



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 328 122**

⑮ Int. Cl.:

**C08F 14/06** (2006.01)  
**C08F 4/32** (2006.01)  
**C08F 6/00** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2002 PCT/EP2002/14371**

⑯ Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2003 WO03054039**

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2002 E 02796654 (8)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **01.04.2020 EP 1456257**

---

⑮ Título: **Adición de iniciadores orgánicos durante la caída de presión en la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo**

⑯ Prioridad:

**21.12.2001 US 342434 P  
18.06.2002 EP 02077471**

⑯ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**05.05.2021**

⑮ Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

⑯ Inventor/es:

**MEULENBRUGGE, LAMBERTUS;  
VANDUFFEL, KOEN ANTOON KORNELIS y  
WESTMIJZE, HANS**

⑯ Agente/Representante:

**DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro**

## DESCRIPCIÓN

Adición de iniciadores orgánicos durante la caída de presión en la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo

5 La presente invención se refiere a un proceso en el que se usan uno o más iniciadores para polimerizar una mezcla que contiene uno o más monómeros, de los que uno es monómero de cloruro de vinilo (VCM).

Como es conocido por los expertos en la materia, dicho proceso se puede llevar a cabo de muchas maneras diferentes. Se desea generalmente acortar el tiempo total de polimerización. Esto se puede conseguir acortando el periodo de presión constante en el reactor de polimerización, o reduciendo el tiempo requerido para completar la reacción de polimerización después de que la presión en el reactor empieza a caer. Un ejemplo de un proceso donde se reduce el tiempo de caída de la presión es el documento US 5.908.905, en el que se describe un proceso que se completa a una temperatura más alta que la actual temperatura para la polimerización. Sin embargo, semejante aumento de temperatura puede dar como resultado la decoloración del polímero. Sobre todo, tiene el inconveniente de influir en el peso molecular de los polímeros formados.

10 15 El documento US 5.739.222 describe otro proceso, en el que cuando la presión interna del reactor disminuye, se introduce más monómero en el reactor. Este procedimiento afectará significativamente a las propiedades físicas de las partículas del polímero.

20 25 El documento US 4.015.065 describe un proceso en el que se añade un iniciador de la polimerización, en la caída de presión, al polímero formado, mientras que se somete al polímero a un calentamiento dieléctrico mediante radiofrecuencia. Con este proceso, el objetivo es retirar, o retirar parcialmente, el monómero de haluro de vinilo abundantemente presente, del polímero de haluro de vinilo. El uso de un calentamiento dieléctrico mediante radiofrecuencia es menos deseado, ya que es intensivo en cuanto a la energía y afecta a propiedades tales como la estabilidad térmica y el color del polímero producido.

30 35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso mejorado que supere los inconvenientes de los procesos de la técnica anterior. Más específicamente, se pretende proporcionar un proceso en el que el tiempo global de polimerización se reduzca mediante una reducción del tiempo de caída de la presión.

El proceso de la presente invención es un proceso como se describe en la reivindicación 1.

40 45 Durante las polimerizaciones del VCM, la presión es, inicialmente, proporcional a la temperatura de la mezcla de reacción. Esto es debido a que la presión en el reactor de polimerización está determinada predominantemente por la presión de vapor del VCM en la mezcla de polimerización. Hacia el final de la reacción de polimerización, el VCM se agota. En un momento determinado ya no hay presente fase líquida de VCM, y la presión en el reactor comienza a caer por debajo de la presión por otra parte observada a esa temperatura. Después de, y/o durante, la caída de presión todavía hay VCM presente en la fase gaseosa, pero normalmente se está adsorbiendo cada vez más en el agua y en la fase polimérica de la mezcla de reacción. En ese momento, la velocidad de polimerización disminuye convencionalmente y la capacidad de enfriamiento del reactor no se usa de forma óptima.

