

275567



Ya se conoce el polimerizar los monómeros vinílicos en cubas, recipientes verticales en presencia de una fase gaseosa.

5 También se conoce el uso de recipientes de polimerización del tipo de cuernos invertidos o pipa larga.

Estos diversos procedimientos presentan todos los inconvenientes del trabajo en presencia de una fase gaseosa, en general en presencia de un gas inerte o de aire y de acumulaciones de polímeros formados en las partes superiores.

10 La presencia de una fase gaseosa es siempre susceptible de provocar fenómenos de degradación o de alteración de las sustancias que entran en acción y de los productos resultantes.

15 La acumulación del polímero o del copolímero formado, provoca fenómenos de revestimiento de las paredes superiores, es decir, de depósitos adherentes de partículas sólidas de los polímeros o copolímeros formados.

20 Se sigue la necesidad de una limpieza completa de las cubas de polimerización. Todos estos sistemas conducen, en la práctica, a la polimerización discontinua o semi-continua.

25 Aunque se enfoque y tenga ante la vista la polimerización continua, la limpieza frecuente de las cubas de polimerización necesaria para eliminar los revestimientos o partes duras que se acumulan en las paredes, haría ilusorio el trabajo en forma continua.

30 Además, la polimerización en una solución acuosa de uno o varios monómeros vinílicos y más especialmente del acrilonitrilo escogido a título de ejemplo o de una mezcla de monómeros que lo contenga, necesita poner en acción grandes volúmenes de agua por razón del pequeño coeficiente de solubilidad del monómero o monómeros.

2755670



La presente invención remedia estos inconvenientes haciendo posible una polimerización continua en ausencia de una atmósfera gaseosa y con una cantidad de agua reducida sin que se formen depósitos en las paredes de la cuba de reacción.

El procedimiento según la invención se caracteriza en que los reactivos: una solución saturada, a una temperatura próxima a la temperatura ambiente del monómero o monómeros, por una parte, y la solución del catalizador, por otra, se introducen en ciclo continuo, por unos tubos separados que desembocan en el centro de uno de los frascos de una cuba cilíndrica horizontal completamente llena de líquido y dotada de un agitador o batidor. La longitud de penetración de los tubos de alimentación en la cuba es diferente.

El dispositivo que permite aplicar el procedimiento que constituye el objeto de la invención, comprende un reactor o recipiente donde tiene lugar la reacción, de tipo horizontal que lleva una entrada para los reactivos situada en el eje del cilindro, y formada por lo menos por dos tubos de introducción cuyos orificios tienen fases distintas, una salida para la masa polimerizada, un tambor de agitación formado por lo menos por dos discos unidos entre sí, unos dispositivos de irrigación del cebador, entrada interna del reactor y, del disco vecino y del cojinete del tambor de agitación, un aparato de tipo conocido para la escaldadura de la masa polimerizada con vistas a la recuperación y volver a introducir en el ciclo en el reactor los monómeros que no hayan reaccionado, un separador centrífugo continuo para la separación del polímero o copolímero, y un órgano para volver a introducir en el ciclo las aguas madres en el reactor de polimerización.

275587



El reactor horizontal es de pared doble para permitir el acondicionamiento eventual de los productos de reacción.

Los dispositivos reivindicados permiten la realización de un ciclo perfecto de polimerización, escaldadura y separación del polímero con recuperación del monómero.

La polimerización en un reactor horizontal, en fase únicamente líquida, presenta la ventaja de impedir las acumulaciones de los productos polímeros en la parte superior evitando así la formación de depósitos nefastos con los cambios térmicos. Además, la forma cilíndrica horizontal asegura una repartición más ventajosa del volúmen.

Las barras que unen los discos que soportan el tambor de agitación pueden ser huecas o macizas.

La irrigación del cebador, entrada interna del recipiente de reacción, y del disco vecino y del cojinete del tambor agitador situado en el interior del recipiente de reacción, al crear una zona de dilución, impide la formación de depósitos o sedimentos sobre las partes metálicas.

La disposición de los tubos de entrada para la introducción de los reactivos, juega un papel importante desde el punto de vista de formación de sedimentos.

Los tubos están enlazados y sus orificios están en distintas fases.

Esta disposición particular permite evitar la obstrucción de los tubos como consecuencia de los depósitos duros formados por los productos de polimerización.

Los materiales usados para la construcción del recipiente donde tendrá lugar la polimerización, se escogen según sus características de resistencia química y mecánica. El aparato se puede hacer de acero inoxidable, de níquel, aluminio o de un metal cualquiera vitrificado o forrado con material plásti-

275567



co y hasta de material plástico.

