

442034

3

PATENTE DE INVENCION

0.2.30 917.

Int. Cl.: C08F

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION CON POCAS EMANACIONES  
DE CLORURO DE VINILO DE LOS POLIMEROS DEL CLORURO DE  
VINILO.

*Solicitante:* BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,  
residente en 6700 Ludwigshafen, República  
Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para  
la eliminación, con pocas emanaciones de cloruro de vinilo,  
de los polímeros de cloruro de vinilo, que se han obteni-  
do en dispersión acuosa.

5

El estado técnico de las instalaciones existen-

tes para la producción de los polímeros del cloruro de vinilo es aún insuficiente con respecto a una transformación libre de pérdidas de los monómeros, para esto empleados, a los sólidos de polímero correspondientes. Por lo general, se pierden  
5 entre un 2 y 5 % en peso de la cantidad de monómeros empleada.

En la producción de polímeros del cloruro de vinilo se mantienen, debido a la buena solubilidad del cloruro de vinilo en sus polímeros, ciertas cantidades residuales en el polímero, que en su mayor parte se volatizan en las instalaciones de elaboración y de secado abiertas hacia la atmósfera.  
10 En adición al problema de la impurificación del aire de salida emanado se presenta el insatisfactorio grado de pureza de los polímeros, que aún pueden contener 1000 ppm de cloruro de vinilo. Los objetos de uso obtenidos de los mismos aplicando  
15 las altas temperaturas de conformación necesarias, pueden contener en casos individuales aún ligado hasta algunos cientos de ppm de cloruro de vinilo, de los cuales, en caso dado, ciertas partes, al ponerse en contacto con los materiales envasados, pueden migrar en forma indeseada a estos últimos.

La solución del problema mencionado obliga, por lo tanto, a una eliminación lo más amplia posible del cloruro de vinilo de sus polímeros ya en la etapa de su formación en sistema independizado de la atmósfera del ambiente. Las medidas para ello necesarias se orientan, por lo tanto, hacia  
20 propiedades materiales conocidas, tales como morfológicas, de los polímeros de cloruro de vinilo y las funciones de estado de la solución monómero/polímero. Mientras los polímeros de cloruro de vinilo son prácticamente insolubles en cloruro de vinilo, éstos son capaces de recoger considerables cantidades  
25 de cloruro de vinilo bajo formación de un gel. El comporta-  
30

miento de solubilidad del cloruro de vinilo se asemeja al de los plastificantes conocidos en los polímeros de cloruro de vinilo, donde primariamente una parte se aloja por solvatación de los margenes de polímero para cristalinos y, por otra parte, la proporción plastificante propiamente dicha entre las capas límites amorfas de las zonas paracristalinas.

Durante la polimerización del cloruro de vinilo se efectúa in situ la plastificación de los polímeros que se precipitan del cloruro de vinilo plastificante. Además, a la temperatura de polimerización se ha de contar con procesos térmicos, bajo los cuales el polímero precipitado inicialmente en forma amorfa se desmezcle en una zona amorfa y paracristalina. El volúmen de lugares vacíos que se desarrolla como fase incoherente se enriquece con cloruro de vinilo, que queda rodeado de material polímero más denso. La transformación de polímero que se inicia hacia finales de la reacción del cloruro de vinilo ligado en el gel, conduce a un aumento del volúmen de lugares vacíos, del peso específico y de la temperatura de vitrificación de los polímeros, oponiendo estos últimos, al interrumpirse la reacción por desgasificación y con ello en una ulterior disminución de la concentración de monómeros existentes en el polímero, una resistencia considerable a la difusión de los monómeros residuales aún a retirar. Este impedimiento de la velocidad de difusión iniciada por el aumento de la temperatura de vitrificación resulta tan gravante debido a que las temperaturas de polimerización industrialmente usuales se encuentran por debajo de la temperatura de vitrificación de los polímeros producidos y, por lo tanto, los monómeros residuales quedan cada vez más congelados al desgasificar en el reactor.

Para caracterizar con más detalle la permeabilidad

influenciada por la estructura de polímero sobre los líquidos o los gases se hace referencia a los conocidos trabajos respecto a la sorbción o bien permeabilidad en los polímeros de cloruro de vinilo puros. Estos han demostrado que los polímeros tratados térmicamente son mucho menos permeables que los subenfriados rápidamente a partir de la fusión pura. Así, se puede explicar también la observación, según la cual la velocidad de desorbción del cloruro de vinilo ligado en el polímero resulta mayor contra más virgen o bien contra menos envejecida esté la capa límite pobre en monómeros del polímero.