50 55 Los inventores han identificado ahora estos problemas y han descubierto que se puede usar la capacidad de enfriamiento del reactor de forma más eficaz si la velocidad de polimerización se potencia mediante la adición de uno o más iniciadores después de la caída inicial de la presión y/o durante la caída de presión. Preferentemente, el iniciador se añade en, o después de, el momento en el que la presión cae en el reactor. Se prefiere menos añadir dicho iniciador antes de ese momento, ya que puede conducir a una no deseable reacción descontrolada, que generalmente viene acompañada de un no deseable y peligroso aumento de la presión. Aparte del uso más eficaz de la capacidad de enfriamiento, se reduce el tiempo total de polimerización debido a una velocidad de caída de la presión más alta, acortando por ello el periodo en el que está cayendo la presión del reactor. También, se mejora el rendimiento espacio-tiempo del reactor.

60 65 Los iniciadores pueden ser cualquier clase de peróxido orgánico adecuado para usarlo en el proceso de polimerización, tal como peróxido-carbonatos y acetil-ciclohexil-sulfonil-peróxido. Por lo tanto, el iniciador adicional puede ser el mismo o diferente del iniciador, o iniciadores, usados en la polimerización antes de la caída de presión. Los iniciadores adicionales más preferidos son iniciadores rápidos tales como los peróxidos orgánicos que tienen una semivida de 0,0001 a 1 hora, a la temperatura de polimerización. Incluso más preferidos son los peróxidos que tienen una semivida que va de 0,0001 a 0,5 horas, a la temperatura de polimerización. Son muy preferidos los peróxidos extremadamente rápidos que tienen una semivida de 0,0001 a 0,05 horas, a la temperatura de polimerización.

70 75 Los ejemplos preferidos de peróxidos orgánicos usados en el proceso de la invención son el peroximetoxiacetato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroximetoxi-acetato de terc-butilo, peroximetoxiacetato de terc-amilo, peroxietoxiacetato de terc-butilo, peróxido de diisobutanoilo (Trigonox® 187), peróxido de hexanoil-pivaloilo, peróxido de 2-etyl-butanoil-

5 isononanoilo, peróxido de isobutanoil-lauroilo, peróxido de isobutanoil-isononanoilo, peroxioxalato de bis(terc-butilo), peroxioxalato de ciclododecil-terc-butilo, 2,2-bis-2-ethylhexanoilperoxi-4-metilpentano, 2,2-bis-2-ethylbutanoilperoxi-4-metilpentano, 2,2-bis(2,2-dimetilpropanoilperoxi)-4-metilpentano, 1-(2-ethylhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbuti-1-peroxipivalato o (Trigonox® 267) o 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxineodecanoato (Trigonox® 423), peroxineodecanoato de terc-amilo (Trigonox® 123), peroxineodecanoato de terc-butilo (Trigonox® 23), (m, p)di(2-isopropil-2-peroxineodecanoato) de benceno, 2-metil-4-hidroxipentano-2-peroxineodecanoato, peroxineodecanoato de  $\alpha$ -cumilo (Trigonox® 99), y peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonatos de di-sec-butilo (Trigonox® SBP), peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo) (Perkadox® 16) y peroxidicarbonato de di(2-ethylhexilo) (Trigonox® EHP).

10 También se pueden usar otros peróxidos orgánicos que tengan una semivida que va de 0,0001 a 1 hora, a la temperatura de polimerización. El que un peróxido sea adecuado y tenga la semivida requerida se puede determinar mediante estudios convencionales de descomposición térmica en monoclorobenceno, como es bien conocido en la técnica (véase, por ejemplo, el folleto "Initiators for high polymers" (Iniciadores para altos polímeros) con el código 10013921001, que se puede conseguir de Akzo Nobel).

15 El iniciador de acuerdo con la invención puede ser un sistema redox de iniciación. En tal caso, el agente reductor, el agente oxidante, o ambos, se pueden dosificar de acuerdo con la invención. Para dichos sistemas redox, la semivida del sistema redox es la semivida medida cuando todos los componentes del sistema están presentes. Sin embargo, en vista del hecho de que los sistemas redox contienen normalmente metales pesados y/o agentes reductores no deseados, los iniciadores de la presente invención no son, preferentemente, dichos sistemas redox de iniciación.

