

404566

404566

PATENTE DE INVENCION

PC 1140.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE POLIMERIZADORES

Int. Cl. <sup>2</sup> : C 08 F
--------------------------------

*Solicitante* RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6, rue Piccini, 75-Paris 16e, Francia

La presente invención se refiere a perfeccionamientos aportados en la construcción de polimerizadores para la polimerización en masa, es decir en ausencia de cualquier disolvente, diluyente o agente de dispersión,

5. de los derivados del etileno cuyos polímeros son insolu-

POOR QUALITY

404566

- 2 -



bles en sus monómeros.

La polimerización en masa de estos derivados del etileno y principalmente del cloruro de vinilo, presenta un cierto número de dificultades debidas en gran parte al hecho de que la reacción es exotérmica y que es necesario prever medios eficaces para eliminar correctamente y regularmente las calorías desprendidas y conferir así calidades regulares a los productos obtenidos.

5.

10.

15.

Durante la polimerización en masa, se comprueba en efecto que el conjunto de la materia en curso de polimerización toma rápidamente el estado pulverulento. Por ejemplo, si se trata de cloruro de vinilo, este estado pulverulento se alcanza a partir de que el 20 % solamente de la materia está polimerizada. Ahora bién este estado se presta mal a los intercambios de calor y a la eliminación correcta y regular de las calorías desprendidas durante la reacción a través de las paredes de los autoclaves, generalmente utilizados como reactores.

20.

25.

30.

Los medios utilizados para remover esta masa pulverulenta y renovar así sus contactos con las paredes permiten remediar más o menos eficazmente este inconveniente. Sin embargo es difícil con los medios de agitación utilizados hasta el presente, obtener una dispersión homogénea de las partículas sólidas de polímero en la fase vapor del monómero. Esta distribución irregular de las partículas de polímero en curso de crecimiento, debido a que la polimerización del monómero adsorbido que contienen ocasiona la formación de agregados que, al final de la operación, conducen frecuentemente a resinas de granulometría muy variable en un mismo lote, hasta incluso a costras.



- Ya se ha propuesto como agitador de los aparatos del tipo "Ribbon Blender" que comprenden una o varias cintas enrolladas en espiras semicoidales y fijadas coaxialmente sobre un mismo árbol rotativo que atraviesa el autoclave según su eje. Los aparatos mezcladores de este tipo están constituidos en principio por una artesa en la que giran dos cintas enrolladas en hélices de "pasos opuestos equilibrados". Estas dos cintas funcionan a la manera de una bomba, una de las cintas desplaza la materia en un sentido y la otra en sentido opuesto. Cuando los "pasos están equilibrados", no hay finalmente transporte de materia hacia una o la otra de las extremidades. Pero esto es válido cuando el aparato está lleno y cuando el volumen de materia no varía en el transcurso de la operación. Ahora bien en el transcurso de la polimerización la densidad de la mezcla sufre variaciones y la porción de agitador sumergida varía y se comprueba que hay transporte y acumulación del producto en una de las extremidades lo que disminuye la eficacia de la agitación.
- En la patente francesa Nº 1.360.251 a nombre de la solicitante, se ha propuesto, para evitar este inconveniente, un sistema de agitación del tipo con marcos que comprende uno o varios marcos fijados coaxialmente sobre un mismo árbol rotativo que atraviesa el autoclave según su eje, formando la periferia de la parte activa del marco pala que coincide sensiblemente con el contorno interior del autoclave.
- Sin embargo aunque en el caso del empleo de agitadores del tipo "Ribbon Blender" así como el de agitadores del tipo con marcos descritos anteriormente se obser-

404566

- 4 -



va la formación de costras sobre la pared del árbol del agitador en el transcurso de la polimerización. El árbol del agitador presenta además los inconvenientes siguientes:

5. - No contribuye más que debilmente al aumento de la inercia y por tanto de la rigidez del agitador al mismo tiempo que aumenta considerablemente su volumen. La rigidez de un agitador crece en efecto con su inercia y para obtener una inercia dada es preciso tanta mayor cantidad de materia cuanto más próxima está esta materia del eje de rotación.
10. - No contribuye practicamente a asegurar la agitación del medio reaccional.
15. - No aporta más que una pequeña contribución a los intercambios térmicos entre el agitador y el medio reaccional en razón de una parte, por un caudal dado de fluido intercambiador de calor en el interior del agitador, de la velocidad relativamente pequeña de dicho fluido en el interior del árbol y, por otra parte, principalmente de la pequeña velocidad de desplazamiento de la materia en la proximidad del eje del autoclave.
20. - Impide cualquier introducción de ingredientes según el eje del autoclave. Los citados ingredientes no pueden introducirse más que por un orificio practicado en la pared del autoclave. El paso, en cada vuelta, de las palas del agitador delante del orificio de introducción perjudica su distribución y puede entrañar la formación de depósitos.
25. Los perfeccionamientos que constituyen el objeto de la invención, que permiten evitar estos diferentes
- 30.



inconvenientes, al efectuar la polimerización en masa de los derivados del etileno cuyos polímeros son insolubles en sus monómeros, consisten en aplicar a un autoclave fijo, con eje generalmente horizontal, provisto de un sistema de agitación del tipo de marcos, o varios marcos fijados coaxialmente sobre dos goznes orientados según el eje del autoclave, formando el contorno de la parte activa de los marcos pala que coincide sensiblemente con el contorno interior del autoclave, estando enlazadas las citadas palas entre sí por un contraventeado.

La solicitante ha encontrado en efecto que utilizando un agitador del tipo con marcos cuyo árbol rotativo está reemplazado por dos goznes y cuya rigidez está conservada por medio de un contraventeado de las partes activas de los marcos se observa al final de la polimerización una ausencia total de costras sobre la pared del agitador. El empleo de tales agitadores hace posible por otra parte la realización de autoclaves de capacidad superior a  $35 \text{ m}^3$  y posibles de realizar con agitadores de árbol rotativo que atraviese el autoclave, en razón de la flecha importante sufrida por el árbol.

Según una variante particularmente ventajosa, los goznes que arrastran los marcos, las palas de los marcos y los contravientos son huecos y pueden estar recorridos por un fluido intercambiador de calor.

El aparato comprende ventajosamente varios marcos o semimarcos, siendo su número ilimitado, y éstos están fijados sobre los goznes con el fin de obtener las mejores condiciones de trabajo desde el punto de vista mecánico. Así en el caso en que haya dos marcos éstos son

404566

- 6 -



perpendiculares; cuando el aparato comprenda tres semi-marcos, éstos forman entre sí, dos a dos, un ángulo de 120 grados.

5. En el caso en que haya dos marcos perpendiculares el contraventeado comprende ventajosamente por una parte series de cuatro contravientos que forman cada una un cuadrado en planos perpendiculares al eje del autoclave y por otra parte series de cuatro contravientos, enlazando las unas, cada una dos a dos los vértices situados sobre dos palas consecutivas de dos cuadrados consecutivos, enlazando las otras los vértices de los cuadrados extremos al gozne contiguo.

10. Cuando el aparato comprenda tres semi-marcos a 120 grados el contraventeado comprende ventajosamente por una parte series de tres contravientos que forman cada una un triangulo equilateral en planos perpendiculares al eje del autoclave y por otra parte series de tres contravientos enlazando las unas, cada una dos a dos los vértices situados sobre dos palas consecutivas de dos triángulos consecutivos, enlazando las otras los vértices de los triángulos extremos al gozne contiguo.

15. Según otro modo de realización, la parte activa de los marcos que forman pala está ligeramente curvada, obteniéndose esta disposición disponiendo las dos extremidades de las palas sobre dos generatrices de los goznes no situadas en la prolongación una de la otra, siendo el decalado máximo entre las dos extremidades de una vuelta.