La eliminación intensa de los residuos de monómero de los sistemas de polímero morfológicamente similares, pero distintos en su composición, tales como las dispersiones de partículas finas a base de ésteres de ácido vinílico y ácido acrílico, butadieno y otros comonómeros se conoce por la publicación alemana DAS 1 248 943 y ya se realiza en escala industrial. Como aquí se trata principalmente de dispersiones de polímero que forman películas a temperatura ambiente, y su obtención se realiza a temperaturas muy por encima de la temperatura de vitrificación de los polímeros, no queda impedida la desorbción que sigue directamente después de su obtención de los monómeros residuales, contrario a los polímeros de cloruro de vinilo antes mencionados.

Un tratamiento ulterior con vapor de agua de los polímeros en masa del cloruro de vinilo producidos en forma anhidro para retirar el cloruro de vinilo residual aún existente en el polímero, se describe en la publicación alemana DOS 2 331 895.

El cometido de la presente invención era hallar un procedimiento que permita una eliminación intensa, con pocas

emanaciones y pérdidas, del cloruro de vinilo de los polímeros del cloruro de vinilo, que se han obtenido en dispersión acuosa.

Este cometido se soluciona mediante el procedimiento de la presente invención. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la eliminación pobre en emanaciones, de cloruro de vinilo de los polímeros del cloruro de vinilo que se han obtenido en dispersión acuosa, caracterizado porque, después de la polimerización, las dispersiones de polímero acuosas se trasladan directamente o en estado mecánicamente deshidratado como material húmedo a instalaciones de desorción conectadas detrás de los reactores de polimerización y hermetizadas con respecto a la atmósfera que los rodea, compuestas esencialmente de uno o de varios recipientes de tiempos de residencia, en caso dado agitados, calentables directa o indirectamente, así como accionados en forma continua o por tandas, que, en caso dado, contienen grupos desarrolladores de corrientes de riego y/o de caída para formar capas de dispersión delgadas, y en las cuales, bajo depresión, presión normal o sobrepresión, y temperaturas de las dispersiones de polímero acuosas o bien del material húmedo obtenido de éstas después de una deshidratación previa mecánica entre 40 y 140°C el cloruro de vinilo que sale del polímero hacia el recinto de vapor y, en caso dado, los comonomeros se evacúan por enjuague de vapor de agua formado o conducido a través, en caso dado recalentado, en forma conocida hacia instalaciones de condensación, donde se efectúa la separación en agua y monómeros.

Los polímeros del cloruro de vinilo son los homopolímeros del cloruro de vinilo así como también los copolíme-

ros del cloruro de vinilo con hasta un 50 % en peso de otros monómeros copolimerizables.

5           Bajo dispersiones de polímero acuosas se han de entender, dentro del margen de esta invención, tanto las dispersiones de polímeros de cloruro de vinilo que sedimentan, como también las que no sedimentan. Las dispersiones que no sedimentan son látices, tal y como se obtienen, por ejemplo, en la polimerización por emulsión usual de cloruro de vinilo. Las dispersiones de polímero que sedimentan se forman en la  
10           polimerización por suspensión usual de cloruro de vinilo o coagulación de látices. Las dispersiones de polímero acuosas se pueden emplear directamente en el procedimiento de la presente invención.

15           En las suspensiones o látices coagulados, es decir, en las suspensiones de polímero acuosas que sedimentan es ventajoso someter éstas previamente a una deshidratación parcial. Esta deshidratación parcial se puede realizar en forma puramente mecánica con ayuda de tamices o centrifugas. En este caso, se emplea el material húmedo obtenido en el procedimiento de la presente invención, encontrándose el contenido  
20           en agua en el material húmedo, por lo general, entre un 10 y 40 % en peso, referido al material húmedo.

25           En las instalaciones de desorción se calientan las dispersiones de polímero acuosas, o bien el material húmedo obtenido por deshidratación previa mecánica mediante calentamiento directo o indirecto a temperaturas entre 40 y 140°C. La presión en los depósitos de tiempo de residencia de la instalación de desorción se ajusta aquí, por lo general, de manera que corresponda a la presión de ebullición de  
30           la dispersión de polímero acuosa a la temperatura de desorb-

5 ción seleccionada. Si se emplea el material húmedo obtenido después de una deshidratación mecánica previa, se trabajará bajo aquellas presiones, de manera que a la temperatura de desorción seleccionada no se condense el vapor de agua conducido a través del material húmedo.