20 La cantidad de iniciador (o iniciadores) a usar en un proceso de acuerdo con la invención, después del comienzo de la caída de presión y/o durante la caída de presión, está dentro del intervalo usado convencionalmente en los procesos de polimerización. Normalmente, este intervalo tiene un límite inferior del 0,001 % en peso (% peso/peso) del iniciador adicional, y más preferentemente del 0,005 % peso/peso, y un límite superior del 0,3 % peso/peso de iniciador adicional, preferentemente del 0,2 % peso/peso; de la forma más preferente se usa el 0,05 % peso/peso, 25 basándose en el peso del monómero de VCM.

30 El iniciador adicional se añade al reactor en forma pura o, preferentemente, en forma de solución diluida o dispersión (como por ejemplo una suspensión o una emulsión). Se puede usar uno o más disolventes adecuados para diluir el iniciador. Preferentemente, dichos disolventes se pueden retirar fácilmente durante las etapas donde el polímero se desarrolla después del proceso de polimerización, tales como alcoholes, o son de una naturaleza tal que es aceptable que queden como un residuo en el polímero final, como en el caso de disolventes que son los plastificantes deseados para la resina final. Además, puede resultar ventajoso, pero no necesariamente requerido, que dichos disolventes no afecten negativamente a la estabilidad térmica del iniciador disuelto en ellos, como se puede verificar analizando la temperatura de semivida del iniciador en dicho disolvente. Un ejemplo de un disolvente de este tipo es el isododecano. Si se añade una dispersión del iniciador, entonces la dispersión puede ser o bien del propio iniciador o de una solución del iniciador, preferentemente, en dichos disolventes adecuados. Preferentemente, la dispersión es una dispersión acuosa. Preferentemente, el iniciador se añade en una concentración de al menos el 0,1 % peso/peso, más preferentemente el 0,5 % peso/peso, y de la forma más preferente el 2 % peso/peso, y como máximo el 75 % peso/peso, más preferentemente como máximo el 60 % peso/peso, incluso más preferentemente como máximo el 50 % peso/peso, más preferentemente todavía el 25 % peso/peso, y de la forma más preferente el 15 % peso/peso. Las soluciones o dispersiones de iniciador más diluidas garantizan la rápida mezcla del iniciador y la mezcla de polimerización, lo que conduce a un uso más eficaz del iniciador, lo que es importante para los iniciadores rápidos que se usan.

45 La adición después del comienzo de la caída de presión y/o durante la caída de presión es, preferentemente, la adición de iniciadores rápidos que tiene una semivida de menos de 1 hora a la temperatura de polimerización, aunque una cantidad residual del iniciador, relativamente pequeña, permanecerá en el polímero formado. Con el fin de reducir, incluso más, la cantidad residual, se prefiere añadir peróxidos extremadamente rápidos que tengan una semivida de menos de 0,05 horas, a la temperatura de polimerización. Sin embargo, también se puede emplear un iniciador más lento. En este caso se puede preferir añadir un eliminador que sea capaz de neutralizar o destruir el iniciador residual en cualquier etapa posterior, en una medida tal que la cantidad residual del iniciador en el polímero sea aceptable. También se contempla añadir un eliminador cuando se usen peróxidos rápidos y/o extremadamente rápidos.

55 Durante la primera parte de la reacción de polimerización se puede usar cualquier sistema iniciador convencional. En este caso, el iniciador se puede añadir de forma intermitente o de forma continua a la mezcla de polimerización, a la temperatura de polimerización. Se puede añadir al reactor la totalidad del iniciador, de una vez, en una única porción. En tal caso, se usa preferentemente un iniciador relativamente lento que tenga una semivida de más de 1 hora. El iniciador también se puede añadir en al menos 2, preferentemente al menos 4, más preferentemente al menos 10, y de la forma más preferente al menos 20 momentos.

