

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



5011304

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	29.9.76	

P.- 63.236

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 43 657.1	30.9.75	Rep.Fed.A1.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co 8 F	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS"

71 SOLICITANTE (S)
WACKER-CHEMIE GMBH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Prinzregentenstr. 22, 8 Munich 22, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Peter Pietschmann y Dr. Peter Ludwig

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

Por lo general, los procesos de polimerización heterogénea llevados a cabo de un modo discontinuo, terminan con un volumen de gases residuales que están bajo presión, que está compuesto por los gases de reacción que no han reaccionado. Este volumen de gases residuales está formado por la contracción de volumen de la masa de reacción disuelta, que puede observarse en los procesos de polimerización, o es necesario por razones de seguridad del reactor, por ejemplo en el caso de procesos de polimerización que transcurren con volúmenes cambiantes. Este comportamiento volumétrico es observable, por ejemplo, en el caso de copolimerizaciones de componentes líquidos y gaseosos en las condiciones de reacción, en las que el componente gaseoso se repona o suministra posteriormente a medida que se consume. En el primer caso, a veces se evita la formación del colchón de gas por compresión posterior de líquido, pero tal medida no es posible en el segundo caso, puesto que aquí, junto a la polimerización que transcurre temporalmente con contracción de volumen, hay que incluir también fases de la expansión de volumen.

El gas residual que se encuentra aún bajo presión sobre el líquido de reacción, después del término de la polimerización, se pierde en la disminución de la presión del reactor, o tiene que ser conducido a un aprovechamiento conveniente a través de una instalación de recuperación.

Misión de la invención fue encontrar un procedimiento de polimerización que en la polimerización ofrezca una seguridad suficiente del reactor mediante un colchón de gas, pero en el que por otra parte el gas residual no se pierda ni tenga que ser condensado de nuevo a través de instalaciones de recuperación, sino que se obtenga en estado comprimido al término de la polimerización, para la carga siguiente.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de copolímeros en presencia de formadores de radicales, en un medio

auxiliar líquido, consistente en al menos un monómero copolimerizable líquido en las condiciones de la polimerización y un monómero copolimerizable gaseoso en las condiciones de la polimerización, caracterizado porque el componente gaseoso está a disposición en un recipiente  
5 de presión igualador conectado con el autoclave, y cuyo componente gaseoso, al término de la polimerización, por cierre del paso entre el recipiente de presión igualador y el autoclave, se retiene para una nueva utilización.

El procedimiento es especialmente ventajoso si el volumen de reacción durante la polimerización se regula de modo tal que al término  
10 de la polimerización el nivel del líquido haya desalojado todo el colchón de gas fuera del reactor, y pase a quedar a la altura de la válvula de cierre del paso entre el autoclave y el recipiente de presión igualador.

Por el procedimiento es posible por primera vez, en el caso de polimerizaciones heterogéneas llevadas a cabo de un modo discontinuo, conducir bajo presión el gas restante que queda, sin ninguna otra medida de recuperación, a la siguiente carga de polimerización. Además este procedimiento es universalmente utilizable, por ejemplo también  
20 en el caso de polimerizaciones que transcurren bajo condiciones cambiantes de volumen.

El procedimiento es utilizable de modo especialmente ventajoso en el caso de la polimerización o de la copolimerización de hidrocarburos insaturados, en las que al menos un componente monómero se presenta en forma gaseosa en las condiciones de polimerización. Ejemplos  
25 de estos componentes gaseosos son etileno y propileno, en cantidades de 5-50% en peso de la masa total de polímero.

Como monómeros líquidos copolimerizables con estos monómeros gaseosos en las condiciones de polimerización, entran en consideración, por ejemplo, ésteres vinílicos del ácido fórmico o de ácidos grasos  
30

POOR  
QUALITY

con 1-12 átomos de carbono en el radical alcohilo, tales como por ejemplo acetato de vinilo, ácidos carboxílicos con insaturación olefínica con 1-12 átomos de carbono, tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, y fumárico; ésteres de estos ácidos con alcoholes alifáticos de cadena recta o cíclicos, como por ejemplo acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, así como semiésteres o diésteres de los ácidos maleico o fumárico con alcoholes alifáticos con 1-12 átomos de carbono; amidas de estos ácidos, como por ejemplo acrilamida, N-metilolacrilamida; nitrilos de tales ácidos, como nitrilo acrílico o nitrilo metacrílico; además halogenuros de vinilo, como por ejemplo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, o por ejemplo vinil-etil-cetona, ácido vinilsulfónico, acrilatos de hidroxialcohilo, y ésteres acrílicos y compuestos vinílicos bifuncionales, así como mezclas de estos monómeros. Preferentemente se utilizan cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

La polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, en dispersión acuosa en un autoclave de presión. El autoclave de presión está unido a un recipiente igualador, asimismo resistente a la presión, mediante una tubería de conexión que contiene una válvula de cierre de paso. La fase acuosa dispersante puede contener las sustancias auxiliares de emulsión o dispersión conocidas, como por ejemplo emulsionantes iónicos o no iónicos y coloides protectores, como están descritos detalladamente, por ejemplo, también en Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", tomo XIV/1, "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, en las páginas 192 a 208 y 411 a 420.

