

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

16 MAR. 1977  
PATENTE DE INVENCIÓN

NUMERO	447280	10 A1
FECHA DE PRESENTACION		

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO P 25 21 780.5	16 mayo 1975	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
"Procedimiento para la eliminación de monómeros desde una dispersión acuosa de un polímero".

71 SOLICITANTE (S)
Hoechst Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D 6230 Frankfurt/Main-80 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Alexander Ohorodnik, Dr. Karl Kaiser y Rudolf Wesselmann

73 TITULAR (ES)
el mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE
Carlos Fernández Candelas.

El invento concierne a un procedimiento para la eliminación de monómeros desde dispersiones acuosas de polímeros, pudiendo ser el polímero un homopolímero, un polímero por injerto o un copolímero, y teniendo en el estado purificado un contenido de monómeros residuales extraordinariamente pequeño.

Desde hace largo tiempo es sabido eliminar porciones volátiles desde dispersiones acuosas de polímeros, haciendo pasar a través de las dispersiones previamente dispuestas, a temperaturas de aproximadamente 60-70°C, gases inertes o vapor de agua, es decir sometiénolas a una destilación con vapor de agua. Referencias correspondientes se pueden obtener de la DT-AS 1.248.943 o de las revistas "Kunststoffe" (1959), volumen 49, cuaderno 10, página 499 o "Chemical Engineering" Marzo (1972), página 96.

En el caso de la transformación de suspensiones acuosas de poli(cloruro de vinilo) en las condiciones antes mencionadas se evacúan a la atmósfera por el aire de secado, durante el subsiguiente secado del polímero, todavía aproximadamente 2% en peso de cloruro de vinilo, referido a la cantidad de cloruro de vinilo empleada para la polimerización, siendo superado considerablemente el límite de desprendimiento, que se encuentra en discusión, de 150 mg de cloruro de vinilo por metro cúbico de aire saliente. A esto 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 está absorbido en el polímero y no puede ser

eliminado desde el polímero con el procedimiento de purificación prescrito. Dado que las láminas y hojas de poli(cloruro de vinilo) encuentran utilización, tal como es sabido, también como material para embalaje de alimentos, y en tal caso  
5 existe el peligro de la emigración del monómero residual contenido en el polímero hacia los alimentos, se deduce de ello la necesidad de someter a los polímeros secos, con contenido de monómeros, a una purificación adicional especial.

Un procedimiento para la purificación de polímeros  
10 de cloruro de vinilo secos, preparados según un procedimiento clásico, con respecto al cloruro de vinilo restante ocluido en las partículas de polímero, se describe en la DT-OS 2.331.895. Este procedimiento para la eliminación de cloruro de vinilo y eventualmente de comonómeros, que están presentes en el polímero  
15 de cloruro de vinilo, consiste en que se calienta al polímero a una temperatura entre el margen de congelación y 180°C por condensación directa de vapor de agua sobre éste, porque mantiene al polímero a esta temperatura durante un tiempo suficiente para la eliminación de la mayor parte del o de los monómeros  
20 presentes en el polímero, y a continuación se enfría el polímero por debajo de su margen de congelación por 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 a esta temperatura es  
25 mantenido durante 5 minutos hasta 2 horas, especialmente durante 10-60 minutos. Finalmente, es característica del procedimiento conocido, tal como puede verse en los ejemplos de realización,

la realización del proceso de desgasificación en el punto de rocío del agua.

El procedimiento conocido posee la desventaja de que el polímero purificado según el mismo contiene todavía una proporción de monómeros relativamente alta. Según el Ejemplo 1 de la DT-OS 2.331.895, el contenido de monómero residual en el polímero purificado es de 3 g por cada kg de polímero o 3.000 ppm. Las temperaturas y presiones mantenidas en el procedimiento conocido corresponden al oportuno punto de rocío del agua, con lo que resulta un consumo de vapor antieconómicamente alto durante el proceso de purificación.

Diferenciándose del modo de trabajo antes descrito, el presente invento concierne a la eliminación de monómeros desde dispersiones acuosas de polímeros, teniendo el producto purificado un contenido de monómeros residuales de unos pocos ppm y alcanzándose este contenido de monómeros residuales con una rapidez esencialmente mayor que en el caso de procedimientos conocidos.

