

442671

A1 442671 770416 CO8F 71/320

CONCEDIDA

27 DIC. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de invención a nombre de:  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali-  
dad alemana, domiciliada en D 6230 Frank-  
furt/Main-80 (ALEMANIA); por: "PROCEDI-  
MIENTO PARA LA ELIMINACION DE MONOMEROS  
DESDE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS".

INT. COS CO8F

-----ooo000ooo-----

5

El invento concierne a un procedimiento para la eli-  
minación de monómeros desde dispersiones acuosas de políme-  
ros, pudiendo el polímero ser un homopolímero o un copolíme-  
ro y teniendo en el estado purificado un contenido extraordi-  
nariamente pequeño de monómeros residuales, menor de 10 ppm.

10

Desde hace largo tiempo es sabido eliminar porcio-  
nes volátiles desde dispersiones acuosas de polímeros, hacien-  
do pasar a través de las dispersiones previamente dispuestas  
gases inertes o vapor de agua a temperaturas de aproximadamen-  
te 60 a 70°C, es decir sometiéndolas a una destilación con va-  
por de agua. Indicaciones correspondientes pueden verse de la  
DAS 1.248.943 o en las revistas "Kunststoffe" (1959), volumen  
49, cuaderno 10, página 499 o "Chemical Engineering", Marzo -

(1972), página 96.

En el caso del tratamiento de suspensiones acuosas de poli(cloruro de vinilo) en las condiciones antes mencionadas, durante el subsiguiente secado del polímero se evacúa por la parte superior mediante el aire de secado todavía aproximadamente 2% en peso de cloruro de vinilo, referido a la cantidad de cloruro de vinilo empleada para la polimerización, sobrepasándose considerablemente el límite de desprendimiento, que se encuentra en discusión, de 150 mg de cloruro de vinilo por metro cúbico de aire de escape. A ello se agregan cantidades inadmisibles de cloruro de vinilo en las aguas residuales. Además de ello, el polímero de cloruro de vinilo seco, obtenido como producto final, contiene todavía varios cientos de - ppm. de cloruro de vinilo monómero, que es absorbido en el polímero y no puede ser eliminado desde el polímero con el procedimiento de purificación que antes ha sido descrito. Dado que láminas de poli(cloruro de vinilo), tal como es sabido, encuentran utilización también como material de envasado para alimentos y en tal caso existe el peligro de la emigración del monómero residual contenido en el polímero dentro de los alimentos, se deduce de ello la necesidad de someter a los polímeros secos, que contienen monómeros, a una purificación adicional especial.

Un procedimiento para la purificación de polímeros de cloruro de vinilo secos, producidos de acuerdo con procedimientos clásicos, con respecto al cloruro de vinilo restante incluido en las partículas de polímero, se describe en la DOS

2.331.895. Este procedimiento para la eliminación de cloruro de vinilo y eventualmente de comonómeros, que están presentes en el polímero de cloruro de vinilo, consiste en que se calienta el polímero a una temperatura entre el margen de congelación y 180°C por condensación directa de vapor de agua -  
5 sobre el mismo, se mantiene al polímero a esta temperatura durante un tiempo suficiente para la eliminación de la mayor parte del o de los monómeros presentes en el polímero, y a continuación se enfría el polímero por debajo de su margen de congelación mediante evaporación del vapor de agua condensado sobre el polímero. De acuerdo con una forma de realización preferida de este procedimiento, el polímero es calentado a una temperatura de 80-130°C y es mantenido a esta temperatura durante  
10 aproximadamente 5 minutos hasta 2 horas, especialmente durante 10-60 minutos. Finalmente, es característico para el procedimiento conocido, tal como puede observarse en los ejemplos de realización, el modo de llevar a cabo el proceso de desgasificación en el punto de rocío o condensación del agua.

El procedimiento conocido posee la desventaja de que  
20 el polímero purificado según el mismo contiene todavía una proporción relativamente alta de monómero. De acuerdo con el Ejemplo 1 de la DOS 2.331.895, el contenido de monómero residual en el polímero purificado es de 3 g por kg de polímero o de - 3.000 ppm. Las temperaturas y presiones mantenidas en el procedimiento conocido se corresponden con el correspondiente punto de rocío del agua, de lo que resulta un consumo de vapor alto y antieconómico durante el proceso de purificación.  
25

Diferenciándose del modo de trabajo antes descrito, el presente invento concierne a la eliminación de monómeros - desde dispersiones acuosas de polímeros, en que el producto - purificado tiene un contenido de monómeros residuales menor  
5 de 10 ppm, y este contenido de monómeros residuales es alcanzado esencialmente con mayor rapidez que en el caso de procedimientos conocidos.