Como catalizadores de polimerización formadores de radicales, solubles en agua, entran en consideración sobre todo persulfatos, tales como los persulfatos de potasio, sodio y amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de butilo terciario; compuestos azoicos, tales como

azoisobutironitrilo, así como perboratos, y los sistemas habituales de catalizadores redox, como por ejemplo persulfato potásico/hidrógeno/sol de paladio/sulfato de hierro y amonio, o persulfato amónico/formaldehído/sulfoxilato sódico. Además pueden ser añadidos reguladores y sistemas tampón habituales.

El procedimiento es adecuado también para la polimerización de monómeros emulsionados en medios orgánicos, en presencia de formadores de radicales solubles en ellos, y de sustancias auxiliares de dispersión adecuadas, como se describe en la DOS 2 140 727, páginas 6, 7 y 8.

La polimerización se lleva a cabo por lo general a temperaturas entre 20 y 85°C. La presión se ajusta a la cantidad del componente gaseoso, en lo que sigue, por ejemplo, etileno, que debe ser incorporado en la polimerización. En la preparación de copolímeros con bajo contenido de etileno bastan 10 bares; si por el contrario se quieren establecer contenidos de etileno elevados, puede ser necesario trabajar a presiones de 50 bares o superiores. Por lo general se trabaja manteniendo constante la presión de etileno, de modo que en el curso de la polimerización se repona constantemente etileno a medida que se polimeriza. El etileno se disuelve en los comonómeros contenidos en la dispersión. También éstos pueden ser añadidos de un modo semicontinuo en el curso de la polimerización.

El calor liberado por la reacción se elimina mediante las posibilidades conocidas de intercambio de calor, de modo que en cada momento de la reacción se ajusta la temperatura de reacción deseada.

En este caso es característico para el llenado del aparato de reacción que siempre haya una cierta proporción del volumen sobre la fase acuosa, como espacio puramente gaseoso, al que corresponden varias misiones, tales como por ejemplo, los cambios de las proporciones de mezcla de los monómeros gaseoso y líquido por absorción o des

prendimiento del comonomero gaseoso, o la igualación de las variaciones de volumen que resultan por reacción y/o por adición de participantes en la reacción, y -lo que gana en importancia a presiones elevadas- el mantenimiento de la seguridad del espacio de reacción en el caso de cambio de las condiciones de reacción. Estos pueden producirse intencionadamente o no intencionadamente.

El procedimiento según la invención se ilustra por la figura esquemática:

En el recipiente de polimerización 1 se encuentra la dispersión acuosa 2. El comonomero gaseoso, por ejemplo etileno, es alimentado a través de la conducción 3. Por encima del recipiente de polimerización está dispuesto el amortiguador de gas 4. Este está continuamente en comunicación con el autoclave 1 durante toda la polimerización, a través de la conducción para gas 5.

Así el amortiguador 4, dispuesto externamente, cumple todas las misiones antes mencionadas de un espacio gaseoso sobre los participantes líquidos en la reacción.

Por el procedimiento según la invención es posible separar los comonomeros gaseosos no reaccionados al término de una polimerización, que se encuentran aún bajo presión, de los productos terminados presentes en forma líquida, por el cierre de la llave de paso 6 en la conducción de conexión 5, de forma que se mantenga la presión, y que toda la cantidad no reaccionada del comonomero incluido pueda ser utilizada en la reacción subsiguiente o pueda ser conducida a una utilización en otro lugar.

Todas las sustancias utilizadas para la polimerización son dosificadas de modo que al final de la polimerización, la superficie de separación entre el líquido y el gas llegue a estar en la proximidad del dispositivo de cierre del paso del recipiente de presión al autoclave.

Las ventajas del recipiente de presión externo susceptible de

ser cerrado , resultan evidentes:

- máximo rendimiento volumétrico del autoclave
- terminación económicamente conveniente de la copolimerización heterogénea, sin abandono del comonomero gaseoso no reaccionado
- 5 - seguridad de la reacción, sin la merma de rendimiento que se produce hasta ahora ni la pérdida posterior de comonomeros
- recogida del comonomero no reaccionado y reutilización sin peligro, en lugar de evacuación libre a la atmósfera.