20. El polimerizador perfeccionado es aplicable a todos los derivados del etileno cuyos polímeros son insolubles en sus monómeros, en particular al cloruro de vi-

30.

404566

- 7 -



- nilo, al cloruro de vinilideno, al acrilonitrilo, al fluoruro de vinilo, etc., así como a los copolímeros de los citados monómeros entre sí o con otras sustancias polimerizables, presentando estos copolímeros igualmente la característica de ser insolubles en la mezcla de los monómeros considerados, en las condiciones operatorias. Se aplica igualmente a la polimerización bajo baja presión de las olefinas inferiores tales como el etileno o el propileno en presencia de catalizadores convenientes.
- 5.
10. A continuación se da, a título de ejemplos, con referencia a la plancha única de dibujo adjunta, una descripción de dos modos de realización de un autoclave de polimerización provisto de un agitador según la invención.
15. Las figuras 1 y 2 representan una vista en sección vertical según el eje del autoclave.
- Sobre la figura 1 la parte activa de los marcos que forma pala es rectilínea.
- En la figura 2 la parte activa de los marcos que forma pala está ligeramente curvada.
20. El autoclave 1 con eje horizontal está rodeado por una camisa 2 en la que circula un fluido intercambiador de calor que entra por una tubuladura 3, unida por un conducto (no representado) a una fuente de fluido y que sale por una tubuladura 4. El autoclave 1 comprende en su parte superior una tubuladura 5 para la carga del monómero y de los reactivos necesarios y una tubuladura 6 para la evacuación del monómero que no haya reaccionado al final de la operación. En su parte inferior el autoclave 1 posee una tubuladura 7, accionada por una válvula
- 25.
30. 8 para la descarga del polímero. Las tubuladuras 5 y 7 de

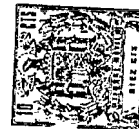
404566

- 8 -



admisión del monómero y de evacuación del polímero están situadas preferentemente en las extremidades opuestas.

5. El autoclave 1 está provisto de un agitador de marcos que comprende tres semi-marcos a 120 grados constituidos por una lámina que forma pala tal como 9 fijada en sus extremidades 10 y 11 sobre dos goznes 12 y 13 orientados según el eje del autoclave 1 y soportados por palieres 14 y 15, estando asegurada la estanquidad por prensa-estopas 16 y 17.
10. Las palas tales como 9 están enlazadas entre sí por un contraventeado que comprende por una parte series de tres contravientos tales como 18 y por otra parte series de tres contravientos tales como 19 y 20.
15. Los goznes 12 y 13, las palas tales como 9 y los contravientos tales como 18, 19 y 20 pueden ser huecos y estar recorridos por un fluido intercambiador de calor.
20. El aparato según la invención presenta para la polimerización en masa del cloruro de vinilo las ventajas siguientes:
- Volúmen poco importante ocupado por el agitador para una inercia, es decir para una rigidez, dada.
  - Mejora de la agitación del medio reaccional merced a la inclinación de los contravientos sobre el
25. eje del autoclave que aseguran un desplazamiento lateral del producto.
- Mejora de los intercambios térmicos entre el agitador recorrido por una circulación de fluido y el medio reaccional, resultando del hecho de que el desplazamiento de los contravientos se produce en una zona peri-
- 30.



férica donde la velocidad de desplazamiento de la materia es elevada. Esto permite un calentamiento rápido del autoclave al comienzo de la polimerización y una mayor desgasificación del polímero al final de la polimerización.

5. - Posibilidad de introducción de todos los ingredientes según el eje del autoclave.

10. - Facilidad de limpieza del autoclave por medio de un chorro de agua bajo una elevada presión procedente de una boquilla, preferentemente rotativa, merced a la posibilidad de introducción de la boquilla según el eje del autoclave. Manteniendo el agitador en rotación se puede por este medio efectuar una limpieza completa del aparato, no estando ninguna zona ampliamente al abrigo de este chorro de agua.