El procedimiento de acuerdo con el invento para la eliminación de monómeros desde una dispersión acuosa de un po  
10 límero está caracterizado porque

a) se añade a la dispersión acuosa del polímero una sustancia tensioactiva catiónica, aniónica o no iónica, compatible con los monómeros, en una cantidad de aproximadamente 0,01-1% en peso, referido al contenido de sustancia sólida de  
15 la dispersión acuosa;

b) se calienta la dispersión a una temperatura entre la temperatura de congelación del polímero y 120°C, y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 1 a 4 horas;  
y

20 c) se evacúan de modo continuo los gases que se desprenden en tal caso desde la dispersión acuosa.

De acuerdo con una forma de realización preferida del invento, el contenido de sustancias sólidas polímeras en la dispersión acuosa es de aproximadamente 10-60% en peso, es  
25 pecialmente de 25-40% en peso, conteniendo las sustancias sólidas polímeras, por su parte, por lo menos 80% en peso, preferiblemente por lo menos 95% en peso, de cloruro de vinilo

polimerizado. Bajo la designación de polímeros han de entenderse homopolímeros de poli(cloruro de vinilo) así como los copolímeros del cloruro de vinilo, tales como por ejemplo un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o bien butadieno, acrilato de butilo o metacrilato de metilo. Correspondientemente, la expresión monómeros abarca especialmente cloruro de vinilo, acetato de vinilo, butadieno, acrilato de butilo o metacrilato de metilo.

Para la realización del procedimiento del invento son apropiadas en principio las sustancias tensioactivas que se han acreditado hasta ahora como emulgentes en la polimerización en emulsión, por ejemplo, de cloruro de vinilo. Tales sustancias son, por ejemplo:

a) las sales de metales alcalinos de ácidos grasos, tales como del ácido láurico o mirístico o las sales de metales alcalinos o de aminas de alcohol graso-sulfatos o -sulfonatos, tales como laurilsulfato sódico, laurilsulfato de litio o laurilsulfato de trietanolamina;

b) jabones resínicos tales como abietato de sodio o de potasio;

c) sales amínicas de elevado peso molecular o sales de amonio cuaternario de elevado peso molecular, tales como sales de piridinio o laurilsulfato de piridinio y

d) alcohilarilpoliglicoléteres.

La cantidad de la sustancia tensioactiva incorporada en la dispersión acuosa es preferiblemente de 0,05 a 0,2% en peso, referido al contenido de sustancia sólida de la dis-

persión acuosa.

Además de ello se ha manifestado como ventajoso y suficiente calentar la dispersión acuosa de polímero durante aproximadamente 2-3 horas para la eliminación del monómero a una temperatura entre la temperatura de congelación del polí-  
5 mero y 120°C, preferiblemente a 100°C, pudiendo efectuarse el calentamiento o bien por introducción de vapor de agua en la dispersión o bien por calefacción indirecta con ayuda de man-  
10 nantiales de calor usuales, tales como tubos de calentamiento, envolventes calefactoras y similares, o por combinación de am-  
bos modos de calentamiento. La desgasificación del monómero se realiza en general bajo la presión atmosférica, ya que bajo es-  
ta presión en combinación con el margen propuesto de temperatu-  
15 ras no se alcanza el punto de rocío de la fase acuosa de la dispersión y, por consiguiente, se logra una disminución del consumo de vapor.

En particular, acerca del procedimiento del invento se ha de hacer observar además lo siguiente:

El monómero expulsado desde la dispersión acuosa en un denominado recipiente de desgasificación, tal como cloruro  
20 de vinilo, puede ser recogido en un gasómetro especial, después de ello comprimido y condensado, y finalmente introduci-  
do de nuevo en la polimerización. Para el tratamiento de la dispersión acuosa de polímero purificada con respecto de clo-  
25 ruro de vinilo, esta última dispersión puede ser introducida en una centrífuga de decantación y el polímero puede ser se-  
parado. El secado del polímero húmedo que procede de la cen-

trífuga se lleva a cabo en un secador con aire caliente filtrado hasta quedar libre de polvo.

5 El procedimiento del invento ha de ser designado como técnicamente avanzado ya que, a diferencia de los procedimientos habituales para la eliminación de monómeros a partir de sus polímeros, es más efectivo en lo que se refiere al grado de purificación que puede lograrse y además es menos contaminador del ambiente. Así, los polímeros purificados de acuerdo con el invento contienen únicamente vestigios de monómeros dentro del orden de magnitud de menos de 5 ppm. Además de ello se reduce considerablemente el contenido de cloruro de vinilo restante en las aguas residuales. Finalmente se abren para los polímeros, a causa de su grado de purificación ahora elevado, nuevas posibilidades de utilización, que hasta ahora habían de permanecer cerradas para los polímeros purificados defectuosamente hasta ahora por razón del contenido de monómero relativamente elevado.

