

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 581**

51 Int. Cl.:

C08F 14/06 (2006.01)

C08F 2/08 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2007 PCT/EP2007/052612**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2007 WO07110350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2007 E 07727089 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 1999169**

54 Título: **Procedimiento continuo para la producción de (co)polímeros de cloruro de vinilo**

30 Prioridad:

24.03.2006 EP 06111682

31.03.2006 US 787528 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.02.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

DIRIX, CAROLINA ANNA MARIA CHRISTINA;
DE JONG, JOHANNES JACOBUS THEODORUS;
MEULENBRUGGE, LAMBERTUS y
VANDUFFEL, KOEN ANTOON KORNELIS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento continuo para la producción de (co)polímeros de cloruro de vinilo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo y opcionalmente uno o más co-monómeros.

- 5 El cloruro de vinilo se polimeriza usualmente vía un procedimiento de polimerización en masa, un procedimiento de polimerización en disolución, un procedimiento de polimerización en emulsión o un procedimiento de polimerización en suspensión. En un procedimiento de polimerización en masa, la porción líquida de la mezcla de reacción predominantemente contiene monómero. El polímero resultante estará presente en la mezcla de reacción en forma de partículas sólidas suspendidas en el monómero líquido.
- 10 En un procedimiento en suspensión, la porción líquida de la mezcla de reacción es una suspensión del monómero en agua. La polimerización tiene lugar en las gotas de monómero suspendido. Para este procedimiento se selecciona un iniciador que es poco soluble en la fase acuosa o por lo menos preferencialmente soluble en la fase de monómero.
- 15 En un procedimiento de polimerización en emulsión la polimerización tiene lugar en la fase acuosa, formando partículas de polímero a partir de monómero disuelto en esa fase. Las gotas de monómero están presentes también, pero esencialmente no tiene lugar polimerización en estas gotas de monómero. Se requiere para este procedimiento un iniciador esencialmente soluble en agua e insoluble en monómero.
- 20 El procedimiento de polimerización en suspensión se prefiere a menudo a un procedimiento de polimerización en masa debido a la mejor transferencia de calor y la más alta conversión que se puede alcanzar en la polimerización en suspensión. La desventaja de los procedimientos de polimerización en disolución es que estos requieren la retirada de disolvente del polímero. La desventaja de los procedimientos en emulsión es que estos requieren grandes cantidades de tensioactivos. Además la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo generalmente da como resultado diferentes propiedades del PVC que otros tipos de procedimientos de polimerización.
- 25 Comparado con otros tipos de procedimientos de polimerización, el desarrollo de un procedimiento de polimerización en suspensión no es sencillo. Especialmente si el iniciador se dosifica al reactor a la temperatura de reacción, se forman fácilmente los denominados “geles” u “ojos de pez” si el iniciador tiene una baja solubilidad en agua. El iniciador en ese caso no está distribuido uniformemente en las gotas de monómero el tiempo necesario para formar una cantidad significativa de radicales.
- 30 Un procedimiento continuo para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se describe en el documento US 3.004.013. Este procedimiento de la técnica anterior usa dos reactores agitados. Se añade monómero de cloruro de vinilo, peróxido de lauroilo, poli(alcohol vinílico), y agua al primer reactor en el que tiene lugar parte de la reacción de polimerización. En el segundo reactor, continua y se completa la reacción. La temperatura de polimerización usada es 50°C.
- 35 La desventaja de este procedimiento de la técnica anterior es que casi todo el peróxido usado acabará en el producto final o – si se escoge un tiempo de residencia medio suficientemente prolongado para tener un bajo nivel de peróxido residual – el nivel de peróxido y, por consiguiente, la relación de conversión en el segundo reactor será muy baja. Lo último hace el procedimiento económicamente no atractivo.
- 40 El documento WO 03/054040 describe un procedimiento para polimerizar monómero de cloruro de vinilo y opcionalmente monómeros adicionales usando uno o más iniciadores, en el que un iniciador orgánico con una semivida de 0,0001 horas a 0,050 horas a la temperatura de polimerización se dosifica a la mezcla de polimerización. Este documento sugiere realizar la polimerización de una manera (semi)-continua usando un reactor continuo de tipo tubular y añadiendo el iniciador en varios puntos de adición en el reactor, de tal modo que la velocidad de polimerización sea adecuada hasta el siguiente punto de inyección. Tal procedimiento requiere una multitud de puntos de control y adición, y es por lo tanto bastante complicado.
- 45 Tales procedimientos de polimerización (semi)-continuos se describen también en el documento US 4.424.301. Esta referencia describe un procedimiento de polimerización multietapa en el que se hace uso de reactores tubulares que tienen una longitud sobre el diámetro de por lo menos 4. Los procedimientos de polimerización del documento US 4.424.301 se realizan en modo de flujo de tapón, que quiere decir que el nivel de conversión depende de la posición en el(los) reactor(es) tubular(es), y se incrementa a medida que la mezcla reactante avanza en el reactor tubular. La desventaja de los reactores de tipo tubular es que son difíciles de limpiar y las operaciones de agitación en un reactor de tipo tubular son muy complicadas. Sin embargo, se requiere mezcla dinámica (agitación) por lo menos durante la conversión del primer 20-50% de monómero añadido para obtener un polímero con las deseadas propiedades tales como una buena distribución de tamaño de partícula. El ensuciamiento de la pared del reactor ocurre fácilmente durante el primer 20-50% de conversión, a pesar de tratamientos especiales tales como la aplicación de agentes antiensuciamiento.
- 55

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para (co)-polimerizar cloruro de

vinilo.