Para la eliminación de cloruro de vinilo monómero desde dispersiones acuosas de poli(cloruro de vinilo) son importantes y han de tomarse en cuenta las siguientes propiedades del sistema cloruro de vinilo-agua-poli(cloruro de vinilo):

a) El coeficiente de solubilidad de Bunsen  $\alpha$  de cloruro de vinilo en agua, que a temperaturas entre 0,1°C y 100°C tiene los siguientes valores:

	0,1°C	2	volúmenes de cloruro de vinilo/volumen de agua
	20°C	1	"
	35°C	0,5	"
	60°C	0,1	"
5	100°C	0	"

b) El coeficiente de solubilidad de Bunsen  $\alpha$  de cloruro de vinilo en una dispersión acuosa de PCV. Este último, con un contenido de sustancia sólida en la dispersión de 33% en peso, es

	a	6°C	5	volúmenes de cloruro de vinilo/volumen de agua
10		18°C	3	"
		26°C	2	"
		54°C	1	"
		74°C	0,6	"

c) La solubilidad de cloruro de vinilo en poli(cloruro de vinilo).  
15 Por ejemplo, en un poli(cloruro de vinilo) con un tamaño medio de partículas entre 60 y 120  $\mu$  y un índice K de 70 se disuelven, en función de la temperatura, las siguientes cantidades de cloruro de vinilo:

	a	0°C	100 g de cloruro de vinilo/1 kg de poli(cloruro de vinilo)
20		24°C	50 g "
		40°C	24 g "
		60°C	10 g "
		100°C	4 g "

d) El coeficiente de reparto de cloruro de vinilo entre agua y  
25 PCV, que es de aproximadamente 1:15.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que con un intercambio muy efectivo de sustancias entre las fases indivi-

5           duales de las mezclas a) - c) se establecen los equilibrios entre fases en el margen de temperaturas entre 90 y 110°C en el intervalo de tiempo de 10 a 100 segundos. Por otro lado, es sabido que en el margen de temperaturas situadas alrededor de 100°C se produce un menoscabo de la calidad como producto del PCV. Tal como se ha encontrado además, se puede impedir no obstante una disminución de la calidad del producto si la influencia de la temperatura sobre el PCV se limita cronológicamente a unos pocos minutos. Finalmente, no obstante, las condiciones previas para  
10           obtener una satisfactoria eliminación de monómeros desde dispersiones acuosas de PCV en el margen de temperaturas entre 90 y 110°C se presentan solamente si, mediante un efectivo intercambio de sustancias, se hace posible un completo ajuste de los equilibrios entre fases y por otro lado existe una fase gaseosa  
15           apropiada con el fin de evacuar los monómeros.

          El procedimiento de acuerdo con el invento para la eliminación de monómeros desde una dispersión acuosa de un polímero, que contiene por lo menos 50% en peso de cloruro de vinilo polimerizado, está caracterizado porque la dispersión se introduce  
20           en la parte superior de una columna equipada con placas perforadas, y se la trata en contracorriente con vapor de agua caliente a aproximadamente 100-150°C bajo una presión de aproximadamente 600-1.200 Torr durante aproximadamente 10 segundos hasta 20 minutos, después de lo cual se retira la dispersión de polímero  
25           por la parte inferior de la columna, mientras que la mezcla de vapores que sale por la parte superior de la columna es condensada escalonadamente para la obtención de una fase acuosa así como también de los monómeros.

De acuerdo con una forma preferida de realización del invento, el contenido de sustancias sólidas polímeras en la dispersión acuosa es de aproximadamente 10-60% en peso, especialmente 25-40% en peso, conteniendo las sustancias sólidas polímeras a su vez, de modo preferente, por lo menos 05% en peso de cloruro de vinilo polimerizado. Con 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. Además de ello, la dispersión de polímero contiene preferiblemente alrededor de 0,2 a 5% en peso de cloruro de vinilo.

Además, se ha manifestado como ventajoso calentar previamente la dispersión de polímero, antes de la entrada en la columna, a una temperatura de aproximadamente 60 a 90°C. En el contacto con el vapor de agua que asciende por la columna, caliente, preferiblemente a 100-110°C, se establece en la parte superior de la columna una temperatura de 90-100°C. La presión en la columna es preferiblemente de 700 a 1.100 Torr. La cantidad de vapor de agua a retirar por la parte superior de la columna es relativamente pequeña, y es de 1 a 5% en peso de agua, referido a la cantidad de dispersión alimentada. En general el tiempo de permanencia de la dispersión de polímero en la columna es de 0,3 a 10 minutos.

Finalmente, una característica preferible del invento consiste en que en la condensación escalonada de la mezcla de vapores que se retira por la parte superior de la columna, la fase acuosa resultante es reunida con la dispersión de polímero

antes de la desgasificación de monómeros.