10

15

Si bien de acuerdo con el procedimiento de la DOS 2,331.895 es sabido eliminar cloruro de vinilo monómero restante desde polímeros de cloruro de vinilo calentando el polímero con ayuda de vapor de agua a una temperatura entre el margen de congelación y 180°C y expulsando el monómero desde el polímero en el espacio de un período desde 5 minutos hasta 2 horas, el modo de trabajo de acuerdo con el invento, caracterizado especialmente por contenidos esencialmente menores de cloruro de vinilo restante en el polímero, no puede ser designado como semejante. En efecto, durante el desarrollo del proce-

20

25

dimiento del invento se comprobó con sorpresa que mediante  
adición de una sustancia tensioactiva la desgasificación de  
los polímeros o dispersiones de polímero que contienen monó-  
meros se realiza a una temperatura por encima del margen de  
5 congelación de los polímeros y con mantenimiento de tiempos  
de permanencia a esta temperatura durante aproximadamente 2-  
3 horas, la disminución de los contenidos de monómeros no dis-  
corre linealmente o asintóticamente aproximándose a un valor  
límite, sino que con un tiempo de permanencia, por ejemplo  
10 de una hora, crece de modo repentino, y el contenido final de  
monómeros en el polímero, de menos de 5 ppm, se alcanza en el  
espacio de un tiempo relativamente corto.

Este resultado se opone a las previsiones generales,  
que se basan en que con un contenido en disminución de monóme-  
15 ro hay que aceptar tiempos de desgasificación constantemente  
crecientes para la expulsión de una determinada cantidad de  
monómero residual desde el polímero.

El invento es explicado con mayor detalle mediante  
los siguientes ejemplos:

20 EJEMPLO 1 (ejemplo comparativo)

Se introdujeron en un matraz o ampolla de vidrio  
8 kg de una suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) que  
había resultado en la polimerización en suspensión en cloru-  
ro de vinilo, denominada en lo que sigue suspensión de PCV, y  
25 la suspensión fue calentada con simultánea agitación a una  
temperatura de 80°C por introducción de vapor de agua con una

5 temperatura de aproximadamente 110°C, siendo mantenida la temperatura mencionada en primer término a la presión atmosférica durante varias horas. La suspensión de PCV poseía un contenido de sustancia sólida de 30% en peso y el PCV tenía un índice K de 70. En las condiciones antes mencionadas, el cloruro de vinilo monómero todavía contenido en la suspensión de PCV fue separado hasta llegar a un determinado contenido de monómero residual.

10 Para la determinación de la disminución del contenido de monómero en el PCV durante el proceso de desgasificación, se tomó de la carga, tras alcanzarse la temperatura de 80°C, - para lo cual se necesitaron 17 minutos, así como en el período de tiempo subsiguiente, a intervalos de una hora, sendas muestras de la suspensión, estas últimas se filtraron con succión, y a partir del residuo de filtración polímero húmedo se determinó por cromatografía gaseosa el cloruro de vinilo todavía --  
15 contenido en él. El PCV separado por filtración poseía todavía un contenido de agua de 30% en peso.

20 La disminución cronológica del contenido de cloruro de vinilo monómero durante el proceso de purificación está representada en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

| A     | B    | C   | D   | E   | F  | G  | H  |
|-------|------|-----|-----|-----|----|----|----|
| 11000 | 1900 | 960 | 330 | 160 | 70 | 40 | 10 |

En la Tabla 1 significan:

A: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso antes del calentamiento a 80°C de la suspensión de PCV;

5

B: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso inmediatamente después de alcanzarse una temperatura de 80°C de la suspensión de PCV, para lo cual se necesitó un tiempo de calentamiento de 17 minutos; y

C-H: un contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso tras haber transcurrido un tiempo de desgasificación de 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas a 80°C.

10

EJEMPLO 2 (modo de trabajo de acuerdo con el invento)

Se procedió de manera análoga al Ejemplo 1, pero a la suspensión acuosa de poli(cloruro de vinilo) se agregó 0,4% en peso de laurilsulfato de sodio, referido al contenido de sustancia sólida de la suspensión.

15

La disminución cronológica del contenido de cloruro de vinilo monómero durante el proceso de purificación está representada en la siguiente Tabla 2;

TABLA 2

20

| J    | K    | L | M | N | O |
|------|------|---|---|---|---|
| 4100 | 1000 | 2 | 2 | 2 | - |

En la Tabla 2 significan:

J: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso antes del calentamiento a 80°C de la suspensión de PCV;

K: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso inmediatamente después de alcanzarse una temperatura de 80°C de la suspensión de PCV, para lo cual se necesitó un tiempo de calentamiento de 10 minutos; y

5 L-0; contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso tras haber transcurrido un tiempo de desgasificación de 1, 2, 3 y 4 horas.