Este objetivo se consigue por un procedimiento de polimerización según las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:

- 5 (a) hacer reaccionar una suspensión acuosa que comprende iniciador, cloruro de vinilo, y opcionalmente uno o más co-monómeros en un reactor continuo de recipiente agitado; y
- (b) hacer reaccionar adicionalmente la suspensión resultante en por lo menos un segundo reactor;

en el que el nivel de conversión de cloruro de vinilo en el reactor continuo de recipiente agitado de la etapa (a) es de 10 a 60% en peso.

10 El procedimiento de la invención, y en particular el nivel de conversión en el reactor continuo de recipiente agitado (CSTR), permite la producción de poli(cloruro de vinilo) o uno de sus copolímeros con un valor K más alto comparado con los polímeros obtenidos con procedimientos convencionales efectuados a la misma temperatura media de polimerización. Por lo tanto, el procedimiento se puede efectuar a una temperatura más alta, provocando que la velocidad de reacción de la polimerización sea más alta y se incremente la capacidad de las instalaciones de producción. Una ventaja adicional es el reducido consumo de iniciador comparado con otros procedimientos en los

15 que se alcanza el mismo nivel de conversión usando el mismo tiempo de residencia/tiempo de lote. Al comienzo de la reacción de polimerización, es decir, a bajos niveles de conversión, el consumo de iniciador es considerablemente más alto que cuando la reacción de polimerización se efectúa de modo continuo a un cierto nivel de conversión. En el procedimiento de la invención este comienzo solo se efectúa una vez, mientras que los procedimientos efectuados de modo discontinuo pasan por el comienzo cada vez que se inicia un nuevo lote, provocando que el consumo de

20 iniciador sea significativamente más bajo en un procedimiento continuo. Además, los procedimientos continuos en los que parte de la reacción de polimerización se efectúa a niveles de conversión por debajo del 10% en peso consumen más iniciador que los procedimientos continuos efectuados a niveles de conversión de la presente invención. Este, por ejemplo, es el caso en los procedimientos descritos en el documento US 4.424.301.

25 Una ventaja adicional del presente procedimiento es que se puede obtener capacidad de enfriamiento adicional de la adición de una alimentación, por ejemplo, del primera CSTR, que tiene una temperatura inferior a la temperatura de polimerización en el reactor subsiguiente. Esto permite una velocidad de polimerización más alta en el reactor subsiguiente, y un incremento en la capacidad de producción global.

30 En el contexto de la presente invención, "nivel de conversión" o "nivel de conversión de cloruro de vinilo" se refiere a la relación en peso de la cantidad de polímero a la cantidad de polímero y monómero de cloruro de vinilo. Si están presentes comonómeros, el nivel de conversión se refiere a la relación en peso de la cantidad de copolímero a la cantidad total de cloruro de vinilo, co-monómero(s), y copolímero. El nivel de conversión se expresa en porcentaje en peso o % en peso. Los niveles de conversión se pueden determinar usando el balance térmico en todo el sistema, o tomando muestras de la suspensión acuosa en el reactor seguido de análisis gravimétrico.

35 En el procedimiento de la invención, el nivel de conversión en el CSTR generalmente es por lo menos 10% en peso, preferentemente por lo menos 15% en peso, y lo más preferentemente por lo menos 20% en peso, y como mucho 60% en peso, preferentemente como mucho 50% en peso, y más preferentemente como mucho 40% en peso. Se polimeriza a continuación monómero adicional en el(los) reactor(es) aguas abajo de este primer reactor. El nivel de conversión en el primer CSTR es el nivel de conversión del estado estacionario en el funcionamiento continuo del CSTR, lo que significa que la velocidad de adición escogida de (co)monómero(s), iniciador, y opcionalmente otros

40 ingredientes al CSTR y la velocidad de retirada elegida de la suspensión acuosa del CSTR da como resultado un nivel de conversión deseado del (de los) (co)monómero(s) en el CSTR.

45 En una realización de la presente invención, el procedimiento usa por lo menos dos reactores continuos de recipiente agitado (CSTRs) conectados en serie, en los que una suspensión acuosa que comprende iniciador, cloruro de vinilo, y opcionalmente uno o más co-monómeros se hace reaccionar en parte en un primer CSTR y la suspensión resultante se alimenta a través de un CSTR aguas abajo, y en el que por lo menos un iniciador con una semivida de 0,0001 a 1,0 horas, preferentemente por lo menos un iniciador con una semivida de 0,0001 a 0,5 horas, a la temperatura de polimerización se dosifica ya sea al CSTR aguas abajo del primer reactor o por lo menos uno de los CSTR aguas abajo del primer reactor.