La dispersión de homopolímero, de polímero por injerto o de copolímero de cloruro de vinilo que ha de ser tratada según el invento puede ser preparada según procedimientos tal como se describen, por ejemplo, por H. Kainer en el libro "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", Springer-Verlag, Berlín/Heidelberg/Nueva York, 1965, páginas 12-59.

Una forma de realización ilustrativa del procedimiento según el invento se explica seguidamente con mayor detalle en unión con los dibujos, no estando limitado el procedimiento a esta forma de realización.

A través de la conducción 1, con el fin de calentar la columna de separación con agotamiento 2, se introduce primero vapor de agua durante un tiempo suficiente para que se forme producto condensado en el intercambiador de calor 3. La columna de separación con agotamiento 2 consta de una columna colocada verticalmente, en la cual están dispuestas horizontalmente a determinadas distancias unas placas perforadas 4. Las placas perforadas 4 se diferencian de los elementos de inserción o montaje de columnas de platos perforados habituales, tal como se describen, por ejemplo, por E. Kirschbaum en el libro "Destillier- und Rektifiziertchnik", Springer-Verlag Berlín-Göttingen-Heidelberg (1950), página 97, por el hecho de que no poseen ningún sistema de alimentación y descarga de líquido dispuesto especialmente. El diámetro de los orificios de paso para gas o líquido 5 en las placas perforadas se encuentra entre 1 y 10 mm y la superficie global de los orificios de paso constituye un

5-50% de la superficie de sección transversal de la columna. Después de haber calentado la columna de separación con agotamiento 2, a partir del recipiente de reserva 6, a través de la conducción 7, se introduce por la parte superior de la columna de separación 2 una cantidad de la dispersión de polímero con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 20-500  $\mu$  que ha sido previamente calentada en el intercambiador de calor 8 y dosificada en el dispositivo dosificador 9. La introducción de vapor a través de la conducción 1 se regula ahora de manera tal que la temperatura en la parte superior de la columna de separación con agotamiento 2 sea de 90°-100°C y que la cantidad de vapor sea suficiente para la expulsión del monómero desde la dispersión de polímero. La dispersión de polímero exenta de monómero es retirada por la parte inferior de la columna de separación con agotamiento 2 a través de la conducción 10, cediendo su contenido de calor en el intercambiador de calor 8 con el fin de calentar previamente a la dispersión de polímero de nueva aportación. El tiempo de permanencia de la dispersión de polímero en la columna de separación con agotamiento 2 es determinada en lo esencial por el número de las placas perforadas, que es de aproximadamente de 5 hasta 50, así como por la constitución y calidad de las partículas de sustancia sólida de la dispersión. El vapor introducido en la columna, además de para efectuar el calentamiento parcial de la dispersión hasta la temperatura necesaria, sirve principalmente para separar hasta agotamiento y evacuar el monómero desde la dispersión. La mezcla de vapores a base de vapor de agua y de monómeros, que sale por la

parte superior de la columna de separación con agotamiento 2 y a través de la conducción 11, es enfriada en el intercambiador de calor 3 a una temperatura de 5 a 20°C, de manera que sólo se condensa el vapor de agua. El producto condensado, que de modo correspondiente a la solubilidad del monómero en el agua contiene disuelto algo de monómero, puede ser retirado a través de la conducción 13 y reunido con la dispersión de polímero del recipiente de reserva 6. El monómero gaseoso no condensado en el intercambiador de calor 3 es introducido a través de la conducción 11 en el recipiente 12 así como a través de la conducción 14 en el intercambiador de calor 15, y es condensado totalmente por enfriamiento a una temperatura de -15°C. El monómero licuado es recogido en el recipiente 16, desde donde puede ser llevado a una utilización ulterior en forma gaseosa o líquida, a través de las conducciones 17 ó 18.

El procedimiento del invento ha de ser considerado como técnicamente avanzado, ya que, a diferencia de los procedimientos habituales para la eliminación de monómeros desde sus polímeros, es más efectivo en lo que se refiere al grado de purificación que puede lograrse y además de ello es menos contaminador del ambiente y menos susceptible de perturbaciones. Así, los polímeros purificados según el invento contienen únicamente vestigios de monómeros, dentro del orden de magnitud de aproximadamente 10 ppm, de manera que para el polímero, a causa de su grado de pureza, ahora elevado, se abren nuevas posibilidades de utilización, que quedaban excluidas, a causa del contenido relativamente elevado de monómero, para los polímeros hasta

ahora defectuosamente purificados. La satisfactoria realización del procedimiento según el invento en una columna de separación equipada con elementos de inserción o montaje similares a platos perforados ha de ser designada como sorprendente ya que no apareció ni un ensuciamiento que era de esperar ni una formación de costras en los orificios de paso de las placas perforadas. El procedimiento del invento es apropiado de modo general para la eliminación de monómeros desde las dispersiones acuosas de polímeros, en las cuales las partículas de los polímeros son más pesadas que el agua.