La introducción de una solución saturada de los monómeros en el recipiente de reacciones a una temperatura suficientemente baja, hace inútil o innecesario el acondicionamiento del recipiente horizontal de reacciones. Por ejemplo, la suspensión de monómero se introduce a la temperatura ambiente para mantener en el recipiente una temperatura constante de 50°C.

Las figuras adjuntas, presentadas a título de ejemplo ilustrativo y de ningún modo limitativo, permiten comprender mejor el procedimiento y el dispositivo que constituyen el objeto de la invención.

La figura 1ª, muestra esquemáticamente la sucesión de los aparatos que permiten la polimerización continua.

La figura 2ª, muestra más detalladamente el recipiente donde se lleva a cabo la polimerización, del tipo reivindicado.

La figura 3ª, representa una vista detallada de la irrigación del cebador -entrada interna del recipiente de reacciones - y del disco vecino y del cojinete del tambor de agitación.

Según la figura 1ª, se hacen llegar al recipiente (1) donde se lleva a cabo la polimerización, los monómeros M_1 y M_2 que proceden de unas cubas de almacenamiento (2 y 3), a lo largo de los conductos (7,8,12,13 y 14); el sistema catalítico formado por los compuestos P y B depositados en las cubas (4 y 5) a lo largo de los conductos (9,10 y 15); y eventualmente otros compuestos designados por H susceptibles de modificar el curso de la reacción depositados en la cuba (6), a lo largo de los conductos (11 y 16).

Una bomba (22), de un tipo cualquiera, por ejemplo de

275567¹⁶



pistón o émbolo, envía al depósito de reacciones cantidades exactamente dosificadas de diversos reactivos de polimerización, y la bomba de emulsión (23), de un tipo conocido, emulsiona los monómeros M_1 y M_2 , las aguas madres almacenadas en (25) y conducidas por el conducto (26), y los monómeros recuperados por escaldadura y conducidos por el conducto (13).

Los monómeros M_1 y M_2 se introducen en el recipiente de reacciones (1) por un tubo de entrada (17), y el sistema catalítico por el tubo de entrada (18) enlazado al primer tubo (17) pero con distinta fase.

El agua de irrigación de la empaquetadura del tambor de irrigación se almacena en (19) y se conduce al recipiente de reacción justamente por encima de la empaquetadura (21) por el conducto (20).

Los productos de polimerización que llenan por completo el recipiente de reacciones se evacuan de un modo continuo por la salida (24) y el conducto (27), y se someten a escaldadura en el aparato (28) con el fin de recuperar los monómeros que no hayan reaccionado y que vuelven a entrar en el ciclo pasando al recipiente de reacciones por el conducto (13).

La masa escaldada se separa continuamente en un separador centrífugo (29) de un tipo conocido. Las aguas madres junto con las primeras aguas de lavado procedentes de una cuba (30) y conducidas al separador centrífugo por el conducto (31), se vacían por el conducto (32), se almacenan en (25) y vuelven a entrar en el ciclo de operación por el conducto (26).

La figura 2^a representa con más detalle el recipiente (1) de tipo horizontal donde tiene lugar la polimerización.



El recipiente (1) lleva una entrada para los reactivos situada en el eje del cilindro y formada por dos tubos de introducción (17 y 18) cuyos orificios están en distinta fase, una salida (24) para la masa polimerizada, un tambor de agitación (33) formado por dos discos (34 y 35) unidos entre sí por dos barras (36 y 37).

El recipiente (1) tiene una pared doble para permitir su acondicionamiento mediante líquidos acondicionadores conducidos por las entradas (38 y 39), y evacuados por las salidas (40 y 41).

El sistema de irrigación detallado en la figura 3ª, lleva un conducto (20) que dirige el agua justamente encima de la empaquetadura (21) del tambor de agitación (33) y en un punto situado entre el cebador, que constituye la entrada al recipiente de reacciones (42), y el disco vecino (34) del tambor de agitación.

Esta disposición hace posible la irrigación de la empaquetadura, del cebador (42) y del disco (34).

El ejemplo siguiente, no limitativo, se refiere a la polimerización de una mezcla de monómeros de acrílo-nitrilo y de metacrilo de metilo.

Por uno de los tubos de entrada al recipiente donde se ha de realizar la polimerización se hace llegar una suspensión de acrílo-nitrilo a un ritmo de 31 Kg/hora, y de metacrilato de metilo procedente de nuevas aportaciones de monómeros a un ritmo de 25,5 Kgs/hora y de recuperados por escaldadura en 168 litros H_2O/h a un ritmo de 5,5 Kgs/hora.