50 Esta realización proporciona un procedimiento en el que la cantidad de peróxido restante en el producto final es relativamente baja y que no tiene las desventajas asociadas a los reactores tubulares agitados. Adicionalmente, se puede utilizar la mayor parte de la capacidad de enfriamiento de los reactores, dando como resultado una buena economía.

55 El segundo reactor puede ser cualquier reactor conocido en la técnica. Generalmente, este segundo reactor es apropiado para producir continuamente polímeros según la invención. Los ejemplos de reactores apropiados son un reactor continuo de recipiente agitado y un reactor tubular. Se prefiere un segundo reactor continuo de recipiente agitado. Los distintos reactores usados en el procedimiento pueden tener el mismo tamaño o pueden diferir en tamaño. El tamaño del reactor puede estar determinado por el deseado nivel de conversión y/o el rendimiento en

dicho reactor, lo que permite una optimización adicional del presente procedimiento.

Si el segundo reactor es un CSTR, la suspensión se transporta desde el primer CSTR a una entrada de un segundo CSTR y, después de eso, opcionalmente a través de reactores adicionales, todos conectados en serie. Este transporte se puede realizar usando una bomba de alimentación o haciendo uso de una diferencia de presión entre los reactores. Una diferencia de presión en la línea de transporte de un reactor al siguiente dará resultado automáticamente cuando el reactor aguas arriba está totalmente lleno de líquido, siempre que se haga uso de una bomba de alimentación aguas arriba del reactor que supere la (más alta) presión de vapor. También es posible hacer funcionar uno o más reactores que no están completamente llenos. En tales casos, se pueden usar otras fuentes capaces de crear una diferencia de presión entre los reactores. Se crea una diferencia de presión si la temperatura de la suspensión en un reactor difiere de la del siguiente, o a niveles de conversión más altos cuando la presión disminuye. La serie de reactores contiene preferentemente 2-5 CSTRs.

Alternativa o adicionalmente, el transporte de la suspensión de un reactor al siguiente se facilita mediante bombas de transporte. En una realización adicional el transporte está controlado por válvulas que reaccionan a los niveles de suspensión en el reactor, o por válvulas de alivio de presión.

También se prevé que la alimentación de salida de un reactor, en particular, del CSTR de la etapa a) del procedimiento, se use para suministrar a dos o más reactores que pueden estar colocados entre sí en paralelo o en secuencia. También se prevé que el último reactor en la secuencia de reactores sea un reactor discontinuo. En tal caso, el(los) reactor(es) precedente(s) sirve(n) para llenar un reactor discontinuo. En el reactor discontinuo, prosigue y finaliza la polimerización.

En el procedimiento según la invención, agua, iniciador, monómero de cloruro de vinilo (VCM), y opcionalmente comonómero(s) se alimentan continuamente a un primer CSTR. Si se desea, se pueden alimentar también a este CSTR aditivos convencionales para la polimerización en suspensión, tales como tensioactivo(s), coloide(s) protector(es), agente(s) anti-ensuciamiento, y tampones de pH. Los agentes anti ensuciamiento también se pueden aplicar en el(los) reactor(es) antes de la puesta en marcha del procedimiento.

Los ingredientes se pueden alimentar al primer CSTR individualmente. Alternativamente, dos o más de los ingredientes se pueden mezclar en un pre-reactor, después de lo cual la mezcla resultante se alimenta al primer CSTR. También es posible pre-cargar ingredientes a uno o más de los reactores antes del inicio del procedimiento.

Basado en el peso total de monómero en la suspensión, la concentración de VCM preferentemente es por lo menos 50% en peso, más preferentemente por lo menos 80% en peso, y lo más preferentemente alrededor de 100% en peso.

Los co-monómeros que se pueden usar son del tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Como se sabe en la técnica, la temperatura de polimerización de tales procedimientos en gran medida determina el peso molecular (denominado comúnmente valor K) del (co)polímero resultante.

El iniciador alimentado al primer CSTR puede ser cualquier iniciador apropiado para la polimerización de cloruro de vinilo. Preferentemente, este iniciador tiene una semivida de 0,0001 a 1,0 horas a la temperatura de reacción, aunque también es posible añadir uno o más iniciadores con una semivida más prolongada a este primer CSTR. Preferentemente, el iniciador tiene una semivida de 0,0001 a 0,5 horas a la temperatura de reacción. También se prevé usar una combinación de dos o más iniciadores, teniendo por lo menos un iniciador una semivida de 0,0001 a 1,0 horas, preferentemente de 0,0001 a 0,5 horas, a la temperatura de reacción.

La cantidad de iniciador dosificada al primer CSTR es preferentemente 50-2,000 ppm, basado en la velocidad total de flujo de masa del monómero que entra en este reactor.