15. A continuación se dan, a título puramente ilustrativo, varios ejemplos de polimerización en masa del cloruro de vinilo por medio de un autoclave que comprende un sistema de agitación según la invención y que presenta la forma y las disposiciones de uno u otro de los aparatos que acaban de describirse.

20.

#### EJEMPLO 1

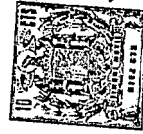
Este ejemplo está dado a título comparativo.

25. En un autoclave de acero inoxidable de 500 litros de capacidad provisto de una doble camisa y de un agitador del tipo con marcos tal como el descrito por la solicitante en la patente francesa Nº 1.360.251 se introducen 220 kg de cloruro de vinilo monómero y 32 g de azodiisobutironitrilo.

30. El agitador es hueco y puede estar recorrido por una corriente de agua cuya temperatura se puede reglar.

404566

- 10 -



La velocidad del agitador está reglada a 30 vueltas/minuto.

Se purga el aparato por desgasificación de 20 kg de cloruro de vinilo y se eleva la temperatura del medio reaccional por circulación de agua a 70°C en la doble camisa y en el agitador. Bastan 45 minutos para llevar el medio reaccional a la temperatura de 62°C que corresponde a una presión relativa de 9,3 bares en el autoclave.

- 5.
- Después de 18 horas de polimerización se desgasifica el monómero que no ha reaccionado. Para efectuar esta desgasificación que, debido a la volatilización del cloruro de vinilo, entraña una refrigeración del medio, es preciso aportar calorías por circulación de agua en la doble camisa y en el agitador. Se mantiene este agua a una temperatura como máximo igual a 65°C, una temperatura más elevada puede ser perjudicial para la calidad del producto. Cuando la presión en el autoclave cae a un valor inferior a 3 bares se prosigue la desgasificación por medio de un compresor y a continuación de una bomba de vacío con el fin de alcanzar y mantener un vacío que corresponda a una presión de 600 mm de mercurio.
- 10.
- 15.
- 20.

Tomando como origen de tiempos el comienzo de la desgasificación:

- 25.
- la presión de 3 bares se alcanza en 20 mn,
  - la presión de 600 mm de mercurio se alcanza en 40 mn,
  - la presión de 600 mm de mercurio se mantiene 30 mn.

- 30.
- Tras haber eliminado el vacío con nitrógeno y hecho en 10 minutos un nuevo vacío que corresponde igual-



mente a una presión de 600 mm de mercurio se elimina de nuevo el vacío con nitrógeno y a continuación vaciando el autoclave. Se recoge con un rendimiento del 76 % con relación al monómero un cloruro de polivinilo pulverulento que presenta un índice de viscosidad AFNOR de 95, determinado según la norma NFT 51013, cuyo contenido en materias volátiles, determinado por pérdida de peso en la estufa durante 2 horas a 110°C, es del 0,2 %.

#### EJEMPLO 2

10. Se opera como en el ejemplo 1 pero reemplazando el agitador por un agitador según la invención, hueco y que puede ser recorrido por una corriente de agua cuya temperatura se puede reglar.

15. Se comprueba que son necesarios solamente 35 minutos para llevar el medio reaccional a la temperatura de 62°C que corresponde a una presión relativa de 9,3 bares en el autoclave.

20. Al final de la polimerización se recoge con un rendimiento del 77 % con relación al monómero un cloruro de polivinilo pulverulento que presenta un índice de viscosidad AFNOR de 95, determinado según la norma NFT 51013, cuyo contenido en materias volátiles, determinado por la pérdida de peso en la estufa durante 2 horas a 110°C, es de 0,17 %.

25. EJEMPLO 3

A continuación se da a título comparativo un ejemplo de realización de una polimerización en masa del cloruro de vinilo en dos etapas de prepolimerización y de polimerización final.