10 Para una eliminación rápida e intensa y, por lo tanto, también económica, del cloruro de vinilo es, además, necesaria una elevación lo más amplia posible de la temperatura en la dispersión de polímero acuosa o bien en el material húmedo hasta o bien por encima de la temperatura de cristalización del polímero de cloruro de vinilo, ya que a esto va ligado un considerable incremento de la velocidad de difusión. Mediante la evacuación simultánea del monómero fuera del recinto de vapor por encima de las dispersiones de polímero acuosas o bien del material húmedo obtenido de éstas después de una deshidratación previa, se desplaza la posición de equilibrio entre desorción/absorción o bien de la solubilidad hacia unos contenidos muy bajos de monómeros residuales en el polímero. Otra condición previa para maximizar la velocidad de desorción controlada por la difusión es la minimización del recorrido de difusión medio o bien la maximación de la superficie de polímero específica de las masas. Esta condición morfológica se cumple en forma excelente en los polímeros del cloruro de vinilo, ya que, en la mayoría de los casos, 20 la polimerización se realiza en forma de una polimerización de precipitación y en el procedimiento de masa, suspensión o emulsión se forman partículas de polímero dentro de un margen de diámetros de 0,05 a 2  $\mu\text{m}$  y con una superficie específica de 0,1 a 30  $\text{m}^2/\text{g}$  de polímero.

30 Para lograr una eliminación del cloruro de vinilo

con la menor pérdida y emanaciones posible, se efectuará ésta en un sistema cerrado con respecto a la atmósfera ambiental. Para minimizar la presión parcial de monómeros sobre las dispersiones de polímero acuosas o bien el material húmedo, se precisa de una dilución desplazadora del cloruro de vinilo que se enriquece en el recinto del vapor. Esta se puede efectuar a presión normal, bajo sobrepresión o depresión. Al trabajar cerca de la presión normal serán mayores las inversiones para los grupos resistentes a la presión. El enjuagado necesario para diluir la atmósfera de vapor se efectúa preferentemente con vapores de fácil condensación, preferentemente con vapor de agua, que adicionalmente permite, como buen portador de calor adecuado, el necesario aumento de la temperatura de los polímeros de cloruro de vinilo mediante condensación parcial. El vapor de agua se puede alimentar, en caso dado, también en forma recalentada aprovechándose la energía cinética que se libera en el proceso de destensión para la mezcla o bien fluidificación de los polímeros.

Una influencia adicional sobre la eliminación del cloruro de vinilo fuera de los polímeros dispersados en fase acuosa, la tiene el transporte de los materiales a través de la fase acuosa hacia el recinto de vapor. En el transporte de los materiales en fase acuosa se debe diferenciar entre un transporte de materiales rápido mediante difusión y convección fuera de las partículas de polímero y un transporte de materiales lento sólo por difusión en los poros y capilares de las partículas de polímero. Mediante una deshidratación parcial de la suspensión y látices coagulantes, es decir, de dispersiones sedimentantes, se logra que los poros y los capilares estén ahora parcialmente llenados con agua. Como la difusión en el medio gaseoso se desarrolla en potencias

de diez más rápido que en líquido, se puede acelerar la eliminación del cloruro de vinilo de los polímeros mediante la deshidratación parcial de las dispersiones de polímero sedimentantes en un factor de aproximadamente 5.

5 Si, como en los látices, es decir, en las dispersiones de polímero acuosas no sedimentantes, no es posible una deshidratación parcial o bien esto va ligado con elevados costes, entonces es ventajoso efectuar la eliminación en capa delgada, por ejemplo, en películas de riego. Una deshidratación parcial de las suspensiones o de los látices coagulantes 10 tiene la ventaja de que la energía térmica introducida con la condensación parcial del vapor de agua no se desperdicia, además, para el aumento de temperatura, no relevante, del agua de suspensión.

15 La mayor parte del vapor de agua sin condensar se emplea para la dilución desplazante de las cantidades de cloruro de vinilo que pasan hacia el recinto de vapor y para el arrastre fuera del recinto de desorción, formando, para el movimiento dirigido de la corriente de vapor, una diferencia de presión correspondiente y manteniendo la concentración 20 del cloruro de vinilo en el recinto de vapor preferentemente en valores inferiores a 500 ppm, preferentemente inferiores a 200 ppm. Trabajando en forma continua se puede tomar aquí como base la concentración del cloruro de vinilo en el recinto de vapor, en el que el polímero abandona el recinto de desorción. 25 Bajo estas condiciones se logra, en los polímeros de suspensión previamente deshidratados con un tiempo de residencia de 5 minutos a 98°C, una disminución de la concentración de cloruro de vinilo de 1500 ppm a 10 ppm. Los vahos que en el paso 30 continuo desde el recinto de vapor por encima del polímero