Un reactor continuo de recipiente agitado (o CSTR) se define como un reactor en forma de recipiente equipado con algunos medios de agitación (por ejemplo, agitación) en el que se introducen los reactivos y opcionalmente otros componentes y del que se retira continuamente y/o intermitentemente la mezcla de reacción resultante, con tal de que el CSTR no funcione en condiciones de flujo de tapón. Por condiciones de flujo de tapón se entiende que el procedimiento se efectúa en un reactor a un número de Peclet por encima 50, de manera similar a los procedimientos efectuados en reactores tubulares como se describe en el documento US 4.424.301. Preferentemente, el CSTR se hace funcionar a un número de Peclet por debajo de 20, más preferentemente el número de Peclet está por debajo de 15, incluso más preferentemente el número de Peclet está por debajo de 10, aún más preferentemente el número de Peclet está por debajo de 5, y lo más preferentemente el número de Peclet está por debajo de 2. El número de Peclet es bien conocido y aplicado en la técnica, y se explica, por ejemplo, por S. M. Walas en "Section 23: Chemical Reactors" en Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th edition, McGraw-Hill, 1997.

En una realización, se pueden introducir y/o retirar corrientes de ingredientes con velocidades de flujo. Esto puede dar como resultado niveles de líquido variables del CSTR durante el procedimiento. Se desea que el nivel de líquido en un CSTR en el periodo entre (i) el llenado inicial de ese CSRT al comienzo del procedimiento continuo y (ii) el

final del procedimiento continuo no cambie en más de un factor de 4, más preferentemente en no más de un factor de 2, lo más preferentemente en no más del 30%, con relación al nivel de líquido promediado en el tiempo de ese CSTR durante el procedimiento continuo.

5 Si se desea, los CSTRs pueden incluir cualquiera de los aspectos geométricos bien conocidos de los reactores de PVC discontinuos, tales como deflectores enfriados. Adicionalmente, se pueden usar CSTRs segmentados que contienen varias zonas de mezcla. Estas zonas de mezcla se pueden crear usando propulsores de bombeo radial multietapa.

10 Antes de la introducción en un CSTR, la(s) alimentación(alimentaciones) dosificada(s) a ese CSTR – en particular la(s) alimentación(alimentaciones) dosificada(s) al primer CSTR – se mantiene(n) preferentemente a una temperatura por debajo de la temperatura de la suspensión en ese CSTR. Esto da como resultado un enfriamiento incrementado del CSTR, permitiendo por ello una más alta velocidad de conversión en el CSTR que funciona a la temperatura deseada. Más preferentemente, la(s) alimentación(alimentaciones) se mantiene(n) a una temperatura de por lo menos 20°C por debajo de la temperatura de la suspensión en el CSTR. Se puede añadir equipo de agitación y/o intercambiadores de calor a las conducciones de alimentación y/o recipientes de dosificación para optimizar la eficiencia.

15 La temperatura en el primer CSTR preferentemente varía de 40 a 75°C.

20 Si se desea, una serie de CSTRs puede ir seguida de un reactor tubular. Preferentemente, la temperatura media en este reactor tubular está por lo menos 1°C, más preferentemente por lo menos 2°C, aún más preferentemente por lo menos 3°C por encima de la temperatura del CSTR más aguas abajo. Esto tendrá el efecto de que se reduce adicionalmente el nivel de peróxido residual en el (co)polímero de cloruro de vinilo resultante.

El calor de reacción en este reactor tubular mismo se puede usar (parcialmente) para la elevación de la temperatura. Una elevación de la temperatura es también útil para la sucesiva etapa de desgasificar la suspensión de reacción.

25 Opcionalmente, el cambio de temperatura a lo largo de la longitud del reactor tubular se puede controlar por medio de un medio de intercambio de calor que circula a través de una camisa alrededor del reactor tubular. El reactor tubular puede tener la forma de una bobina helicoidal que se sumerge en un recipiente – opcionalmente agitado – lleno con el medio de intercambio de calor.

30 La temperatura en el segundo reactor aguas abajo del primer CSTR, en particular del(de los) reactor(es) CSTR aguas abajo del primer CSTR, puede ser igual a la temperatura en el primer CSTR. Alternativamente, la temperatura en el primer CSTR y el segundo reactor, en particular en el(los) CSTR(s) adicional(es), puede diferir. En una realización, la temperatura en un CSTR aguas abajo es menor – preferentemente en por lo menos 2°C y más preferentemente en por lo menos 3°C – que la temperatura en el CSTR precedente. Como se explicó anteriormente, esto dará como resultado una diferencia de presión entre los reactores, facilitando por ello el transporte de la suspensión de un reactor al siguiente.

35 En otra realización, la temperatura en un reactor aguas abajo es más alta – preferentemente en por lo menos 3°C y más preferentemente en por lo menos 5°C – que la temperatura en el reactor precedente. Esto proporciona una más alta capacidad de enfriamiento del reactor aguas abajo debido a la alimentación fría del reactor aguas arriba. Esto también reduce la semivida del iniciador en el reactor aguas abajo, reduciendo por ello el nivel de peróxido residual.

Opcionalmente, está presente un intercambiador de calor entre dos reactores, para incrementar la capacidad de enfriamiento del sistema global.

