

256.542

P.- 19.435

Nº 48932 US Serial

Nº 713.768-Case 6097-F

256542



256542

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 15 de Marzo de 1960, con el Nº 256.542

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

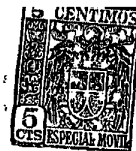
a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MATERIALES POLIMEROS".

Esta invención se refiere a un perfeccionamiento en los métodos para la producción de materiales polímeros y particularmente de copolímeros de acrilonitrilo con un monómero alquil-aromático, por lo menos, tal como estireno o alfa-metiltireno, por polimerización parcial.

Se conoce el procedimiento para preparar copolímeros de estireno-acrilonitrilo y otros muchos tipos de polímeros de adición, polimerizando en masa una mezcla de los monómeros. La polimerización es exotérmica y generalmente exige el control

256542

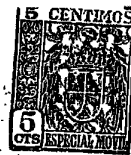


cuidadoso para evitar el recalentamiento y la producción consi-
guiente de copolímeros indeseables de bajo peso molecular. En
general, la mezcla se pone excesivamente viscosa a conversiones
de alrededor de 50% o más, de manera que la polimerización se
5 suele parar poco antes de terminarse, por ejemplo, cuando se han
copolimerizado de 40 a 70% en peso de los monómeros, según sea
la composición de la mezcla de monómeros, con el fin de evitar
el calentar la mezcla durante períodos de tiempo prolongados, lo
cual origina la alteración del copolímero y la producción de man-
10 chas negras u otras impurezas indeseables en el producto. El co-
polímero puede extraerse de la mezcla parcialmente polimerizada
evaporando los ingredientes volátiles, particularmente los monó-
meros que no han reaccionado, bajo presión reducida, en una zona
de desvolatilización y retirando por separado los vapores de los
15 ingredientes volátiles y del copolímero termo-plastificado, de di-
cha zona.

Sin embargo, la separación de los ingredientes volátiles y
el copolímero entre sí presenta dificultades, debido a que la va-
porización de los ingredientes volátiles requiere calentar la mez-
20 cla a temperaturas elevadas mientras se mantiene el copolímero en
un estado termo-plastificado y a presiones que fácilmente vapori-
zan de la misma los ingredientes volátiles. Tales temperaturas
aumentan la tendencia de los monómeros a la polimerización y, a
menos que se controle cuidadosamente la desvolatilización, condu-
25 ce a una alteración del copolímero con los efectos inconvenientes
que se han señalado antes. La técnica ha buscado caminos por los
cuales poder controlar la polimerización de los monómeros durante
la desvolatilización, con objeto de evitar las dificultades antes
mencionadas, pero el progreso conseguido ha sido escaso.

30 Se ha encontrado ahora que estas dificultades, particularmen

256542



te la formación de color y la formación de manchas negras en el polímero pueden prevenirse por completo o evitarse de modo sustancial por el procedimiento de la presente invención, a pesar de la presencia en la mezcla de polimerización de un monómero termosensible tal como el acrilonitrilo. De acuerdo con el nuevo procedimiento, se polimeriza parcialmente monómero o una mezcla de monómeros, y el monómero o monómeros sin polimerizar se separan posteriormente por desvolatilización en dos fases. La primera fase se realiza a temperatura relativamente baja, manteniendo preferiblemente la temperatura de las superficies del desvolatilizador por debajo de la temperatura de descomposición de los vapores del monómero. La segunda fase se realiza a una temperatura sustancialmente mayor, bajo una presión que es sustancialmente inferior a la presión atmosférica.

El nuevo método de la presente invención puede emplearse con particular ventaja en la preparación de polímeros o copolímeros partiendo de una mezcla de monómeros que está constituida por (o contiene) un hidrocarburo alquénil aromático, tal como estireno o alfa-metilestireno, y acrilonitrilo, y particularmente con aquellas mezclas de monómero en las que el contenido de acrilonitrilo está comprendido entre 20 y 35% en peso, calculado con relación al peso de la mezcla monómera. La mezcla monómera puede contener, además, un diluyente que, preferiblemente, es un disolvente aromático; por ejemplo, hidrocarburos aromáticos no sustituidos o halogenados. Con las mezclas monómeras antes mencionadas de hidrocarburo alquénil aromático-acrilonitrilo, se prefieren los diluyentes que tienen una temperatura de ebullición comprendida entre unos 120° y 200° C. El diluyente se emplea ventajosamente en una relación que corresponde hasta aproximadamente 30%, calculado con relación al peso del monómero o monómeros del material de partida.