60 Normalmente, en el proceso de polimerización de la invención se usa uno o más coloides protectores. Son ejemplos de coloides protectores adecuados, los coloides protectores tales como alcoholes polivinílicos (PVA), que pueden, por ejemplo, ser acetatos de polivinilo (parcialmente) saponificados, con un grado de hidrólisis de al menos el 40 %,

más preferentemente al menos el 60 %, y de la forma más preferente al menos el 62 %, y un grado de hidrólisis, como máximo, del 90 %, más preferentemente como máximo del 85 %, y de la forma más preferente como máximo del 80 %. Si, por ejemplo, se emplean dos PVA, ambos PVA pueden tener un grado similar de hidrólisis. También se puede prever que los dos PVA tengan un grado diferente de hidrólisis. Aunque dichos PVA son los coloides protectores preferidos para los procesos de acuerdo con la invención, es también posible usar otros coloides protectores convencionales, tales como polímeros celulósicos, solubles en agua, agentes emulsionantes solubles en aceite y agentes emulsionantes solubles en agua. También se prevé emplear una combinación de dos o más de los anteriores coloides protectores. La cantidad y tipo de coloide que se va a usar es bien conocida y convencional. Opcionalmente, estos coloides también se añaden después del comienzo de la caída de presión y/o durante la caída de presión. Si se usan después del comienzo de la caída de presión y/o durante la caída de presión, se pueden añadir junto con, o por separado de, el iniciador que se añade de acuerdo con la invención.

Sin embargo, en una realización preferida, se añaden uno o más tensioactivos después del comienzo de la caída de presión y/o durante la caída de presión. Si se usa de forma semejante, se pueden añadir junto con, o por separado de, el iniciador que se añade de acuerdo con la invención. Se descubrió que la adición de dichos tensioactivos era muy útil, ya que reducen la formación (excesiva) de espuma en el proceso. Son ejemplos de tensioactivos adecuados los acetatos de polivinilo con un grado de hidrólisis inferior al 60 %, y los reductores convencionales de la espuma (desespumantes), como es conocido de forma general por los expertos en la materia. Preferentemente, el tensioactivo se añade junto con el iniciador adicional.

Preferentemente, la adición del iniciador, del coloide opcional y del tensioactivo opcional, bien durante el tiempo de presión constante o después y/o durante la caída de presión, se puede efectuar en cualquier punto de entrada adecuado del reactor. Dicho punto de entrada puede estar situado debajo o encima de la superficie de la mezcla de reacción, según se desee. La adición al reactor de estos compuestos se puede hacer por separado, a través de puntos de entrada individuales, o se pueden mezclar previamente e introducirlos al reactor a través un puerto de entrada, o se puede usar una combinación de estas técnicas. Si se añade agua en el curso del proceso de polimerización, por ejemplo, para compensar la contracción del contenido del reactor debida a la reacción de polimerización, puede ser ventajoso usar la tubería a través de la cual se añade esta agua para añadir también el iniciador y/o el coloide protector opcional y/o el tensioactivo. Se prevé también que el reactor comprenda un sistema de tuberías especializado y una pluralidad de puntos de entrada situados en diferentes posiciones sobre la periferia de dicho reactor, para asegurar una mejor, más rápida, y más homogénea mezcla del iniciador, coloide protector y/o agente tensioactivo en la mezcla de reacción. Si el reactor comprende además un condensador de reflujo, se contempla añadir estos compuestos a la mezcla de reacción a través del condensador de reflujo.

El proceso de acuerdo con la invención está dirigido a polimerizar mezclas de monómeros que comprenden monómero de cloruro de vinilo (VCM). Preferentemente, el proceso de acuerdo con la invención implica la polimerización de mezclas de monómeros que comprenden al menos el 5 % peso/peso de VCM, preferentemente al menos el 10 % peso/peso, más preferentemente al menos el 20 % peso/peso, y de la forma más preferente al menos el 50 % peso/peso de VCM, basándose en el peso del monómero total. Los comonómeros que se pueden usar son los de tipo convencional e incluyen cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, acrilonitrilo, estireno, y (met)acrilatos. Más preferentemente, al menos el 80 % peso/peso del, o de los, monómeros que se están polimerizando está formado por VCM, mientras que en la mayoría de los procesos preferidos el monómero consiste esencialmente en VCM. Como se conoce en la técnica, la temperatura de polimerización de dichos procesos determina en gran medida el peso molecular de la resina resultante.