40 El iniciador usado en el procedimiento de la invención puede ser cualquier iniciador conocido en la técnica. En una realización de la invención, por lo menos un iniciador con una semivida a la temperatura de polimerización en el intervalo de 0,0001 a 1,0 hora se dosifica al (a uno cualquiera de los) reactor(es) aguas abajo, en particular al segundo reactor. La semivida de este iniciador a la temperatura de polimerización preferentemente es de 0,0001 a 0,5 horas, más preferentemente es de 0,001 a 0,4, y lo más preferentemente de 0,01 a 0,3 horas. En esta memoria descriptiva, estos iniciadores se denominan “iniciadores rápidos”. También se prevé activar un peróxido dosificado en un reactor aguas arriba en un reactor más aguas abajo que funciona a una temperatura significativamente más alta. Para este fin la temperatura en el reactor aguas abajo está por lo menos 5°C, preferentemente por lo menos 8°C, y lo más preferentemente por lo menos 10°C por encima de la temperatura del reactor en el que se dosificó el iniciador.

50 Los iniciadores apropiados se listan a continuación. Las semividas de los iniciadores a diferentes temperaturas se pueden determinar por estudios de descomposición térmica convencionales en monoclorobenceno, como es bien sabido en la técnica (véase por ejemplo el folleto “iniciator for high polymers” con el código 10737 obtenible de Akzo Nobel). La expresión “semivida a la temperatura de polimerización” en la presente memoria descriptiva se refiere a la semivida a la temperatura de la suspensión en el reactor con la más alta temperatura, con tal de que esta temperatura no exceda de 75°C. Si la temperatura de la suspensión no excede de 75°C, la expresión “semivida a la temperatura de polimerización” se refiere a la semivida a 75°C. De modo que, si se usan tres reactores en el procedimiento de la invención y la temperatura de la suspensión en estos reactores es 50°C, 55°C y 60°C,

respectivamente, la semivida del iniciador rápido está preferentemente entre 0,0001 y 1,0 a 60°C.

Iniciador	Temperatura (°C) a la cual la semivida es:		
	0,01h	0,05 h	0,3 h
Peróxido de diisobutilo (Trigonox® 187)	78	63	48
Peroxipivalato de 1-(2-etilhexanoilperoxi)-1,3-demetilbutilo (Trigonox® 267)	84	69	53
Peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (Trigonox® 423)	98	82	67
Peroxineodecanoato de terc-butilo (Trigonox® 23)	106	90	74
Peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxitilbutilo (Trigonox® 193)	96	80	64
Peroxineodecanoato de α -cumilo (Trigonox® 99)	96	81	65
Peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16)	102	88	73
Peroxineodecanoato de di(2-etilhexilo) (Trigonox® EHP)	104	89	73
Peroxidicarbonato de di-sec-butilo (Trigonox® SBP)	103	88	73

5 Aunque los peróxidos orgánicos son los iniciadores preferidos en el procedimiento de la invención, se pueden usar también sistemas de iniciación redox. En tal caso el agente de reducción, el agente de oxidación, o ambos se pueden dosificar según la invención. En lugar de por la temperatura, la velocidad de formación de radicales libres para sistemas redox está determinada a menudo por la velocidad de dosificación de los componentes y por el tiempo que tardan en mezclarse los componentes. Por lo tanto, al determinar la semivida a la temperatura de polimerización para sistemas redox, se tiene que tener en cuenta el tiempo requerido para mezclar los componentes. Para sistemas redox, la semivida a la temperatura de polimerización es la semivida tal como se mide cuando están presentes todos los componentes del sistema más un tiempo de mezcla típico en un reactor de recipiente agitado de 0,01 h.

10 Sin embargo, en vista del hecho de que los sistemas redox típicamente contienen metales pesados y/o agentes de reducción indeseados, los iniciadores de la presente invención preferentemente no son tales sistemas de iniciación redox.

15 Los iniciadores rápidos preferidos son peróxido de diisobutirilo, peroxineodecanoato de 1,2-dimetil-3-hidroxitilbutilo, peroximetoxiacetato de tetrametilbutilo, peroximetoxiacetato de terc-amilo, y sus mezclas. El iniciador rápido más preferido es peróxido de diisobutirilo.

Aunque menos preferido, es posible añadir adicionalmente, aparte del iniciador rápido, uno o más iniciadores con una semivida a la temperatura de polimerización fuera del intervalo de 0,0001-1,0 horas.

20 La cantidad total de iniciador a usar en el procedimiento según la invención está dentro del intervalo convencionalmente usado en procedimientos de polimerización. Típicamente, se usa de 0,01 a 1% en peso de iniciador, más específicamente 0,01-0,5% en peso, basado en el peso del(de los) monómero(s) a polimerizar.

25 Se debe entender que la palabra "dosificación" se usa para describir la etapa de añadir iniciador rápido a la suspensión acuosa en las condiciones de polimerización. Esta dosificación se puede realizar intermitente o continuamente.

