".

9 DIC. 1976

CONCEDIDA

24-8-75

-1-

La presente invención se refiere a un procedimiento para detener la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

5 La polimerización en dispersión acuosa es la técnica de polimerización utilizada más corrientemente para la fabricación de polímeros de cloruro de vinilo. Dada su exotermicidad, conviene tomar precauciones para controlar eficazmente la reacción. En particular, conviene prever especialmente una buena agitación y una buena refrigeración del medio de polimerización.

10 Cuando se presenta una deficiencia imprevista de uno o de varios de los órganos de regulación en el curso de la polimerización, la reacción se embala, lo cual, como consecuencia del aumento incontrolable de la temperatura del medio de reacción que resulta de ello, provoca en el mejor de los casos una degradación del polímero. En el caso de que no se consiga dominar rápidamente el embalamiento de la polimerización, pueden resultar de ello inconvenientes mucho más graves tales como la explosión del disco de seguridad del autoclave y la pérdida de monómero, o incluso de polímero.

15 Por razones de seguridad y de economía, se revela por tanto indispensable el disponer de medios eficaces para detener rápidamente, si procede, el curso de la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

Con el fin de impedir su prepolimerización, es conocido adicionar al cloruro de vinilo monómero diversos tipos de inhibidores de la polimerización. A este efecto, se ha preconizado ya el empleo de anti-oxidantes
5 tales como por ejemplo los divulgados en la patente belga 632.901 de 28-5-73 a nombre de Rohm und Haas Co., a saber, fenol, hidroquinona, para-terc-butil-catequina, etc.

Sin embargo, los compuestos fenólicos utilizados para inhibir la prepolimerización del cloruro de vinilo monómero en fase homogénea se han revelado insuficientemente activos para detener eficazmente y con rapidez la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa. Además, el empleo de estos compuestos afecta por
10 lo general a la coloración de la resina.
15

La Sociedad solicitante ha encontrado ahora que es posible detener la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa por adición al medio acuoso de un compuesto fenólico particular, y ésto, sin alterar
20 sensiblemente la coloración de los polímeros de cloruro de vinilo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para detener la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa, según el cual se introduce en
25 la dispersión acuosa 8-hidroxiquinoleína.

La Sociedad solicitante ha comprobado que la 8-hidroxiquinoleína constituye un agente de detención particularmente eficaz de la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa, utilizable a todo lo largo del ciclo de polimerización, es decir, tanto para grados de conversión bajos como para grados de conversión elevados.

Debido a esto, la 8-hidroxiquinoleína es adecuada, por ejemplo, para detener la polimerización cuando el contenido del autoclave en cloruro de vinilo monómero es todavía importante y los riesgos de explosión, en caso de embalamiento, son elevados o para terminar la polimerización en condiciones de funcionamiento normales de la instalación cuando se ha alcanzado el grado de conversión deseado.

La cantidad de 8-hidroxiquinoleína que es conveniente introducir en el medio de polimerización acuoso para detener la polimerización no es particularmente crítica. En cierta medida, esta cantidad está ligada a la temperatura de polimerización así como al estado de adelanto de dicha polimerización en el momento de la introducción de la 8-hidroxiquinoleína.

En la práctica, cantidades de 8-hidroxiquinoleína tan pequeñas como 0,01 por ciento en peso con relación al cloruro de vinilo inicialmente utilizado son su-

ficientes ya para bloquear la polimerización en lapsos de tiempo aceptables.

5 No obstante, es evidente que la introducción de cantidades más importantes de 8-hidroxiquinoleína permite detener más rápidamente todavía el curso de la polimerización. Sin embargo, con el fin de evitar contaminar inútilmente tanto el polímero como el autoclave, que convendrá someter a una limpieza previa al ciclo de polimerización siguiente tanto más profunda cuanto más elevada sea
10 la cantidad de 8-hidroxiquinoleína introducida, es aconsejable no sobrepasar contenidos en 8-hidroxiquinoleína del orden de 0,5% en peso. De preferencia, se utiliza de 0,025 a 0,2% en peso de 8-hidroxiquinoleína con relación al cloruro de vinilo inicialmente utilizado.

15 El modo de introducción de la 8-hidroxiquinoleína puede ser cualquiera: aquélla se puede introducir en una sola o en varias veces, en estado sólido o en solución en un disolvente orgánico.

20 Según un modo de realización preferente del procedimiento de la presente invención, se introduce la 8-hidroxiquinoleína en forma de una solución en un disolvente orgánico. En la práctica, pueden ser convenientes todos los disolventes de la 8-hidroxiquinoleína que son menos
25 volátiles que el cloruro de vinilo y que no presentan el riesgo de alterar las propiedades del polímero. Se utili-

zan ventajosamente el diclorometano, el triclorometano, el alcohol metílico o sus mezclas y, de preferencia, el cloroformo.

5 El procedimiento que constituye el objeto de la presente invención se aplica tanto a la polimerización en suspensión acuosa como a la polimerización en emulsión acuosa, y esto, en presencia de los ingredientes usuales de estos tipos de polimerización, a saber, agentes dispersantes o emulsionantes y catalizadores oleo- ó hidrosolubles así como, en su caso, aditivos diversos añadidos en una etapa cualquiera de la polimerización tales como esta-
10 bilizadores, plastificantes, colorantes y agentes reforzadores o que faciliten la utilización.