El proceso de polimerización se puede llevar a cabo como un proceso en masa en el que la mezcla de reacción es predominantemente monómero, o como un proceso en suspensión, más preferido, en el que la mezcla de reacción, normalmente, es una suspensión de monómero en agua, o como un proceso en emulsión o en microemulsión, en el que el monómero está, normalmente, emulsionado en agua. En estos procesos se tendrán que usar aditivos habituales. Por ejemplo, si el monómero está presente en forma de una suspensión en agua, pueden estar presentes los aditivos habituales como uno o más tensioactivos, uno o más agentes antiincrustación, y soluciones tampón del pH. Dependiendo del tipo de polímero deseado, se puede preferir cada uno de los procesos anteriormente mencionados. El proceso de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para usarlo en procesos en suspensión.

Después de la polimerización, el (co)polímero (o resina) resultante se conseguirá como es habitual en la técnica. Los polímeros obtenidos mediante una polimerización en suspensión de acuerdo con la invención, por ejemplo, serán sometidos a las etapas habituales de secado y cribado. Se prefiere que la resina resultante contenga menos de 50 ppm de iniciador residual, más preferentemente menos de 40 ppm, y de la forma más preferente menos de 25 ppm de iniciador, inmediatamente después de secar durante 1 hora a 60 °C y cribar, ya que estas resinas exhiben una excelente estabilidad térmica, medida con un horno de ensayo Metrastat® PSD260, de acuerdo con la norma ISO 182-2 (1990E). La estabilidad térmica mejorada probaba que la resina apenas se decoloraba cuando era sometida a las etapas del tratamiento en forma de masa fundida, por ejemplo, para conformar artículos con una forma determinada. Por lo tanto, el proceso puede comprender una etapa adicional del proceso en la que se descomponga el exceso de iniciador. Preferentemente, dicha etapa del proceso se usa después de que la reacción de polimerización haya acabado y antes de que la resina se haya secado.

Ejemplos para demostrar el inesperado efecto de la adición de peróxidos rápidos durante la caída de presión en la polimerización en suspensión del PVC:

Parte experimental

En un experimento estándar de polimerización en suspensión, un reactor Büchi de acero inoxidable, de 1 litro y con temperatura controlada, provisto de una pantalla separadora, un agitador de tres aspas, un transductor de presión, un tubo de alimentación del VCM, y un tubo de purga de nitrógeno, se cargó con 425 g de agua desmineralizada, Alcotex B72 (1000 ppm en VCM) en una solución al 5 % peso/peso en agua desmineralizada, y se presurizó a 15 barg, usando nitrógeno. Si no se observan fugas, se hace el vacío al reactor y se presuriza con nitrógeno hasta 5 barg, tres veces, hasta que virtualmente haya salido todo el aire. A continuación, se evaca y se carga el reactor con 250 g de VCM de Akzo Nobel Salt & Basics, seguido por el calentamiento del reactor hasta la temperatura de polimerización en 30-60 minutos.

Se añade el peróxido convencional, tal como Trigonox® EHP (Tx HXP), usado para iniciar la polimerización, a través de un procedimiento de puesta en marcha en caliente. El procedimiento de puesta en marcha en caliente significa que el peróxido se añade al reactor a la temperatura de polimerización en un muy corto periodo, es decir 1-5 minutos.

Durante el periodo de caída de la presión de la polimerización, se añade al reactor un iniciador rápido con una semivida, a la temperatura de polimerización, de menos de 0,1 hora, hasta que la presión en el reactor haya caído 3,5 bar. Para la adición del iniciador rápido (adicional), se usa una emulsión de concentración relativamente baja (aproximadamente el 1 % peso/peso). En el ejemplo comparativo, se omitió la adición del iniciador rápido (adicional).