30 Si se dosifica intermitentemente, el iniciador rápido se añade al CSTR u otro tipo de reactor en por lo menos 2, preferentemente por lo menos 10, más preferentemente por lo menos 30, y lo más preferentemente por lo menos 100 porciones durante el procedimiento de la invención. Estas porciones se dosifican preferentemente con intervalos entre las porciones de menos de dos veces el tiempo medio de residencia, más preferentemente menos de 0,5 veces el tiempo medio de residencia, y lo más preferentemente menos de 0,1 veces el tiempo medio de residencia. El tiempo medio de residencia se define como el contenido medio, en kg, del reactor al que se hace la adición dividido entre la velocidad de flujo media total, en kg/h, de todas las corrientes añadidas al reactor.

35 El iniciador rápido se puede dosificar también continuamente. Alternativamente, se usa una combinación de dosificación continua e intermitente. Un ejemplo de tal combinación es un procedimiento en el que periodos de adición continua alternan con periodos en los que se interrumpe la adición de un iniciador rápido.

Preferentemente, la dosificación de iniciador rápido se puede efectuar en cualquier punto de entrada apropiado

- del(de los) reactor(es). Puede ser ventajoso usar la conducción a través de la que se dosifica el agua para dosificar también el iniciador rápido. Se advierte que si la formación del iniciador es suficientemente rápida, se pueden dosificar las materias primas para dicho iniciador a las tuberías o recipientes de retención, desde donde el iniciador rápido se dosifica a continuación al(a los) reactor(es). Alternativamente, pero menos deseablemente, se pueden añadir las materias primas para preparar el iniciador rápido a la suspensión acuosa.
- El iniciador rápido se dosifica en forma pura o, preferentemente, en la forma de una disolución o dispersión diluida. Se puede usar uno o más disolventes apropiados para diluir el iniciador. Preferentemente, tales disolventes se retiran fácilmente durante la preparación del polímero después del procedimiento de polimerización, o son de naturaleza tal que es aceptable dejarlos como residuo en el polímero final. Además, tales disolventes preferentemente no afectan adversamente a la estabilidad térmica del iniciador rápido disuelto en ellos, como se puede verificar analizando la temperatura de la semivida del iniciador en dicho disolvente. Un ejemplo de disolvente apropiado es isododecano. Si se dosifica una dispersión de iniciador, entonces la dispersión puede ser de un iniciador rápido mismo o de una disolución del iniciador rápido, preferentemente en dichos disolventes apropiados. Preferentemente, la dispersión es una dispersión acuosa. Más preferentemente, la dispersión es una dispersión acuosa con un tamaño de gota medio por debajo de 10 micrómetros. Eso permite una mejor distribución de iniciador en las gotas de VCM.
- Preferentemente, el iniciador rápido se dosifica en una concentración de 1 a 70% en peso, más preferentemente de 20 a 65% en peso.
- Se prefiere que por lo menos uno, pero preferentemente todos los iniciadores dosificados tengan una solubilidad en agua de por lo menos 5 ppm, más preferentemente por lo menos 50 ppm, y lo más preferentemente por lo menos 200 ppm. Esto incrementará la transferencia de masa del iniciador a las gotas de VCM, reduciendo por ello la formación de ojos de pez.
- Aparte del(de los) iniciador(es), se pueden añadir otros ingrediente al segundo y reactores adicionales, tales como VCM, co-monómeros, agua, tensioactivo(s), coloide(s) protector(es) (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)), agente(s) anti-ensuciamiento, tampón(tampones) de pH, dispersantes, y otros aditivos que se añaden usualmente a procedimientos de producción de PVC, para obtener efectos bien conocidos en polimerización clásica en suspensión de PVC, por ejemplo, para influir en la porosidad, densidad aparente, tamaño de partícula, etc.
- El tiempo de residencia de la suspensión en la serie de reactores preferentemente está en el intervalo de 1 a 10 horas.
- Después de abandonar el último reactor, la suspensión de (co)polímero resultante se recoge en un recipiente de purga, después de lo cual se transporta a una sección (continua) de desgasificación y/o secado. Una de las ventajas del procedimiento de la invención es que, en combinación con el procesado continuo aguas abajo, no se requiere la recogida de la suspensión de (co)polímero en un recipiente de purga.
- Opcionalmente, sin embargo, se puede usar un recipiente de purga. En tal caso parte de la desgasificación se puede realizar en el recipiente de purga.
- En una realización de la invención, el nivel de conversión de monómero (que es el nivel de conversión en el reactor más aguas abajo) es menor del que sería económicamente atractivo como nivel de conversión final en los procedimientos clásicos de polimerización en suspensión de PVC. Típicamente, el nivel global de conversión está por debajo de 80% en peso, preferentemente por debajo de 75% en peso, y lo más preferentemente por debajo de 70% en peso. El menor nivel de conversión final tiene la ventaja de que se mejora la estabilidad térmica y de color del PVC resultante. Además, se incrementa la capacidad del reactor debido al calor latente incrementado de los componentes de reacción por unidad de peso (kg) de monómero convertido.
- También se contempla añadir agua adicional a uno o más de los reactores para incrementar la capacidad de enfriamiento (enfriamiento directo) y para incrementar la velocidad de polimerización y la capacidad de producción.
- En una realización específica, por lo menos uno y preferentemente todos los reactores, es decir, el primer CSTR y segundo reactor(es), en particular CSTRs adicionales o un reactor discontinuo, usados en el procedimiento están equipados con un condensador (reflujo) para proporcionar enfriamiento adicional.
- En una realización que comprende más de un CSTR, el reflujo de cualquiera de estos condensadores se retorna a otro reactor. Preferentemente, el reflujo del(de los) condensador(es) de uno o más reactores aguas abajo del primer CSTR se puede retornar a un reactor más aguas abajo, lo más preferentemente al primer CSTR.
- En otra realización de la invención, por lo menos el reactor más aguas abajo está equipado con un condensador cuyo reflujo se retorna a uno cualquiera de los reactores más aguas arriba. Esto ayudará a hacer funcionar el reactor más aguas abajo en las denominadas condiciones de caída de presión, es decir, condiciones en las que la presión en el reactor está por debajo de la presión de vapor del monómero de cloruro de vinilo. Esto compensará los efectos de la distribución del tiempo de residencia, porque permite que el monómero de gotas ricas en monómero se disuelva en la fase acuosa. El retorno del reflujo de un condensador a otro reactor se puede hacer también para