llegan directamente a un intercambiador térmico refrigerado por agua o que se alimentan a éste a través de un ventilador o bomba, son condensados en éste, con lo que se desarrolla por encima de la fase de agua condensada una atmósfera de cloruro de vinilo enriquecida en forma correspondiente a las condiciones de temperatura/presión. Esta se puede licueficar mediante compresión isotérmica o refrigeración isobárica y ser alimentada sin pérdida alguna a la instalación de recuperación de cloruro de vinilo existente.

En el caso de los polímeros de emulsión y del secado por pulverización forzosamente necesario del latex es, sin embargo, económicamente desventajoso un calentamiento directo del latex mediante condensación parcial, ya que la cantidad de agua condensada se ha de evaporar de nuevo. En estos casos es conveniente introducir la cantidad de calor necesaria para el aumento de temperatura exigido indirectamente mediante contacto con los intercambiadores térmicos. Intercambiadores térmicos adecuados son recipientes de residencia dotados de envolventes calentadores o de haces de tubos que desarrollan películas de riego. Debido a la sensibilidad de los látices de coagular al emplear temperaturas altas, se está obligado a trabajar por debajo, pero, sin embargo, lo más cerca posible de la temperatura de cristalización de los polímeros. Si la dispersión se calienta a temperaturas por encima de la temperatura de cristalización de los polímeros, entonces es conveniente reducir, directamente después de la eliminación del cloruro de vinilo, mediante destensión a vacío y la refrigeración por evaporación con esto unida, la temperatura del polímero de nuevo a por debajo de la temperatura de cristalización. Mediante un tiempo de residencia breve a temperatura al

ta se puede evitar, de esta manera, un dañado del polímero.

5 Como las temperaturas de cristalización esencialmente se encuentran ampliamente por debajo de 100°C a unos 80°C, el desplazamiento del gas de cloruro de vinilo con vapor de agua es posible sin condensación sólo en la zona de depresión. La velocidad de la desorción se aumenta adicionalmente mediante la disminución de la presión hidrostática en el latex. Esto es posible desarrollando películas de corriente de caída o bien de riego, en caso dado con intercambiadores térmicos  
10 de haces de tubos.

Del gran número de mediciones se ha acreditado para el contenido de cloruro de vinilo residual que se presenta, después de un tiempo de almacenamiento infinitamente largo, bajo condiciones de presión y de temperatura constantes, en  
15 el polímero la fórmula siguiente:

$$C_{\infty} = (P_{stat} + P_D - P_W) / \alpha \cdot P_{VC}$$

donde  $C_{\infty}$  significa el porcentaje del contenido final de cloruro de vinilo en el polímero después de un tiempo infinitamente largo,  $P_{stat}$  significa la presión estática media en la  
20 capa de dispersión acuosa, en bar,  $P_D$  significa la presión por encima de la dispersión acuosa en el recinto de vapor (bar),  $P_W$  significa la presión de vapor saturado del agua (bar),  $P_{VC}$  significa la presión de vapor saturado del cloruro de vinilo (bar) y  $\alpha$  significa el coeficiente de absorción para VC en PVC (para látices aprox. 0,06; para las suspensiones  
25 en dependencia de la morfología y de los efectos de tratamiento térmico).

La dependencia temporal de la disociación de la concentración de cloruro de vinilo en sus polímeros, se puede

describir mediante la fórmula siguiente

$$(C - C_{\infty}) / (C_0 - C_{\infty}) = A \cdot e^{-kt}$$

5 donde C significa el porcentaje de contenido residual de cloruro de vinilo después de transcurrido el tiempo t en el polímero, C<sub>0</sub> significa el porcentaje de contenido inicial de cloruro de vinilo con t=0 en el polímero, t significa el tiempo de desorción en minutos, k significa en min<sup>-1</sup> la dependencia de la temperatura de la desorción y A es un factor.

10 La fuerte dependencia de la temperatura del factor de tiempo k se desprende de la tabla a continuación

T (°C)	30	50	70	90
k(min <sup>-1</sup> )	0,005	0,013	0,07	0,5

La desorción transcurre, por lo tanto, a 90°C cien veces más rápida que a 30°C.