30. El aparato comprende un prepolimerizador verti-

404566

- 12 -



- cal de 200 litros de capacidad, de acero inoxidable, provisto de un agitador de turbina conocido industrialmente bajo la denominación de turbina "Typhon", de 180 mm de diámetro y un polimerizador constituido por un autoclave provisto de un agitador del tipo con marcos tal como el
5. utilizado en el ejemplo 1.

La velocidad del agitador del prepolimerizador está reglada a 710 vueltas/mn.

- Se introducen en el prepolimerizador 100 kg de cloruro de vinilo monómero y se purga el aparato por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. Se introducen igualmente 18 g de azodiisobutironitrilo.
- 10.

La temperatura del medio reaccional se lleva rápidamente a 62°C, lo que corresponde a una presión relativa de 9,3 bares en el prepolimerizador.

15.

- Tras 3 horas de prepolimerización, la mezcla monómero-prepolímero se transforma en el polimerizador previamente cargado con 100 kg de cloruro de vinilo y 18 g de azodiisobutironitrilo y purgado por desgasificación de 10 kg de cloruro de vinilo. La velocidad de agitación en el polimerizador está reglada a 30 vueltas/mn.
- 20.

- Se eleva la temperatura del medio reaccional por circulación de agua a 70°C en la doble camisa y en el agitador. Bastan 35 minutos para llevar el medio reaccional a la temperatura de 62°C, que corresponde a una presión relativa de 9,3 bares en el polimerizador.
- 25.

- Tras 12 horas de polimerización se desgasifica el monómero que no ha reaccionado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Se recoge con un rendimiento del 64,6 % con relación al monómero un cloruro de polivinilo
- 30.



pulverulento que presenta un índice de viscosidad AFNOR de 95, determinado según la norma NFT 51013 cuyo contenido en materias volátiles, determinado por la pérdida de peso en la estufa durante 2 horas a 110°C, es de 0,27 %.

5. EJEMPLO 4

Se opera como en el ejemplo 3 pero reemplazando el agitador del polimerizador por un agitador según la invención, hueco y que puede estar recorrido por una corriente de agua cuya temperatura se puede reglar.

10. Se comprueba que bastan solamente 20 mn para llevar el medio reaccional en el polimerizador a la temperatura de 62°C que corresponde a una presión relativa de 9,3 bares.

15. Se recoge, con un rendimiento del 66 % con relación al monómero, un cloruro de polivinilo pulverulento que presenta un índice de viscosidad AFNOR de 95, determinado según la norma NFT 51013, cuyo contenido en materias volátiles, determinado por la pérdida de peso en la estufa durante 2 horas a 110°C, es de 0,1 %.

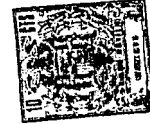
20. A partir de cada una de las resinas obtenidas en los ejemplos 3 y 4 se prepara una mezcla que tiene la composición siguiente en partes en peso:

	Resina	100
	Aceite de soja epoxidado	3
25.	Alfafenilindol	1
	Estearato de calcio	0,5
	Cera de Montan esterificada con glicerina	0,5

30. Cada una de las mezclas obtenidas sirve para la preparación, por extrusión-soplado a 185°C, de una

404566

- 14 -



vaina de 0,2 mm de espesor por medio de una extrusora monohusillo.

5. Un examen por transparencia de las vainas obtenidas muestra que la vaina preparada a partir de la resina fabricada en el ejemplo 4 contiene dos veces menos partículas infundidas u "ojos de pez" que la fabricada en el ejemplo 3. Esto indica que la agitación en el polimerizador realizada en el ejemplo 4 conduce a un producto más homogéneo que la realizada en el ejemplo 3.
10. **N O T A**  
=====
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71.24990 de 8 de julio de 1971, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
20. lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE POLIMERIZADORES; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Perfeccionamientos en la construcción de polimerizadores, para la polimerización en masa de derivados del etileno cuyos polímeros son insolubles en sus monómeros del tipo que comprenden un autoclave fijo, de eje generalmente horizontal, provisto de un sistema de agitación del tipo con marcos que comprenden uno o varios
30. marcos, caracterizados porque los citados marcos están



fijados coaxialmente sobre dos goznes orientados según el eje del autoclave, formando el contorno de la parte activa de los marcos pala que coincide sensiblemente con el contorno interno del autoclave, estando enlazadas las citadas palas entre sí por un contraventeado.

5. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los semi-marcos adyacentes forman entre sí un ángulo que corresponde a una distribución regular de los semi-marcos alrededor del eje del autoclave.

10. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el sistema de agitación comprende dos marcos perpendiculares.

15. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el contraventeado comprende por una parte series de cuatro contravientos que forman cada una un cuadrado en planos perpendiculares al eje del autoclave y por otra parte series de cuatro contravientos enlazando las unas, cada una, dos a dos los vértices situados sobre dos palas consecutivas de dos cuadrados consecutivos, enlazando las otras los vértices de los cuadrados extremos al gozne contiguo.

20. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el sistema de agitación comprende de tres semi-marcos que forman entre sí, dos a dos, un ángulo de 120 grados.

25. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el contraventeado comprende por una parte series de tres contravientos que forman cada una un triángulo equilátero en planos perpendiculares al eje

30. *Be*

404566

- 16 -



5. del autoclave y por otra parte series de tres contravientos, enlazando las unas, cada una, dos a dos los vértices situados sobre dos palas consecutivas de dos triángulos consecutivos, enlazando las otras los vértices de los triángulos extremos del gozne contíguo.

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la parte activa de los marcos que forma pala está ligeramente curvada, obteniéndose esta disposición desplazando las dos extremidades de las palas sobre dos generatrices de los goznes no situadas en la prolongación la una de la otra, siendo como máximo el decaído entre las dos extremidades de una vuelta.

10.

8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los goznes, las palas y los contravientos son huecos y pueden estar recorridos por un fluido intercambiador de calor.

15.

9.- Perfeccionamientos en la construcción de polimerizadores, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

*Rg*

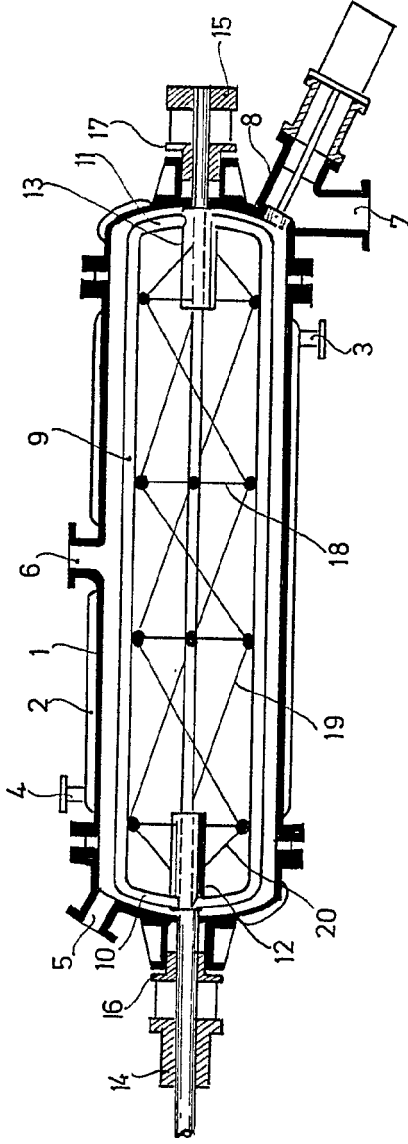
Madrid, - 5 JUL. 1972

RHONE-PROGIL.