influir en cualquiera de las propiedades del (co)polímero resultante, tales como la porosidad y la densidad aparente.

5 Se pueden definir varios procedimientos de inicio y terminación del procedimiento continuo para optimizar la economía del procedimiento y la calidad del producto. En una realización, por ejemplo, un reactor, preferentemente un CSTR, situado aguas abajo del CSTR de la etapa a) se hace funcionar a un nivel de conversión por debajo de 10% en peso.

Después de la polimerización, el (co)polímero resultante se preparará como es usual en la técnica. El (co)polímero obtenido por el procedimiento de la invención, por ejemplo, se puede someter a las usuales etapas de secado y tamizado.

10 Con el procedimiento según la invención, se pueden preparar (co)polímeros con excelente estabilidad térmica. Esta estabilidad térmica se puede medir con un horno de ensayo según el método ASTM 1925. El (co)polímero apenas se decolora cuando se somete a etapas de procesado en fundido, por ejemplo, para formar artículos conformados.

La presente invención se ilustra en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 Se llevó a cabo una polimerización de PVC en suspensión continua usando dos autoclaves Büchi de acero inoxidable de 10 l con un diámetro interno de 18 cm. Cada autoclave estaba provisto de: un deflector; un sensor de temperatura; dos agitadores de palas planas de 1/3 del diámetro del recipiente, separados alrededor de un diámetro de agitador, un transductor de presión, un sensor de nivel, una conducción de alimentación de monómero de cloruro de vinilo (VCM), una conducción de purga de nitrógeno, una conducción de alimentación de agua y una conducción de alimentación de agua/PVA y una conducción de alimentación de peróxido.

20 Las bombas de dosificación para VCM, agua, disolución de PVA, e iniciador se conectaron al primer reactor. Se conectó una segunda bomba de dosificación de iniciador al segundo reactor.

25 Los dos reactores se conectaron por medio de una conducción de acero inoxidable de 10 mm, que va desde un tubo de inmersión en el primer reactor vía una válvula de bola automática a la parte superior del segundo reactor. El segundo reactor contenía también un tubo de inmersión, conectado vía un tubo de acero de 10 mm a un recipiente de dosificación de 300 ml entre dos válvulas de bola automáticas. El recipiente de dosificación servía para descargar porciones de la suspensión de polímero a una sección de retroextracción.

30 El primer reactor se cargó con 2 l de agua que contiene alrededor de 0,47 g de Alcotex B72 (PVA de Harco) y 0,08 g de Gohsenol GH 23 (PVA de Nippon Gohsei). Subsecuentemente el reactor se presurizó con nitrógeno a alrededor de 15 baras. Después de eso, el reactor se evacuó durante 3 minutos a 75 mm de Hg, y se añadieron 700 gramos de VCM.

El segundo reactor siguió el mismo procedimiento, pero se cargó con 2 l que contienen la mitad de cantidad de PVAs y se añadió alrededor de la mitad de la cantidad de VCM (300-350 g).

La velocidad de agitación en ambos reactores era 800 rpm.

35 Cuando el reactor se había calentado a la temperatura de reacción deseada se inició la dosificación de VCM, agua, PVA, y peróxido, en este caso se usó un flujo de VCM de 1,35 kg/h junto con en total 3 l de agua/h y PVAs en la relación de 700 ppm de Alcotex a 115 ppm de Gohsenol basado en el VCM/h.