15 El aumento está especialmente destacado al sobrepasar la temperatura de cristalización entre 70 y 90°C.

Para lograr un trabajo lo más pobre en pérdidas y con la menor emanación posible, es necesario que los vapores de cloruro de vinilo se obtengan libres de gases inertes, tales como nitrógeno o aire. Solamente de esta manera es posible condensar el cloruro de vinilo ampliamente y en forma libre de pérdidas con medios sencillos. Al estar presentes gases inertes se precisa de un elevado gasto técnico para separar los gases inertes cargados con cloruro de vinilo, tales como refrigeración a temperaturas muy bajas a presiones altas  
20 como refrigeración a temperaturas muy bajas a presiones altas  
25 o una purificación adsorbtiva de los gases inertes extraídos

hacia la atmósfera.

Como por razones de capacidad no es económica una  
desgasificación ulterior intensa y lenta en el reactor de po-  
limerización es adecuado el traslado de las dispersiones de  
5 polímero acuosas a instalaciones de desorción dispuestas a  
continuación y cerradas con respecto a la atmósfera. Para  
desarrollar la ulterior eliminación del cloruro de vinilo po-  
bre en emanaciones y con la menor pérdida posible deberán  
trasladarse las dispersiones de polímero acuosas sin ventila-  
10 ción mediante gas inerte del reactor hacia las instalaciones  
de desorción. Esto se puede efectuar mediante una tubería  
pendular de gas con gasómetro, en caso dado, interconectado  
entre la instalación de desorción y el reactor o mediante  
extracción por bombeado de la suspensión o bien dispersión  
15 que se encuentra en el reactor bajo la propia presión del  
cloruro de vinilo. La atmósfera que queda en el reactor se  
compone, por lo tanto, esencialmente de vapor de agua y de  
cloruro de vinilo, que antes del ventilado del reactor con la  
atmósfera se puede evacuar mediante bombas de vacío y enjuaga  
20 do con vapor de agua ampliamente sin pérdidas hacia la insta-  
lación de condensación para la recuperación del cloruro de vi-  
nilo. Por lo tanto, está el reactor así disponible para los  
múltiples trabajos de limpieza necesarios, que se han de rea-  
lizar principalmente en estado atmosféricamente ventilado.

25 Las dispersiones de polímero acuosas trasladadas a  
los recipientes de tiempo de residencia cerrados y, en caso  
dado, agitados, se pueden desgasificar directamente en estos  
mismos mediante alimentación de calor por contacto o calefac-  
ción por vapor directa y aplicación de depresión conforme a  
30 la temperatura de desorción deseada, en forma continua o por

tandas. Para acelerar la desorción es ventajoso conducir las dispersiones en capa delgada, por ejemplo, por encima de columna de riegos o haces de tubos calentados. Los tiempos de residencia medios, ante todo de los látices sensibles a la temperatura, se encuentra aquí en la zona de pocos segundos hasta 240 minutos a temperaturas de desorción por debajo o cerca de la temperatura de cristalización de los polímeros.

Si en las dispersiones sedimentantes, tales como látices coagulados o suspensiones, se efectúa una deshidratación previa mecánica a través de tamices o centrifugas, entonces se conducirá, a continuación de esto, el material húmedo desde los depósitos cerrados en forma continua a un depósito de tiempo de residencia, cuyo volumen se dimensionará, de manera que el tiempo de residencia medio del material húmedo alimentado en forma continua ascienda como máximo a 20 minutos, preferentemente desde pocos segundos hasta 10 minutos. Las temperaturas aquí aplicadas se encuentran preferentemente por encima de la temperatura de cristalización de los polímeros y sobrepasarán los  $140^{\circ}\text{C}$  sólo en forma inesencial. En los depósitos de tiempo de residencia se introduce vapor esencialmente a presión normal a través de toberas hacia el volumen de material húmedo y esto repartido en forma igualada, se evacúa por la cabeza y la mezcla de vapor que se forma se precipita en condensadores. Debido a la liberación de los poros cerrados con agua, producido por la deshidratación previa, por la vaporización constante con vapor de agua puro y finalmente por el aumento de la temperatura por encima de la temperatura de cristalización, se libera el cloruro de vinilo residual de sus polímeros en forma especialmente rápida. Bajo las condiciones indicadas pierden los polímeros que contienen un contenido inicial de aproximadamente un 1,5 a 3,0 % en peso de cloruro

ro de vinilo, aquéllos con estructura porosa más rápidamente el monómero que los polímeros compactos de peso a granel más alto. Para alcanzar un contenido residual de 10 ppm o menos, son suficientes aquí tiempos de residencia de 3-8 minutos, mientras que los tipos de productos compactos y menos porosos precisan de tiempos de residencia de hasta 15 minutos.