256542



La temperatura exacta de desvolatilización que hay que emplear en la primera y segunda fases, así como la presión más favorable mantenida depende en gran parte de la naturaleza y composición de las mezclas monómeras. Con las mezclas hidrocarburo alquénil aromático-acrilonitrilo, se ha encontrado que se consiguen los resultados mejores si la primera fase de desvolatilización se realiza a una temperatura comprendida entre 120 y 190° C. Por tanto, es conveniente mantener la temperatura de las superficies de transferencia térmica de la unidad de desvolatilización por debajo de 210° C. La presión absoluta en la primera fase de desvolatilización puede ser mayor o menor que la atmosférica, dando en la mayoría de los casos los resultados óptimos una presión comprendida entre 150 y 1000 mm. Hg. Suele ser generalmente conveniente continuar la primera fase de la desvolatilización hasta que se ha separado de la mezcla polímero-monómero por lo menos 50% del monómero o monómeros que no han reaccionado. La segunda fase de la desvolatilización se realiza, en el caso de mezclas de monómeros que contienen acrilonitrilo, a una temperatura comprendida entre 210 y 260° C., manteniendo convenientemente la presión por debajo de 150 mm. Hg.

Según esto, el procedimiento de la presente invención, tal como se aplica a una mezcla monómera de hidrocarburo alquénil aromático-acrilonitrilo se practica por polimerización, si se desea en presencia de un diluyente hidrocarbonado aromático o de un derivado nuclear del mismo como modificador de polimerización, hasta que se ha transformado entre 40 y 70%, aproximadamente del monómero.

La mezcla de reacción de polímero y monómero sin reaccionar se calienta luego entre 120 y 190° C. en un desvolatilizador de primera fase a una presión absoluta comprendida entre 150 mm. y 1000 mm. de mercurio y que tenga superficies de transferencia térmica no

256542



más calientes de 210° C., hasta que se ha separado por lo menos la mitad del acrilonitrilo libre presente. Simultáneamente, la polimerización continúa en el desvolatilizador de primera fase, de manera que el producto del mismo contiene entre 60 y 95% de polímero, estando constituido el resto por diluyente y monómeros sin reaccionar. El producto polímero procedente del desvolatilizador de primera fase se calienta luego en un desvolatilizador de segunda fase a temperatura comprendida entre unos 210 y 260° C. a una presión absoluta no mayor de 150 mm. de mercurio. El contenido de volátiles se reduce así a 1%, aproximadamente, y el de acrilonitrilo a 1000 ppm. o menos, aproximadamente, sobre la base del polímero, siendo el producto aproximadamente 99% o más de un copolímero de hidrocarburo alquénil aromático-acrilonitrilo, según se indica. El producto acabado es un copolímero termoplástico que tiene buen color y está prácticamente libre de manchas negras. Es preferible emplear un hidrocarburo aromático de alto punto de ebullición o un derivado del mismo halogenado en el núcleo, como diluyente o modificador, para ayudar a volatilizar el acrilonitrilo libre y rebajar la viscosidad del medio de reacción de manera que se controle más fácilmente la reacción exotérmica.

Ejemplo 1

Una mezcla de carga de 24,7% de acrilonitrilo, 60,3% de estireno y 15,0% de dietilbenceno se bombeó continuamente hasta un sistema de polimerización con recirculación mantenido a unos 137° C. Simultáneamente se retiraba producto del sistema de polimerización y se bombeaba al sistema desvolatilizador de primera fase de un sistema de dos fases, a la velocidad necesaria para mantener una composición del producto del polimerizador de aproximadamente 6,5% de acrilonitrilo, 11,8% de estireno, 15,0% de dietilbenceno y 66,7% de copolímero estireno-acrilonitrilo.

256542



El producto del polimerizador se desvolatilizó en dos fases dispuestas en serie, estando constituida cada fase por los elementos siguientes:

- 5 (1) un cambiador térmico de vaina y tubos para calentar la solución de polímero,
- (2) un tanque de volatilización con camisa que funcionaba en vacío, para separar vapor y solución viscosa de polímero,
- (3) condensador de vapor,
- (4) fuente de vacío,
- 10 (5) bomba para retirar el polímero del tanque de volatilización.