El sistema de catalisis, por ejemplo un sistema redox (reducción-oxidación), obtenido mediante mezcla de 134 gr/hora de $(NH_4)_2S_2O_8$ en 1 litro de H_2O/h y de 107 gr/hora de $NaHSO_3$ en 5 litros de H_2O/h se introduce en el segundo tubo

8-

75567



que desemboca por ejemplo 15 cm. más allá del orificio de entrada de los monómeros.

Eventualmente se añade ácido al recipiente de reacciones cerca del punto de llegada de los reactivos para lograr el pH deseado. $L'H_2SO_4$ se puede añadir al sistema redox o a la solución de monómeros, justamente antes de introducirlos en el recipiente donde va a tener lugar la polimerización, o se puede introducir en éste por un conducto situado en un punto cualquiera en la entrada del recipiente mencionado.

También se pueden añadir otros cuerpos susceptibles de modificar el curso de la polimerización, introduciéndoles por un conducto suplementario, bien enlazado con los otros dos tubos, bien que desembocque en un lugar cualquiera del recipiente. Por ejemplo, el ácido se puede añadir en forma de mezcla que contenga 5 gr/ hora de ácido sulfúrico, 1,31 gr. por hora de sal de Mohr y 1,02 litros/hora de agua.

Para evitar que se formen depósitos en el cebador, entrada interior del recipiente de reacciones, en el disco y cojinete del tambor de agitación situado en el interior del recipiente, esta sección se riega introduciendo 9 litros de agua por hora.

El tiempo medio de permanencia de los reactivos en el aparato es de unas 2 horas.

El tambor de agitación lleva unos discos soportes unidos por tres tubos y que giran a 65 revoluciones por minuto.

La agitación se debe escoger de un valor tal que se facilite el filtrado ulterior de la suspensión.

A la salida del recipiente donde se efectúa la polimerización, la suspensión del polímero se somete a una escaldadura que permite recuperar los monómeros que no han reaccionado, y llegar a un grado dado de des-absorción del polímero.

275567



La escaldadura se conduce preferentemente a una temperatura y durante una duración tales que la suspensión que salga del aparato tenga la siguiente composición:

	agua	88,4%
5	polímero	11,6%
	acrilo-nitrilo monómero	0,25%
	producto salado	0,8%

Se separa el polímero, y las aguas madres junto con las primeras aguas de lavado del polímero vuelven a entrar en el ciclo de polimerización.

NOTA

En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de monómeros vinílicos, caracterizado porque son utilizados reactivos tales como: una solución saturada poco más o menos a la temperatura ambiente, por una parte, y la solución del catalizador, por otra; se introducen en un ciclo continuo por unos tubos separados, por el centro de uno de los cebadores de una cuba cilíndrica horizontal completamente llena de líquido y dotada de un agitador: la longitud de penetración de los tubos de alimentación en la cuba es diferente.

2ª.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de monómeros vinílicos, según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende la introducción en el recipiente de polimerización de una solución saturada de monómeros a una temperatura tal que resulte innecesario el acondicionamiento del recipiente.

3ª.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de monómeros vinílicos, caracterizado porque

10-275507



el aparato consta de un recipiente de tipo horizontal donde
tienen lugar las reacciones, llevando una entrada para los
reactivos, situada en el eje del cilindro y formada por lo
menos por dos tubos de introducción enlazados, cuyos ori-
ficios están en distintas fases; una salida para la masa
polimerizada; un tambor de agitación formado por lo menos
por dos discos unidos entre sí; unos dispositivos de irriga-
ción del cebador, entrada interior del recipiente citado,
del disco vecino y del cojinete del tambor de agitación; un
aparato para la escaldadura de la masa polimerizada con vis-
tas a recuperar y volver a introducir en el ciclo de opera-
ción los monómeros que no hayan reaccionado; y un órgano
para volver a introducir en el ciclo las aguas madres en el
recipiente donde tiene lugar la polimerización.

15 4ª.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimeri-
zación continua de monómeros vinílicos, según la reivindica-
ción anterior, caracterizado porque comprende una entrada pa-
ra los reactivos formada por lo menos por dos tubos de in-
troducción, cuyos orificios tienen distintas fases, y una sa-
lida para la masa polimerizada, un tambor de agitación forma-
do por lo menos por dos discos unidos entre sí por lo menos
por dos barras huecas o macizas, y unos dispositivos de irri-
gación del cebador de entrada interior del citado recipiente,
del disco cercano y del cojinete del tambor de agitación si-
tuado en el interior del recipiente.