Los polímeros extraídos al final del depósito de tiempo de residencia se trasladan a un recipiente de agitación atmosféricamente abierto, o se llevan directamente al secador. Desde él se efectúa la elaboración ahora pobre en emanaciones y el secado de los polímeros.

#### Ejemplo 1

Una suspensión de 8700 kg de PVC del valor K 60 en 17000 kg de agua, se calienta directamente después de su obtención por polimerización en suspensión y después de separar por bombeo 1300 kg de cloruro de vinilo sin reaccionar en el plazo de 30 minutos de 66°C a 98°C mediante introducción y condensación de 1200 kg de vapor (tomado de la red de 5 bar) en la suspensión agitada. El PVC suspendido, que aún contiene 130 kg o aproximadamente 15000 ppm de cloruro de vinilo disuelto, se somete bajo agitación y continuando la introducción de vapor en una cantidad de aproximadamente 200 kg/hora durante la duración de 15 minutos a un tratamiento en vacío. Del recipiente de agitación resistente a la presión y hermético al gas se extraen los vahos de cloruro de vinilo y vapor de agua por encima de la superficie del líquido de la suspensión con un rendimiento de 550 metros cúbicos de servicio/hora con ayuda de una bomba de anillo de agua y se comprime a 7 bar. La depresión que se forma en el recipiente agitador resistente a la presión corresponde esencialmente a la

presión de vapor de agua de la suspensión a la temperatura correspondiente de la suspensión. Una gran parte del vapor de agua condensa ya en la bomba de anillo de agua, donde la temperatura del agua se mantiene, mediante refrigeración indirecta con agua, a una temperatura de unos 60°C. El caudal de agua en la bomba se mantiene constante a través de una regulación de nivel. El exceso de agua que se forma por condensación se retira a través de una válvula de salida. Este llega a un recipiente de rebose calentado y barométricamente sumergido, del que por evacuación se retiran las partes de monómero aún disueltas en el agua hasta un contenido de menos de 5 ppm. Los vahos comprimidos en el lado de presión de la bomba de anillo de agua se componen principalmente de cloruro de vinilo. Se licuifica en un refrigerador de agua bajo una presión de 7 bar y se recicla para su empleo de nuevo. En igual forma se recicla el cloruro de vinilo retirado del agua de compresión.

El contenido en cloruro de vinilo disuelto en el cloruro de polivinilo en suspensión se determinó por cromatografía de gas en 45 ppm. Mediante el tratamiento ulterior con vapor de agua a 98°C se retiraron, por lo tanto, adicionalmente unos 126 kg de cloruro de vinilo, que se reciclaron esencialmente para su nuevo empleo.

La suspensión de cloruro de polivinilo así tratada se diferenciaba, sin embargo, de la no tratada en forma visible para el ojo por una tonalidad ligeramente amarilla. Esta tonalidad se mantiene también después de centrifugar mecánicamente el agua de suspensión y después de secar el cloruro de polivinilo y se basa evidentemente en modificaciones de la estructura del polímero iniciadas térmicamente. Como también en la elaboración conformadora de estos polvos de polímero seco

a láminas y botellas se mantiene el mencionado teñido amarillo, este modo de trabajo anteriormente descrito repercute desventajosamente sobre la calidad de los productos finales.

5 El polvo de cloruro de polivinilo seco, obtenido después del deshidratado mecánico previo y después del secado de la suspensión de cloruro de polivinilo húmeda de la centrifugación con aire caliente a temperaturas del producto de unos 60°C, contenía aún un contenido residual en cloruro de vinilo de 28 ppm. La cantidad de cloruro de vinilo emanada con el  
10 aire de salida del secador hacia el exterior ascendía, por lo tanto, a 1,48 kg.

### Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

Se procede como en el ejemplo 1, pero sin el tratamiento ulterior con vapor de agua y sin el calentamiento adicional de la suspensión. La suspensión se deshidrata y se seca como en el ejemplo 1. El polvo de cloruro de polivinilo incoloro secado tenía un contenido residual de cloruro de vinilo de 1 350 ppm. La cantidad de cloruro de vinilo emanada hacia el exterior con el aire de salida del proceso asciende,  
15 por lo tanto, a 119 kg.  
20

### Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 1 a una temperatura en el tratamiento ulterior con vapor de agua de 80°C. La suspensión incolora tiene un contenido final en cloruro de vinilo de  
25 2450 ppm, referido al cloruro de polivinilo. Después de la deshidratación previa y secado de la suspensión análogo al ejemplo 1, contiene el polvo de cloruro de polivinilo incoloro secado un contenido final de cloruro de vinilo de 255 ppm. La cantidad de cloruro de vinilo emanada hacia el exterior con

el aire de salida del secador asciende, por lo tanto a 18,8 kg.