EJEMPLO 3 (Ejemplo comparativo)

10 Se procedió de modo análogo al Ejemplo 1, pero el calentamiento de la suspensión acuosa de PCV se realizó por calentamiento indirecto con ayuda de una envolvente calefactora.

15 La disminución cronológica del contenido de cloruro de vinilo monómero durante el proceso de purificación está representada en la siguiente Tabla 3:

TABLA 3

| P     | Q    | R   | S   | T  |
|-------|------|-----|-----|----|
| 13000 | 2300 | 580 | 170 | 40 |

En la Tabla 3 significan:

20 P: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso antes del calentamiento a 80°C de la suspensión de PCV;  
Q: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso inmediatamente después de alcanzarse una temperatura de la suspensión de PCV de 80°C, para lo cual se necesitó un tiempo

de calentamiento de 30 minutos;  
R-T: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso  
tras haber transcurrido un tiempo de desgasificación de  
2,4 y 6 horas.

5 EJEMPLO 4 (modo de trabajo de acuerdo con el invento)

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero a la  
suspensión acuosa de PCV se agregó 0,4% en peso de laurilsul-  
fato de sodio, referido al contenido de sustancia sólida de  
la suspensión. Además de ello, el calentamiento de la suspen-  
10 sión se efectuó por calefacción indirecta con ayuda de una en-  
volvente calefactora.

La disminución cronológica del contenido de cloruro  
de vinilo monómero durante el proceso de purificación está  
representada en la siguiente Tabla 4.

15

TABLA 4

| U    | V   | W   | X | Y | Z |
|------|-----|-----|---|---|---|
| 4100 | 920 | 180 | 3 | 2 | 2 |

En la Tabla 4 significan:

- 20 U: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso an-  
tes del calentamiento a 80°C de la suspensión de PCV;  
V: contenido de cloruro de vinilo de PCV en ppm en peso inme-  
diatamente después de alcanzarse una temperatura de la sus-  
pensión de PCV de 80°C, para lo cual se necesitó un tiempo  
de calentamiento de 20 minutos; y

W-Z: contenido de cloruro de vinilo del PCV en ppm en peso  
tras haber transcurrido un tiempo de desgasificación de  
1, 2, 3 y 4 horas.

5 A partir de los Ejemplos 1-4 puede verse que la puri-  
ficación de las suspensiones acuosas de PCV con respecto al  
cloruro de vinilo restante, de acuerdo con el procedimiento  
del invento, se puede llevar a cabo en un tiempo más corto que  
en el caso de utilizarse el modo de procedimiento explicado  
en los ejemplos comparativos. Además de ello, el procedimien-  
10 to del invento garantiza un efecto de purificación que hasta  
ahora no podía ser logrado.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15 1.- Procedimiento para la eliminación de monómeros  
desde dispersiones acuosas de polímeros; caracterizado porque  
a) a la dispersión acuosa del polímero se añade una sustancia  
tensioactiva catiónica, aniónica o no iónica, compatible con  
los monómeros, en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 1%  
20 en peso, referido al contenido de sustancia sólida de la dis-  
persión acuosa; b) se calienta la dispersión a una temperatura  
entre la temperatura de congelación del polímero y 120°C, y  
se la mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 1  
hasta 4 horas; y c) se evacúan de modo continuo los gases que  
25 se desprenden, en tal caso, desde la dispersión acuosa.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, carac-

terizado porque el polímero contiene por lo menos 80% en peso de cloruro de vinilo polimerizado.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el monómero es cloruro de vinilo.

5 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dispersión acuosa tiene un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 10-60% en peso, especialmente de 25-40% en peso.

10 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polímero contiene por lo menos 95% en peso de cloruro de vinilo polimerizado.

15 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero constituye un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo o butadieno, acrilato de butilo o metacrilato de metilo.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sustancia tensioactiva es lauril-sulfato de sodio.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la sustancia tensioactiva es empleada en una cantidad de 0,05 a 0,2% en peso, referido al contenido de sustancia sólida de la dispersión acuosa.

25 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la dispersión es calentada a una temperatura entre la temperatura de congelación del polímero y 100°C.

10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a

9, caracterizado porque la dispersión se mantiene durante aproximadamente 2-3 horas a una temperatura entre la temperatura de congelación del polímero y 120°C.

5 11.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la dispersión acuosa del polímero se calienta por introducción de vapor de agua o por calefacción indirecta.

12.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se trabaja a la presión atmosférica.

10 13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE MONOMEROS DESDE DISPERSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 NOV 1975