40 El iniciador usado en el actual procedimiento era Tx 187-W26 (una emulsión al 26% de peróxido de di-isobutirilo en agua de Akzo Nobel Polymer Chemicals). El iniciador se dosificó con 1,56 g/h (peróxido de isobutirilo puro emulsionado en agua) durante 45 minutos. A continuación la velocidad de dosificación se estableció en 0,31 g/h. Durante el primer periodo el primer reactor se hizo funcionar a una temperatura más alta (es decir, 59°C en lugar de 57°C) hasta que el segundo reactor llegó a la caída de presión. Después de eso los reactores se mantuvieron ambos a 57°C. Cuando se llegó a un nivel predefinido (65%), la válvula automática se abrió y una primera cantidad de la suspensión se transfirió al segundo reactor. A partir de este momento se inició la dosificación de iniciador al segundo reactor. Hasta que cayó la presión, se dosificaron 1,56 g/h (peróxido de di-isobutirilo puro), a continuación la velocidad de dosificación se redujo a 0,6 g/h para mantener una caída media de presión de 0,5-1 bar en el segundo reactor. De este modo, en el procedimiento de estado estacionario la dosificación total de iniciador era 0,39 g/h (peróxido de di-isobutirilo puro) para 1,35 kg/h de VCM.

50 Cada vez que se alcanzó ese nivel predefinido en el segundo reactor (65%), las válvulas automáticas al recipiente de dosificación se abrieron y se transfirieron cantidades fijas a un recipiente de recogida, en el que la suspensión se desgasificó y evacuó. De este modo se mantuvo un nivel más o menos constante ($\pm 5\%$) en ambos reactores. El tiempo de residencia medio total en ambos reactores – igualmente dividido entre ambos reactores – era 2,4 horas.

Después de llegar al estado estacionario, la distribución de tamaño de partícula del PVC producido permaneció

constante con $D_{50}=150 \mu\text{m}$ (diámetro de la mediana del volumen, medido con un contador Coulter). La porosidad DOP era 23%. El valor K del PVC producido es 69, en el que normalmente a 57°C se prepara PVC con un valor de K de alrededor de 67 usando un procedimiento discontinuos clásico.

Ejemplo 2

- 5 En el Ejemplo 2 el primer reactor se llenó con 3 l de agua que contiene 0,95 g de Alcotec B72, 0,16 g de Gohsenol GH23 y 1.350 g de VCM. El segundo reactor se llenó con 3 l de agua que contienen 0,48 g de Alcotec B72, 0,08 g de Gohsenol GH23, y 300 g de VCM. El procedimiento en este Ejemplo era el mismo que el seguido en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

- 10 Se siguió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2, excepto que en el segundo reactor también se dosificó PVA en una proporción de 350 ppm de Alcotex B72 y 60 ppm de Gohsenol GH23 basado en el VCM dosificado por hora.

El nivel de conversión en el primer reactor así como el consumo total de peróxido de los Ejemplos 1-3 se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Conversión en el 1 ^{er} reactor (% en peso)	Consumo total de peróxido (ppm en VCM)	Rendimiento (%)
1	28	780	67
2	26	810	64
3	21	780	64

15

En la Tabla 2 se muestran varias propiedades del producto de PVC.

Tabla 2

Ejemplo	Valor K	D_{50} (μm)	Densidad aparente (g/l)	Porosidad (%)
1	69	151	430	23
2	71	150	457	22
3	70	150	510	19

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización que comprende las etapas de:
 - (a) hacer reaccionar una suspensión acuosa que comprende iniciador, cloruro de vinilo, y opcionalmente uno o más co-monómeros en un reactor continuo de recipiente agitado; y
 - (b) hacer reaccionar adicionalmente la suspensión resultante en por lo menos un segundo reactor;
 en el que el nivel de conversión del cloruro de vinilo en el reactor continuo de recipiente agitado de la etapa (a) es de 10 a 60% en peso.
2. Un procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en el que el nivel de conversión es de 20 a 40% en peso.
3. Un procedimiento de polimerización según la reivindicación 1 o 2, en el que el segundo reactor se selecciona de un reactor continuo de recipiente agitado, un reactor tubular o un reactor discontinuo.
4. Un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el procedimiento de polimerización se efectúa continuamente.
5. Un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes usando por lo menos dos reactores continuos de recipiente agitado conectados en serie, en el que el procedimiento se efectúa continuamente y la suspensión acuosa resultante de la etapa a) se alimenta a través de por lo menos un reactor continuo de recipiente agitado aguas abajo, y en el que por lo menos un iniciador con una semivida de 0,0001 a 0,5 horas a la temperatura de polimerización se dosifica al reactor continuo de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor o a por lo menos uno de los reactores continuos de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor.
6. Un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que por lo menos uno de los reactores continuos de recipiente agitado está equipado con un condensador.
7. Un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el(los) reactor(es) continuo(s) de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor continuo de recipiente agitado esta(n) equipado(s) con un condensador de reflujo y en el que el reflujo de dicho condensador(es) fluye a un reactor más aguas arriba, preferentemente el primer reactor continuo de recipiente agitado.
8. Un procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el iniciador que se dosifica al reactor continuo de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor o a por lo menos uno de los segundos reactores, preferentemente por lo menos uno de los reactores continuos de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor tiene una semivida de 0,001 a 0,4 horas a la temperatura de polimerización.
9. Un procedimiento de polimerización según la reivindicación 8, en el que el iniciador que se dosifica al reactor continuo de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor o a por lo menos uno de los reactores continuos de recipiente agitado aguas abajo del primer reactor tiene una semivida de 0,01 a 0,3 horas a la temperatura de polimerización.