Ejemplo 4

5 Se procede como en el ejemplo 2. Después de separar por centrifugación el agua de la suspensión se introduce, sin embargo, el polvo de cloruro de polivinilo húmedo de la centrifugadora con ayuda de un tornillo sinfín en la cabeza de un depósito de acero cilíndrico dispuesto en posición vertical y por el fondo del depósito se extrae asimismo con un tornillo sinfín hacia los dispositivos de secado existentes. El  
10 volumen libre del recipiente aislado térmicamente se dimensiona, de manera que sean posibles tiempos de residencia del material de la suspensión húmedo de la centrifugadora, según el grado de llenado, de hasta 20 minutos. A lo largo de la pared interior del recipiente se han dispuesto chapas perforadas,  
15 desplazadas entre sí, para la introducción de vapor, de manera que toda la sección circular del depósito quede cubierta igualmente con vapor. El ángulo de inclinación de las chapas perforadas es mayor que el ángulo de adhesión del material en suspensión húmedo de la centrifugadora, por lo que se  
20 presenta un flujo de material sólido a través del depósito por fuerza de gravedad. A la salida del vapor de la chapa perforada se conduce el vapor adicionalmente en dirección tangencial con respecto al plano de las chapas y apoya, por lo tanto, el deslizamiento del material en suspensión por fuerza de  
25 gravedad. Las cantidades de vapor se ajustan, de manera que correspondan aproximadamente 100 kg de vapor por tonelada de cloruro de polivinilo. Los vahos que se forman son extraídos con ayuda de una bomba por la cabeza del depósito y se condensan parcialmente, esencialmente a presión normal, en un in-  
30

tercambiador térmico enfriado por agua. Los vahos de cloruro de vinilo no condensados se alimentan a la bomba anular de agua, se comprime a 7 bar y se licuefica por refrigeración ulterior. El vapor de agua, por lo pronto parcialmente condensado, se puede alimentar como en el ejemplo 1 a un tratamiento en vacío.

Con una carga horaria de 2,7 toneladas de material en suspensión húmedo de la centrífuga con un contenido residual en agua de un 25 % en peso y una carga horaria de 200 kg de vapor de agua, que se toma de una red de vapor de 5 bar, se redujo con un tiempo de residencia de 10 minutos a 100°C el contenido residual en cloruro de vinilo, referido al cloruro de polivinilo a 8 ppm. El material húmedo caliente, incoloro, que abandona el depósito de desorción, se alimenta a la instalación de secado existente. Después de su secado análogo al ejemplo 1 se midió en el cloruro de polivinilo un contenido final en cloruro de vinilo de 6 ppm. La cantidad de cloruro de vinilo emanada con el aire de salida del secador hacia el exterior asciende, por lo tanto, por hora, a 4 g ó 17 g para la carga de cloruro de polivinilo en total elaborada. En el cloruro de polivinilo así tratado no se pudieron apreciar características perjudiciales de la calidad.

#### Ejemplo 5

Se procede como en el ejemplo 3 y el material centrifugado previamente deshidratado mecánicamente se trata según el ejemplo 4. Antes de entrar en la instalación secadora se determinó un contenido residual en cloruro de vinilo inferior a 5 ppm (límite de apreciación del método de análisis), referido al cloruro de polivinilo. No se pudieron apreciar diferencias, significantes en la calidad con el polvo de cloruro de polivinilo obtenido según el ejemplo 2.

Ejemplo 6

Un latex obtenido en forma de trabajo continua, con  
teniendo 45 % en peso de cloruro de polivinilo, se libera des  
pués de la polimerización y un rendimiento de cloruro de vini  
lo del 90 % en un depósito destensor de la cantidad principal  
del cloruro de vinilo sin reaccionar. Durante la desgasifica  
ción destensora se enfría el latex en unos 20°C a 30°C. El  
cloruro de polivinilo dispersado contiene después de esto  
sólo 20 000 ppm de cloruro de vinilo.