I. GOMEZ ACEBO Y MOSES  
p. p. Firmados L. Guala Fernández

404566

FIG. 1



404566

ESCALA VARIABLE

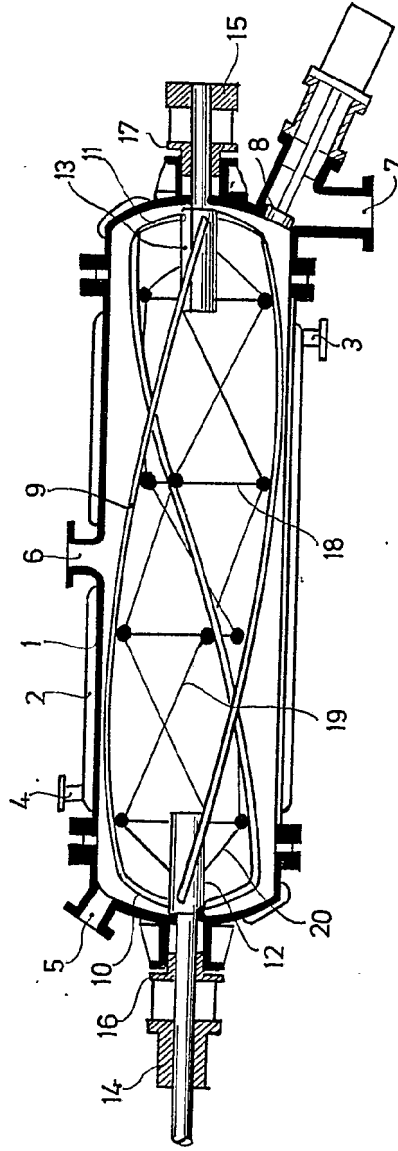


FIG. 2



- 5 JUL 1972

AMERICAN

J. GOMEZ ACEBO Y KROEDEL  
Ingenieros

En P. Elizalde y L. G. G. Ferrández

40 4566

FIG. 1

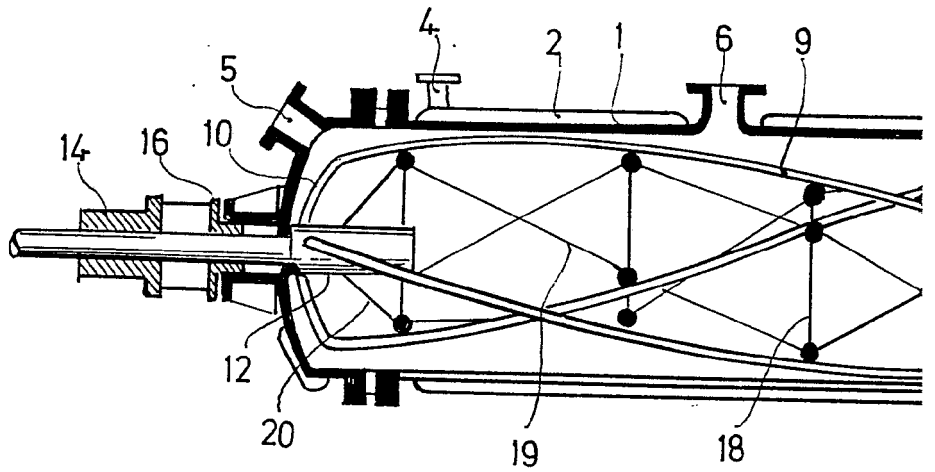
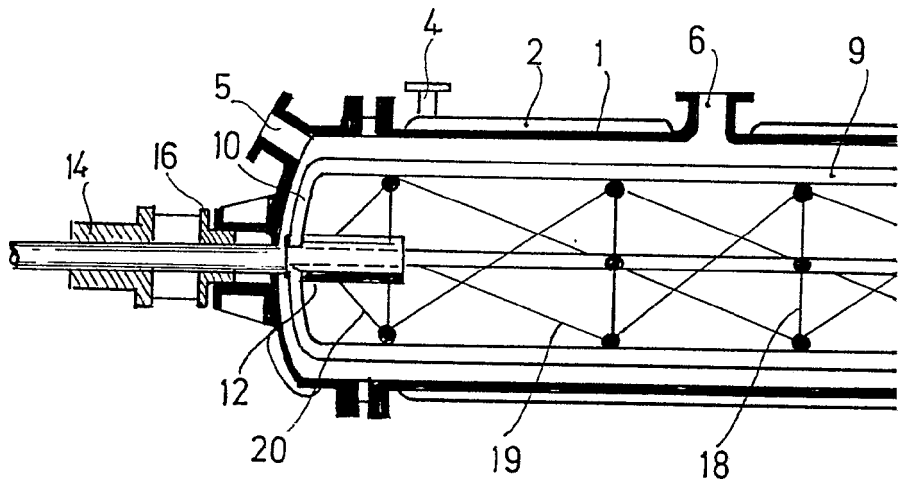