#### Ejemplos

##### 10 A. Aparato sin amortiguador externo de gas

En un recipiente de presión de acero inoxidable provisto de agitador y de una envolvente de refrigeración y/u otros dispositivos de refrigeración, y que tiene un contenido útil de  $6 \text{ m}^3$  para una presión nominal de 64 bares, se lleva a cabo una copolimerización en emulsión.

- 15 Para ello el autoclave se carga con 2440 litros de una solución acuosa de emulsionantes y coloides protectores, y una pequeña cantidad de un agente reductor, así como con 490 litros de acetato de vinilo, se hace el vacío y el vacío se suprime con etileno. Mientras que se ajusta una temperatura interna de  $45^\circ\text{C}$  con ayuda del circuito de calefacción-refrigeración, con el agitador en marcha, se introduce a presión
- 20 simultáneamente etileno hasta una presión de 40 bares. Fuera del reactor se prepara una solución acuosa al 3 por ciento de persulfato potásico, y para iniciar la reacción se bombean 15 litros de ella en la emulsión. Simultáneamente con ello se empieza a añadir regularmente
- 25 1875 kg de acetato de vinilo en un intervalo de 6 horas, y a reponer constantemente el etileno consumido por la polimerización. La reacción se mantiene en curso por adiciones posteriores de solución de persulfato, manteniéndose la temperatura a  $45^\circ\text{C}$  mediante agua de refrigeración. Después del término de la reacción, la dispersión de polímero
- 30 formada se hace pasar a un recipiente mayor con dispositivo de agita-

ción, y en tal caso el etileno, aún existente en el espacio gaseoso, así como el contenido en la solución, se evacúa a la atmósfera a través de una chimenea.

5 Después de hacer el vacío a continuación, se obtienen 5440 kg de una dispersión estable, que contiene aproximadamente 50% de un copolímero que consta de 18% en peso de etileno y 82% de acetato de vinilo. De la cantidad utilizada de 585 kg de etileno, 500 kg se han copolimerizado, y 85 kg se han perdido.

10 Si la cantidad total de solución y de acetato de vinilo dispuesta previamente se eleva en un 2%, en la fase final de la polimerización aparecen aumentos de presión, que obligan a una evacuación indeseada de etileno y de dispersión arrastrada con él.

#### B. Aparato con amortiguador externo de gas

15 El aparato del ejemplo A se complementa con un recipiente de presión de acero inoxidable (amortiguador externo de gas), que posee un contenido útil de  $0,75 \text{ m}^3$  (presión nominal 64 bares) y que está en comunicación con el autoclave a través de una conducción tubular susceptible de ser cerrada.

20 Se procede como en el ejemplo A, pero la cantidad total de disolución y de acetato de vinilo previamente dispuesta se aumenta en 9%.

25 La reacción transcurre sin dificultades como en el ejemplo A. Antes de la evacuación de la dispersión, se interrumpe el paso al recipiente de presión de  $0,75 \text{ m}^3$ . Se obtienen 5925 kg de una dispersión comparable a la del ejemplo A. De la cantidad utilizada de 630 kg de etileno, 545 kg se han copolimerizado, 35 kg se han perdido y 50 kg han permanecido en el recipiente amortiguador. Este etileno se utiliza de nuevo para la carga siguiente, por apertura de la válvula de cierre del paso delante del depósito previo de etileno.

30

## - REIVINDICACIONES -

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

1º.- Procedimiento para la preparación de copolímeros en presencia de formadores de radicales, en un medio auxiliar líquido, a base de por lo menos un monómero copolimerizable líquido en las con-  
10 diciones de la polimerización y un monómero copolimerizable gaseoso en las condiciones de la polimerización, caracterizado porque el componente gaseoso está a disposición en un recipiente de presión igualador conectado con el autoclave, y cuyo componente gaseoso, al término de la polimerización, es retenido para una nueva utilización  
15 por cierre del paso entre el recipiente de igualación de presión y el autoclave.

2º.- Procedimiento para la preparación de copolímeros según la reivindicación 1º, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo de modo que, al término de la polimerización, el nivel  
20 de líquido ha desalojado todo el colchón de gas fuera del reactor y pasa a quedar a la altura de la válvula de cierre del paso entre el autoclave y el recipiente de presión igualador.

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1º y/o 2º, caracterizado porque el participante gaseoso en la reacción es etileno.  
25 no.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1º ó 2º, caracterizado porque el participante líquido en la reacción es acetato de vinilo y/o cloruro de vinilo.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1º ó 2º, caracterizado porque se preparan copolímeros de etileno con 50-95 por  
30

ciento en peso de comonomeros.

6ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. SET. 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder



10

15

20

25

30

CAE