Para retirar los monómeros residuales se alimentan  
0,5 m<sup>3</sup>/h de latex a una columna de fondos de tamiz accionada  
en contracorriente con vapor de la red de 5 bar. La columna  
de fondos de tamiz con un diámetro de 0,3 m y una altura de  
3 m, contiene 9 fondos de tamiz; trabaja en estado inundado  
y está diseñada de manera que se puedan alcanzar tiempos de  
residencia de hasta 20 minutos. La temperatura del latex se  
ajusta por depresión a un máximo de 70°C. El caudal de vapor  
asciende a unos 50 kg/h. El vapor de agua que contiene cloru  
ro de vinilo aspirado por la cabeza de la columna, se preci  
pita como en el ejemplo 1 en una bomba anular de agua y el  
cloruro de vinilo se licuefica a una presión de 7 bar en un  
condensador. Después de este tratamiento el cloruro de polivi  
nilo dispersado contiene sólo 20 ppm de cloruro de vinilo.  
Después del secado por pulverización del latex se midieron en  
el polvo de cloruro de polivinilo seco sólo 7 ppm de cloruro  
de vinilo.

Ejemplo 7

El latex de cloruro de polivinilo previamente desga  
sificado según el ejemplo 6 a 20 000 ppm, referido al cloruro  
de polivinilo, se conduce a través de un depósito provisto de

agitador, resistente a la presión, calentado indirectamente, con un volumen de 0,6 m<sup>3</sup> y se calienta a 70°C. La salida se efectúa a través de un tubo de rebose, que está barométricamente sumergido en un depósito de latex. El tiempo de residencia medio del latex de 20 minutos se ajusta por el caudal de alimentación. La temperatura del latex se mantiene por depresión a un máximo de 70°C. Los vahos extraídos de la cúpula del recipiente se alimentan como en el ejemplo 1 a una bomba anular de agua y se separa.

El latex de cloruro de polivinilo evacuado después de este tratamiento contiene sólo 3000 ppm de cloruro de vinilo, referido al cloruro de polivinilo. Después de un secado por pulverización asciende el contenido en cloruro de vinilo del polvo de cloruro de polivinilo seco sólo a 15 ppm.

N O T A .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 50 464.1, de fecha de 24 de octubre de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION CON POCAS EMANACIONES DE CLORURO DE VINILO DE LOS POLIMEROS DEL CLORURO DE VINILO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la eliminación pobre en ema-

naciones de cloruro de vinilo fuera de los polímeros del cloruro de vinilo, que se han obtenido en dispersión acuosa, caracterizado porque después de la polimerización las dispersiones de polímero acuosas se trasladan directamente o en estado mecánicamente deshidratado, como material húmedo, a instalaciones de desorción conectadas detrás de los reactores de polimerización y hermetizadas con respecto a la atmósfera que los rodea, compuestos esencialmente de uno o de varios recipientes de tiempos de residencia, en caso dado agitados, calentables directa o indirectamente, así como accionados en forma continua o por tandas, que, en caso dado, contienen grupos desarrolladores de corrientes de riego y/o de caída para formar capas de dispersión delgadas, y en los cuales, bajo depresión, presión normal o sobrepresión, y temperaturas de las dispersiones de polímero acuosas o bien del material húmedo obtenido de éstas después de una deshidratación previa mecánica entre 40 y 140°C el cloruro de vinilo que sale del polímero hacia el recinto de vapor y, en caso dado, los comonomeros se evacúan por enjuague de vapor de agua formado o conducido a través, en caso dado recalentado, en forma conocida hacia instalaciones de condensación, donde se efectúa la separación en agua y monómeros.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el recinto de vapor la concentración en volumen se reduce a menos de 500 ppm, preferentemente a menos de 200 ppm de cloruro de vinilo y la eliminación del cloruro de vinilo ligado hasta en un 3 % en el sólido del polímero se efectúa a valores inferiores a 10 ppm.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque las dispersiones de polímero acuosas no

sedimentadas se mantienen a temperaturas por debajo o cerca de la temperatura de cristalización de los polímeros a la presión de ebullición de la temperatura de desorción seleccionada.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, ca-  
racterizado porque la dispersión de polímeros sedimentada se  
mantiene en estado mecánicamente predeshidratado como material  
húmedo en los recipientes de tiempo de residencia a tempera-  
10 turas de hasta 140°C y presiones hasta cerca de la presión  
normal, conduciendo a través vapor de agua recalentado.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, ca-  
racterizado porque se trabaja bajo exclusión de gases inertes.

6.- Procedimiento para la eliminación con pocas ema-  
naciones de cloruro de vinilo de los polímeros del cloruro de  
15 vinilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presen-  
te Memoria.

Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

BOLESA ADELFO Y HUDET  
Firmados L. García Fernández