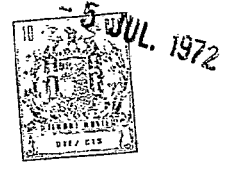
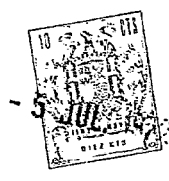
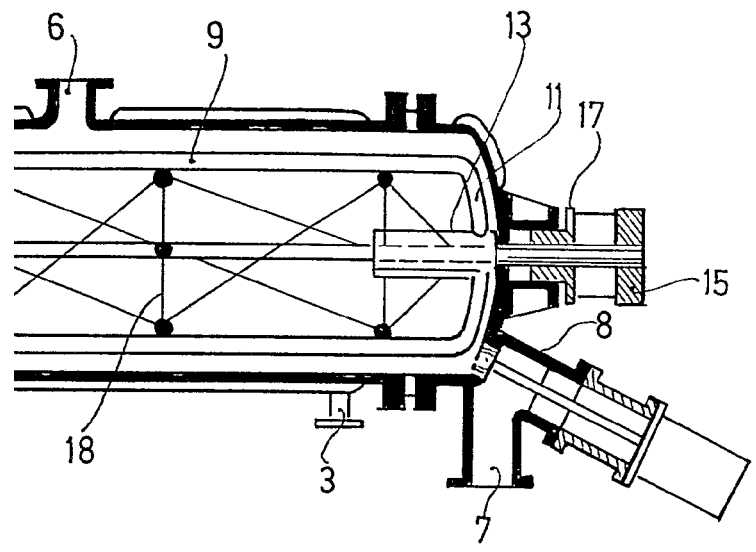


FIG. 2

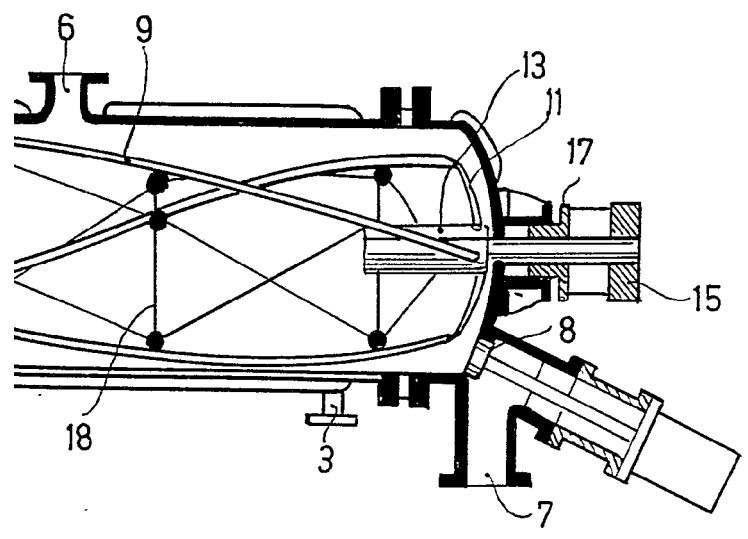


G.1

404566



ESCALA VARIABLE



- 5 JUL. 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Re. R. Firmado: L. Gaito Ferrández

*[Handwritten signature]*

2