#### Ejemplo 1

De acuerdo con el esquema de flujo representado en los dibujos, se purificó una dispersión de poli(cloruro de vinilo) con respecto a cloruro de vinilo existente en la dispersión. La dispersión contenía 6.000 ppm de cloruro de vinilo y poseía un contenido de sustancia sólida de 35% en peso, teniendo el poli(cloruro de vinilo) un índice K de 70, un tamaño medio de partículas de 65  $\mu$  así como una absorción de plastificante de 27,7%. La columna de separación con agotamiento 2 empleada para purificar la dispersión tenía un diámetro interior de 100 mm y estaba equipada con 20 placas perforadas. Las placas perforadas estaban dispuestas en la columna a distancias de 150 mm y poseían 250 orificios de paso con un diámetro de 2,5 mm.

A través de la conducción 1 se introdujo en la columna de separación con agotamiento 2 vapor de agua con una temperatura de 180°C, hasta que se formó agua condensada en el intercambiador de calor 3. Con aportación adicional de vapor se añadió

entonces por la parte superior de la columna de separación con agotamiento 2 la dispersión acuosa de polímero con una velocidad de paso de 48 litros/hora, correspondientemente a un tiempo medio de permanencia de la dispersión de 1 minuto. La introducción de vapor en la columna se reguló de manera tal que en el intercambiador de calor 3 resultó aproximadamente 3% en peso de producto condensado, referido a la cantidad de dispersión alimentada por hora, estableciéndose en la parte superior de la columna en la fase gaseosa una temperatura de 95-100°C y en la parte inferior de la columna una temperatura de 102-105°C. La diferencia de presiones en la columna fue de 50-80 Torr. En el recipiente 12 se recogieron por hora 1,5 litros de agua que contenía cloruro de vinilo y a continuación se reunieron con la dispersión de polímero a purificar. La dispersión retirada por la parte inferior de la columna de separación con agotamiento 2 contenía en la fase acuosa menos de 1 ppm, y en el poli(cloruro de vinilo) menos de 10 ppm, de cloruro de vinilo. El contenido residual de cloruro de vinilo en la dispersión de polímero fue determinado por cromatografía de gases. En el intercambiador de calor 5 se condensaron a una temperatura de -30°C 125 g de cloruro de vinilo por hora.

#### Ejemplo 2

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, siendo purificada una dispersión de polímero que contenía un poli(cloruro de vinilo) duro con un índice K de 62. Las partículas de polímero poseían un tamaño medio de partículas de 120  $\mu$  así como una absorción de plastificante de 13,5%. La dispersión contenía 5.200 ppm de

cloruro de vinilo. La velocidad de paso de la dispersión en la columna fue de 48 litros/hora, correspondiente a un tiempo medio de permanencia de la dispersión de 2 minutos. La aportación de vapor en la columna se reguló de manera tal que en el intercambiador de calor 3 se formó aproximadamente 5% en peso de condensado, referido a la cantidad de dispersión alimentada por hora. La dispersión purificada contenía todavía 10 ppm de cloruro de vinilo en la sustancia sólida y menos de 1 ppm de cloruro de vinilo en el agua.

10

-- N O T A --

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

15

1. Procedimiento para la eliminación de monómeros desde una dispersión acuosa de un polímero que contiene por lo menos 50% en peso de cloruro de vinilo polimerizado, caracterizado porque se introduce la dispersión en la parte superior de una columna equipada con placas perforadas y se la trata en contracorriente con vapor de agua caliente a aproximadamente 100 hasta 150°C bajo una presión de aproximadamente 600 a 1,200 Torr durante aproximadamente 10 segundos hasta 20 minutos, después de lo cual se retira la dispersión de polímero por la parte inferior de la columna, mientras que la mezcla de vapores que sale por la parte superior de la columna es condensada escalonadamente para la obtención de una fase acuosa así como de los monómeros.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque

la dispersión acuosa tiene un contenido de sustancia sólida de aproximadamente 10 a 60% en peso, especialmente de 25 a 40% en peso.