A. Condición operatoria de desvolatilizador de primera fase:

1. Composición de alimentación: la misma que el producto polimerizador indicado arriba.
- 15 2. Temperatura de las superficies de calefacción del cambiador térmico: 202° C.
3. Solución de polímero bombeada hasta el cambiador térmico a 140° C. y retirada a 168° C.
4. Presión absoluta en el tanque de volatilización: 350 mm. de mercurio.

20 B. Condiciones operatorias del desvolatilizador de segunda fase:

1. Composición de alimentación según se obtiene del desvolatilizador de primera fase: 0,3 por ciento de acrilonitrilo, 2,7% de estireno, 5,5% de dietilbenceno y 91,5 por ciento de copolímero.
- 25 2. Temperatura de las superficies de calefacción del cambiador térmico: 290° C.
3. Solución de polímero bombeada hasta el cambiador térmico a 168° C. y retirada a 242° C.
- 30 4. Presión absoluta en el tanque de volatilización: 50 mm. de mercurio.

256542



5. El producto final que contenía aproximadamente 1,0% de sustancias volátiles se enfrió, se granuló y se empaquetó.

El equipo estuvo funcionando durante 40 días continuamente y luego se desmontó y se inspeccionó. Las superficies calefactoras tubulares de ambas fases de desvolatilización se encontraron prácticamente libres de acumulaciones carbonosas. Igualmente, la contaminación promedio de manchas del producto, tal como se aprecia mirando un moldeo de plástico de 6 mm. x 50 mm. x 88 mm. que pesa unos 32 grs., contra un fondo blanco y contando las manchas visibles fué de unas 3 manchas. Todas las propiedades físicas del producto fueron normales y satisfactorias.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para la producción de materiales polímeros por polimerización parcial de monómeros o mezclas de monómeros, que contienen por lo menos un monómero termosensible, tal como acrilonitrilo, con eliminación subsiguiente del monómero o monómeros no polimerizados, por desvolatilización, caracterizado por que la desvolatilización se realiza en dos fases, verificándose la primera fase a una temperatura relativamente baja en un desvolatilizador, manteniendo la temperatura de sus superficies por debajo de la temperatura de descomposición de los vapores de monómero, y la segunda fase se realiza a una temperatura sustancialmente mayor bajo una presión que es sustancialmente menor que la atmosférica.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, ca

256542



racterizado porque la mezcla de monómeros está constituida por (o contiene) un hidrocarburo alquénil aromático, tal como estireno o alfa-metil estireno, y acrilonitrilo.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque el contenido de acrilonitrilo de la mezcla de monómeros está comprendido entre 20 y 35% en peso calculado sobre el peso de la mezcla de monómeros.

10 4.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la mezcla de polimerización contiene además un diluyente que es preferiblemente un disolvente aromático, tal como hidrocarburos aromáticos no sustituidos o halogenados que tienen un punto de ebullición de aproximadamente 120 a 200° C., y que se emplea ventajosamente en una relación que corresponde hasta 30%, calculado sobre el peso del monómero o monómeros de la mezcla de partida.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la polimerización se realiza hasta una conversión entre 40 y 70% en peso.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la primera fase de desvolatilización se realiza a una temperatura comprendida entre 120 y 190° C., manteniendo preferiblemente la temperatura de las superficies de transferencia térmica de la unidad de desvolatilización, por debajo de 210° C.

25 7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la presión absoluta en la primera fase de desvolatilización se mantiene entre los límites de 150 a 1000 mm. de Hg.

258542



5 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la primera fase de la desvolatilización se continúa hasta que se ha separado por la desvolatilización por lo menos 50% del monómero o monómeros que no han reaccionado.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la segunda fase de la desvolatilización se realiza a una temperatura comprendida entre 210 y 260° C.

10 10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la presión en la segunda fase de la desvolatilización se mantiene por debajo de 150 mm. de Hg.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o cualquier combinación de las mismas, caracterizado porque la segunda fase de la desvolatilización se continúa hasta que queda en el polímero desvolatilizado menos de 1% en peso de monómero.

20 12.- Un procedimiento para la producción de materiales polímeros por polimerización parcial y separación de monómero que no ha reaccionado, por una desvolatilización en dos fases, sustancialmente como se ha descrito en la memoria descriptiva y en el ejemplo anteriores.

25 13.- Un procedimiento para la producción de materiales polímeros.

256542



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

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

5

Madrid, 17 de Mayo 1900

P.A.

EFG.