Después de alcanzar dicha caída de presión de 3,5 bar, se paró la dosificación de peróxido y luego se enfrió el reactor a 20-25 °C, se evacó, y se dejó exento de, virtualmente, todo el resto de VCM. Se obtuvo el polímero después de la filtración, se lavó, y se secó (a 80 °C durante 1 hora usando un lecho fluidizado).

Ejemplo 1

Los iniciadores usados (Tx EHP (75 % peso/peso) disueltos en isododecano (25 % peso/peso) y Tx 187 [emulsión acuosa al 0,3 % peso/peso]), la cantidad dosificada, el procedimiento de dosificación y los resultados de la polimerización se presentan en la tabla 1.

Después de alcanzar la temperatura de polimerización, se añade la cantidad mencionada de Tx EHP (calculada sobre VCM) en isododecano, en un periodo de 1-5 minutos.

Tabla 1: los resultados de la polimerización en suspensión del VCM con peroxidicarbonato de di(2-ethylhexilo) (Tx EHP) a 57 °C sin (Ejemplo de comparación) y con (Ejemplo 1) añadir peróxido de diisobutanoilo (Tx 187) durante la caída de presión

	Ejemplo 1	Ejemplo de comparación
Peróxido de puesta en marcha en caliente y cantidad	800 ppm de Tx EHP	800 ppm de Tx EHP
Adición de peróxido durante la caída de presión	80 ppm de Tx 187 durante 30 minutos	Ninguno
Tiempo a presión constante	182 min	180 min
Velocidad de caída de presión	7 bar/h	4 bar/h
Tiempo de polimerización hasta que la presión del reactor ha caído 3,5 barg	210 minutos	230 minutos
Rendimiento de PVC	91 %	87 %

A partir de la tabla 1 se deduce que el proceso del ejemplo 1 tiene claramente una velocidad de caída de presión significativamente más alta, en comparación con el proceso convencional del ejemplo de comparación. Esta velocidad de caída de presión conduce a un tiempo de polimerización más corto. Las velocidades de caída de presión más altas contribuyen, claramente, a un mejor uso de la capacidad de enfriamiento del reactor.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Proceso en el que se usan uno o más iniciadores para polimerizar una mezcla que contiene uno o más monómeros, uno de los cuales es monómero de cloruro de vinilo, en el que al menos parte de los iniciadores se añade a la mezcla de polimerización a la temperatura de reacción cuando la presión en el reactor de polimerización es cayendo debido al agotamiento del monómero de cloruro de vinilo, y en el que el iniciador añadido cuando la presión en el reactor de polimerización está cayendo es un peróxido orgánico que tiene una semivida de 0,0001 hora a 1 hora a la temperatura de polimerización, con la condición de que el polímero formado no se someta a calentamiento dieléctrico mediante radiofrecuencia en presencia de iniciador orgánico adicional, y con la condición adicional de que se excluye un proceso en el que el monómero de cloruro de vinilo se polimeriza en suspensión a 57 °C en presencia de 1.000 ppm de alcohol polivinílico (i) dosificando 330 ppm de peróxido de diisobutanoilo durante 12 minutos y posteriormente 670 ppm de peróxido de diisobutanoilo durante 220 o 245 minutos o (ii) dosificando 480 ppm de 1-(2-ethylhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalato durante 15 minutos y posteriormente 1.120 ppm de 1-(2-ethylhexanoilperoxi)-1,3-dimetilbutil-1-peroxipivalato durante 120 minutos, todas las cantidades basadas en monómero de cloruro de vinilo y todos los peróxidos dosificados como solución de metanol al 0,8 % p/p.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peróxido orgánico tiene una semivida de 0,0001 horas a 0,05 horas a la temperatura de polimerización.
- 15 20 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que también se añade un tensioactivo cuando la presión en el reactor de polimerización está cayendo debido al agotamiento del monómero de cloruro de vinilo para reducir la formación de espuma.