- 5 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el polímero contiene por lo menos 85% en peso de cloruro de vinilo polimerizado.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero constituye un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.
- 10 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene aproximadamente 0,2 a 5% en peso de cloruro de vinilo.
- 15 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la dispersión de polímero es calentada previamente a una temperatura de aproximadamente 60 hasta 90°C, antes de la entrada en la columna.
- 20 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la dispersión es tratada en contracorriente con vapor de agua caliente a 100-110°C bajo una presión de 700-1.100 Torr.
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la temperatura en la parte superior de la columna es de 90-100°C.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque abandona la columna en forma de vapor 1-5% en peso de agua, referido a la cantidad de dispersión alimentada.

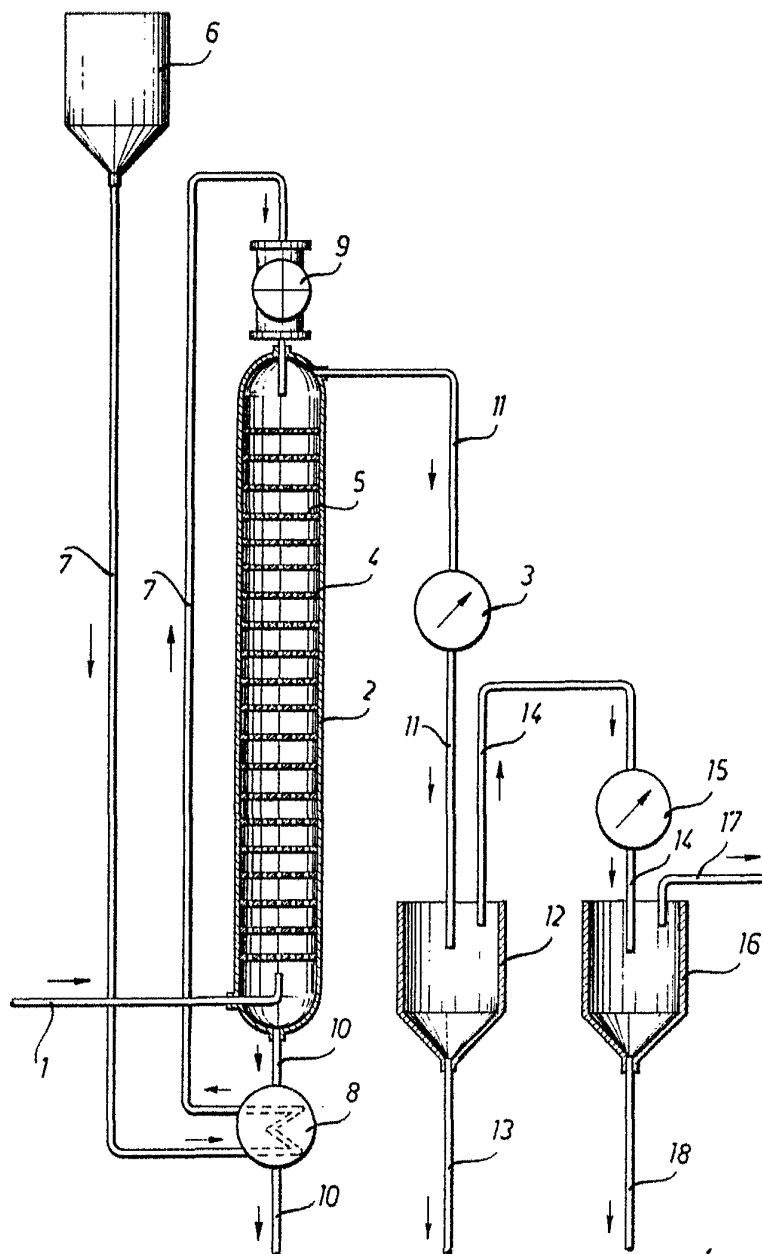
5 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la dispersión de polímero en la columna es de 0,3 hasta 10 minutos.

10 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la fase acuosa que se forma en la condensación escalonada de la mezcla de vapores es reunida con la dispersión de polímero.

12. PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE MONOMEROS DESDE UNA DISPERSION ACUOSA DE UN POLIMERO.

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

Madrid, 23 ABR 1970  
CARLOS FERNANDEZ CADELAN  
\* P



Escala variable

Madrid, 23 Abril 1976

ENCLOSURE  
M.P.

*[Handwritten signature]*