15 Por polimerización del cloruro de vinilo, se entiende la homopolimerización del cloruro de vinilo así como la copolimerización de una mezcla de monómeros con contenido predominante, con preferencia superior al 80%, en cloruro de vinilo, tales como por ejemplo las mezclas de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, respectivamente con propileno o etileno.
20

El procedimiento de la presente invención se aplica muy particularmente a la detención de la polimerización del cloruro de vinilo en emulsión acuosa que es la más difícil de realizar.

25 Los ejemplos que siguen ilustran la invención

sin limitarla, no obstante.

Dichos ejemplos se refieren a la polimerización del cloruro de vinilo en emulsión acuosa con detención de la agitación en el curso de la polimerización y determinación, en ciertos intervalos de tiempo, de la diferencia de temperatura (ΔT) existente entre la temperatura del autoclave y la de la doble envolvente. Esta determinación permite valorar numéricamente la eficacia de la inhibición de la polimerización.

10 Ejemplo 1 (de referencia)

En un autoclave de una capacidad de 3 litros, equipado con un agitador y una doble envolvente termostatazada, se introducen a la temperatura ambiente 1200 g de agua destilada, 10 g de estearato de sodio y 0,3 g de per sulfato de amonio. Se cierra el autoclave y se barre su interior con nitrógeno para eliminar del mismo el oxígeno antes de introducir 800 g de cloruro de vinilo. Se pone en marcha la agitación y se calienta el medio a 50°C. Este instante, en el cual comienza la polimerización, se considera como el tiempo t_0 de la reacción.

En el tiempo $t_0 + 3$ horas, se para la agitación del autoclave. En este momento, el valor de ΔT es 1,5°C.

La reacción se embala, lo que se traduce por una elevación de la temperatura ΔT . Treinta minutos después de la detención de la agitación, el medio de reacción alcanza su temperatura máxima, que corresponde a un ΔT má

ximo de 20°C. A continuación, ΔT disminuye lentamente, habiendo reaccionado todo el cloruro de vinilo.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo, cuyo modo operatorio general es semejante al del ejemplo 1, se refiere a la introducción de 0,4 g de 8-hidroxiquinoleína en solución al 4% en cloroformo cuando el valor de ΔT ha alcanzado 5°C una vez parada la agitación en el instante $t_0 + 3$ horas.

10 La temperatura del medio de reacción se eleva todavía ligeramente para alcanzar su valor máximo correspondiente a un ΔT máximo de 5,4°C después de 7 minutos.

15 Por consiguiente, la introducción de la 8-hidroxiquinoleína ha limitado el aumento ulterior de la temperatura del medio de reacción a un valor íntimo y ha provocado la parada total de la polimerización al cabo de 7 minutos.

Ejemplo 3

20 Este ejemplo es análogo en todos sus puntos al ejemplo 2, excepto que el agitador se inmoviliza en el instante $t_0 + 1$ hora. La inyección de 8-hidroxiquinoleína se efectúa cuando el valor de ΔT es de 5°C, y el ΔT máximo se alcanza en 2 minutos y no se eleva más que a 5,2°C.

25 En este caso, igualmente, el aumento de la temperatura del medio de reacción se ha limitado acusadamente,

y la reacción se ha detenido por completo en muy poco tiempo.

Ejemplo 4

5 El ejemplo 4 es semejante en todos sus puntos al ejemplo 2, excepto que se utiliza una solución de 8-hidroxiquinoleína al 4% en una mezcla 50:50 de alcohol metílico y cloruro de metileno.

Los resultados son análogos a los de ejemplo 2.

10 Ejemplos 5, 6, 7 (de referencia)

Estos ejemplos, cuyos resultados tienen por objeto ser comparados con los de los ejemplos de acuerdo con la invención, se han realizado siguiendo el modo operatorio del ejemplo 4, pero introduciendo en el mismo disolvente 0,4 g de un compuesto fenólico cuando el valor de ΔT es de 5°C.

Los resultados de estos ejemplos se indican en la table siguiente.

20

| Nº del ejemplo | Compuesto fenólico | ΔT máximo, °C |
|----------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | fenol | 18,1 |
| 6 | p-aminofenol | 12,8 |
| 7 | p-terc-butilcatequina | 9,6 |

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia, el 18 de Octubre de 1.974, bajo el N° 74.35507, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para detener la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa, caracterizado por el hecho de que se introduce en la dispersión acuosa 8-hidroxiquinoleína.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se introduce la 8-hidroxiquinoleína en una cantidad que se eleva

al menos a 0,01% en peso con relación al cloruro de vinilo utilizado.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que se introduce la 8-hidroxiquinoleína en una cantidad que no sobrepasa 0,5% en peso con relación al cloruro de vinilo utilizado.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado por el hecho de que se introduce la 8-hidroxiquinoleína en una cantidad comprendida entre 0,025 y 0,2% en peso con relación al cloruro de vinilo utilizado.

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que se utiliza la 8-hidroxiquinoleína en forma de una solución en un disolvente orgánico.

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico se selecciona entre el diclorometano, el triclorometano, el alcohol metílico y sus mezclas.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la ~~detención de la~~ polimerización del cloruro de vinilo en emulsión acuosa.

8^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-

quiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que el mismo se aplica a la detención de la polimerización del cloruro de vinilo en suspensión acuosa.

5

9ª.- Un procedimiento para detener la polimerización del cloruro de vinilo en dispersión acuosa.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1975

P.A. Alberto de Elizaburu
por 