25 5ª.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimeri-
zación continua de monómeros vinílicos, según las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque comprende unos elemen-
tos para regar el cebador, entrada interior del recipiente de
reacciones, el disco próximo y el cojinete del tambor de agita-
ción situado en el interior del referido recipiente.



275567^s

6^a.-Nuevo procedimiento y dispositivo para la polimerización continua de monómeros vinílicos, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tambor de agitación giratorio comprende por lo menos dos discos unidos por dos tubos, llevando un cojinete en el lado de entrada situado en el interior del recipiente de reacciones y regado de una manera continua por un líquido que impide las incrustaciones.

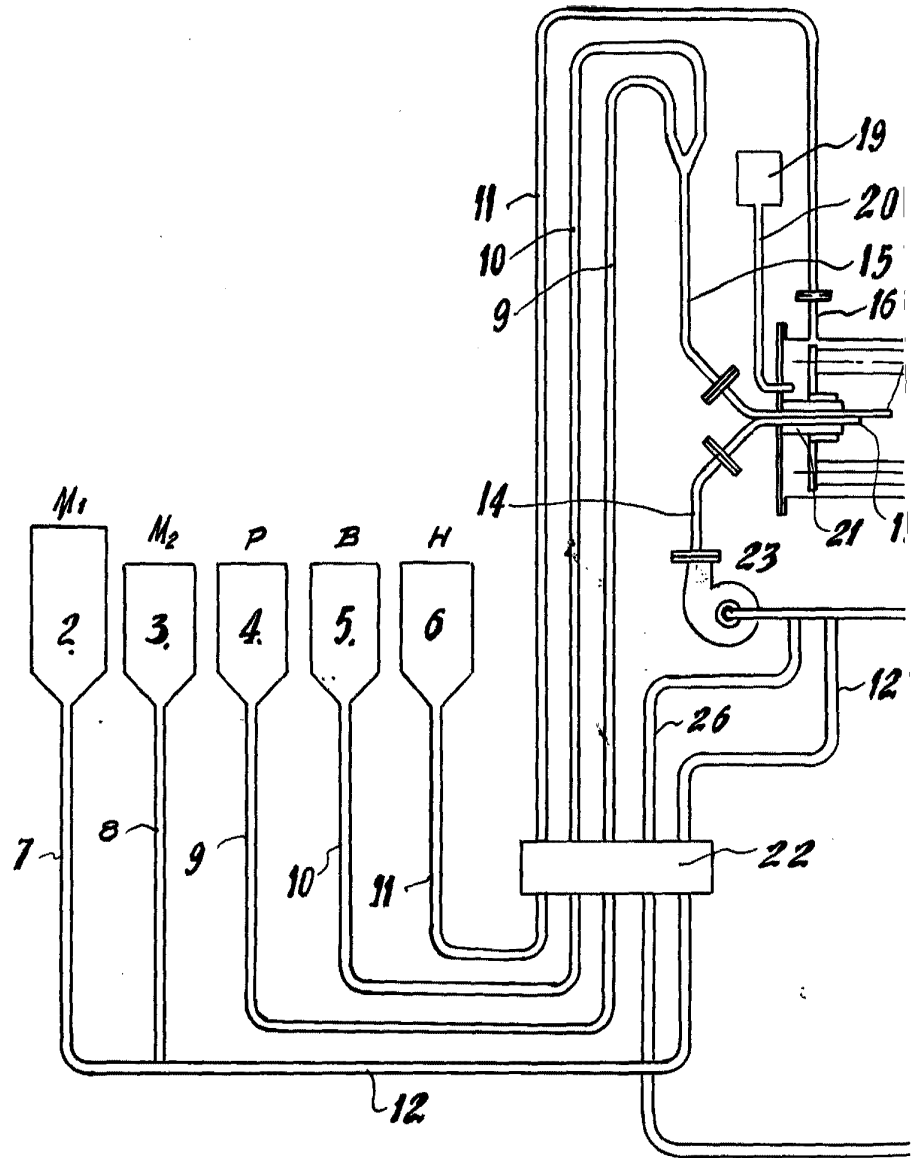
5

7^a.-NUEVO PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA POLIMERIZACIÓN CONTINUA DE MONOMEROS VINILICOS.-----

10

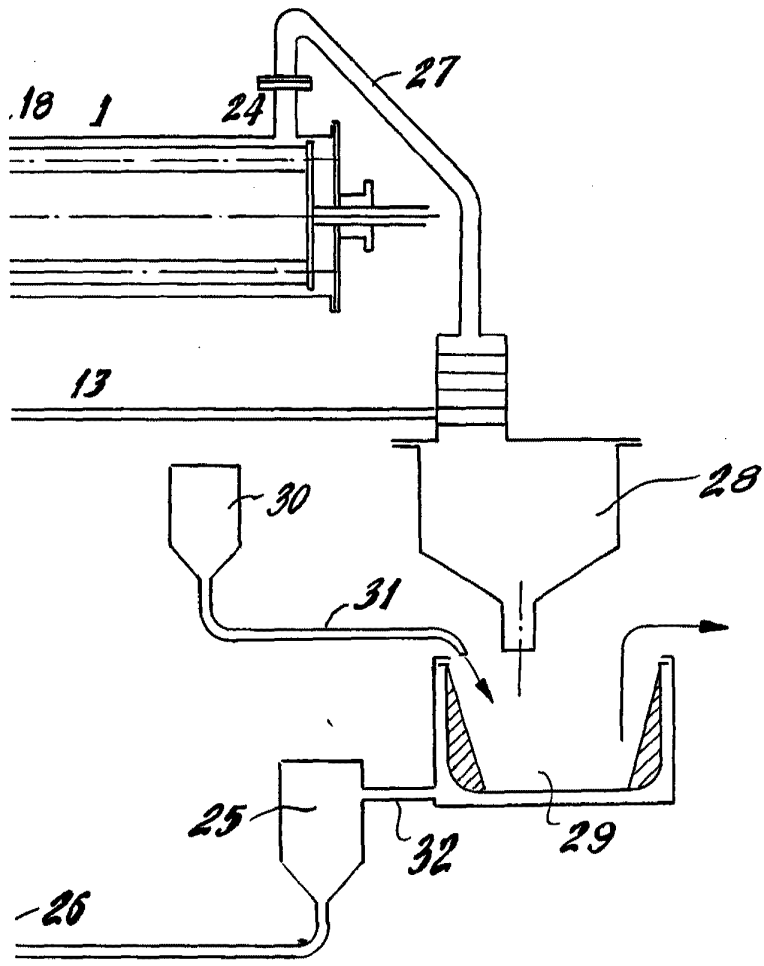
Según se describe en la presente memoria que consta de once hojas escritas a máquina y dibujos.

Madrid, 16 de marzo de 1.962





2756



.1

Handwritten signature or initials.

275567

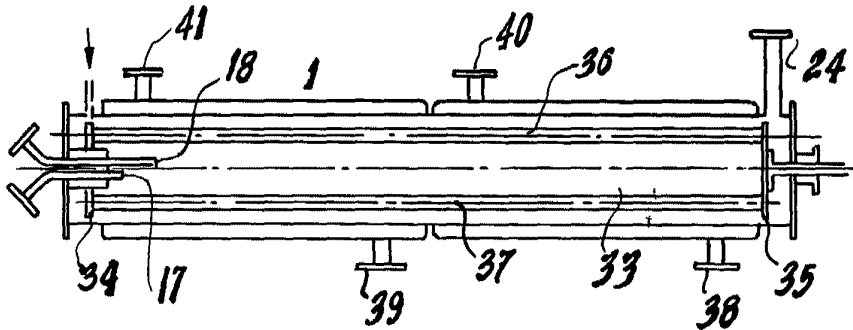


Fig. 2

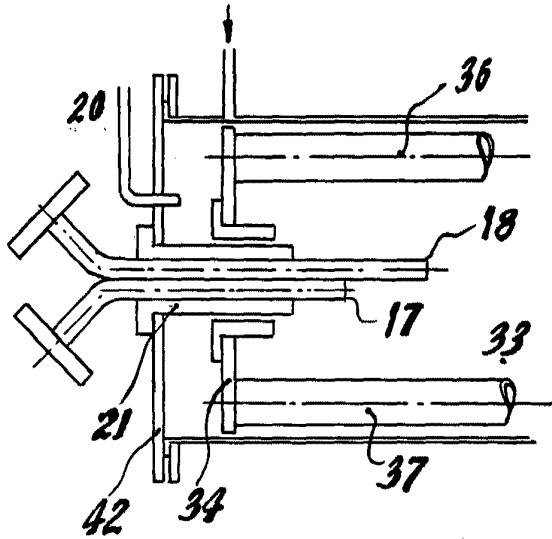


Fig. 3

BOCALA VARIABLE
16 MAR 1964