



405346

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 27 633

\*\*\*\*\*

Int. Cl.:	C 08 F
-----------	--------

*Memoria Descriptiva*

sobre:

Procedimiento y dispositivo para la eliminación, en una sola etapa, de las partes volátiles de soluciones de polímeros.

\*\*\*\*\*

*Solicitante*

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

\*\*\*\*\*

5. La presente invención se relaciona con un procedimiento para la eliminación, en una sola etapa, de las partes volátiles de las soluciones de polímeros que se obtienen en la polimerización continua en solución de mezclas de monómeros, que contienen acrilonitrilo o metacrilonitrilo,

405346



por evaporación expansionante continua.

En la polimerización en solución, los polímeros así obtenidos se presentan en forma de una solución en disolvente y monómeros sin reaccionar. Para la obtención de los polímeros es, por lo tanto,

5. necesario retirar las partes volátiles de la mezcla de reacción mediante evaporación bajo alimentación de calor, en caso dado, bajo presión reducida. La alimentación del calor de evaporación necesario se puede efectuar por ejemplo, a través de extrusionadoras desgasificadoras (vease las patentes británicas 738.473 y 1.037.547) ó intercambiadores de calor de construcción especial (patente británica 1.072.624). Los intercambiadores de calor trabajan aquí con unas diferencias de temperatura reducidas entre la entrada y salida del medio de calefacción. Este modo de trabajo, de una sola etapa, se pueden emplear con ventaja en algunas soluciones de polímero, en otras, por el contrario, está lleno de importantes inconvenientes. Así, en la elaboración de soluciones de copolímeros de estireno y acrilonitrilo, según el procedimiento descrito, se presentan, ya después de un breve tiempo, unos productos de descomposición negros que ensucian cada vez más el copolímero transparente y de esta manera reducen en gran escala su valor de uso. Ya se ha intentado eliminar esta desventaja efectuando, en la elaboración de las soluciones que se obtienen en la copolimerización de estireno y acrilonitrilo, la eliminación de las partes volátiles en dos etapas. En este procedimiento descrito en la patente US 2.941.985 se evapora de la solución de polímero primeramente, en una primera etapa del procedimiento, la mayor parte de acrilonitrilo sin reaccionar, a una temperatura baja. La eliminación de las partes que aun quedan en el polímero se efectúa entonces, en una segunda etapa del procedimiento, a una temperatura considerablemente superior. Esta evaporación expansionante de dos etapas tiene, sin embargo, la desventaja de que en la obtención de copolímeros con alto contenido en acrilonitrilo, presenta
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

405346



dificultades el eliminar, en la primera etapa del procedimiento, el acrilonitrilo, muy sensible a la temperatura, hasta un grado que, en la segunda etapa de la evaporación, no se puedan formar productos de descomposición que pueden influenciar desfavorablemente el aspecto -

5. del copolímero. Este procedimiento de dos etapas tiene la ulterior desventaja de que, con la temperatura de desgasificación relativamente baja en la primera etapa, la solución de polímero parcialmente desgasificada se enfría en forma especialmente grande cuando se han de evaporar cantidades de acrilonitrilo relativamente grandes. Este enfriamiento puede motivar un aumento de la viscosidad de la solución

10. restante, de manera que deje de ser lo suficiente fluida para poder ser pasada a la segunda etapa de desgasificación.

Por lo tanto, la invención tenía por cometido crear un procedimiento para la eliminación de las partes volátiles de las soluciones de polímero que se obtienen en la polimerización en solución de -

15. mezclas de monómeros que contienen acrilonitrilo o metacrilonitrilo, en el que no se presentan los inconvenientes mencionados.

Esto se realiza mediante una evaporación expansionante, en una sola etapa, que se efectúa en la zona de desgasificación, en la que

20. la temperatura aumenta en forma continua, o por etapas, en la dirección de flujo de la solución de polímero.

Preferentemente, la evaporación expansionante se efectúa en una zona vertical o casi vertical, en la cual la solución de polímero se introduce desde arriba y en cuyo extremo inferior se obtiene

25. el polímero liberado de las partes volátiles en forma de una fusión fluida. Mediante este aumento de la temperatura se logra la evaporación - del acrilonitrilo de la solución de polímero ya a las temperaturas más bajas posibles y se evita una ulterior polimerización y descomposición del acrilonitrilo en estado líquido. El calor necesario para la evaporación se alimenta a través de un portador de calor, gaseoso o líquido,

30.

405346



hacia la zona de desgasificación que está preparada espacialmente de la solución de polímero. El aumento de la temperatura de la solución de polímero en dirección del flujo se logra mediante una bajada correspondiente de la temperatura del portador de calor en dirección opuesta.

5.

La graduación de este perfil de la temperatura en el lado del portador de calor se puede lograr mediante varias medidas: el lado del medio de calefacción se puede subdividir en zonas individuales, horizontalmente limitadas, que se alimentan con portadores de calor de diferentes temperaturas, especialmente graduadas.

10.

Pero también se puede alimentar un portador de calor en forma de vapor desde el extremo de salida de la fusión de polímero hacia el intercambiador de calor, de manera que en zonas parcialmente cerradas -preferentemente horizontales- el portador de calor en forma de vapor se condense en la dirección de flujo de la solución de polímero, según disminuye la presión parcial. Esta bajada de la presión parcial se puede lograr mediante una mezcla dirigida de gas inerte con el portador de calor en una o varias zonas. La disposición de las zonas parcialmente cerradas y la correspondiente distribución de vapor deberá efectuarse, en lo posible, de manera que se formen zonas de temperatura aproximadamente igual en sentido perpendicular a la dirección de flujo de la solución de polímero. Asimismo, es posible el empleo de mezclas de vapor con diferentes temperaturas de condensación de los componentes.

15.

20.

25.

Como medio de calentamiento entran aquí en consideración agentes orgánicos transmisores de calor en forma líquida o gaseosa. La diferencia entre la zona más caliente y la zona más fría deberá ascender como mínimo a 40, preferentemente a más de 60°C; sin embargo, no deberá sobrepasar convenientemente los 250°C. Por ejemplo, se puede encontrar la temperatura de la zona de calentamiento superior (lugar de

30.

405346



5. entrada de la solución de polímero en la zona de desgasificación) entre 100 y 180°C y en la zona de calentamiento inferior (Salida de la fusión de polímero fuera de la zona de desgasificación) entre 200 y 350°C. Las temperaturas que se encuentran entre estos límites no deberán sobrepasar el límite superior de temperatura de la zona inferior y deberán aumentar desde la zona superior hacia la zona inferior.

10. Después de salir las fusiones de polímero, que contiene las partes volátiles en forma gaseosa o parcialmente disuelta, de la zona de desgasificación, se efectúa la separación entre la fusión y el vapor. Esto se puede efectuar convenientemente mediante aplicación de vacío, preferentemente de unos 10 a 100 Torr. La desgasificación se lleva hasta que solo un 2 %, preferentemente solo un 0,5 % en peso de partes volátiles, se encuentren aún contenidas en la fusión de polímero.

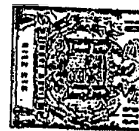
15. El procedimiento de la invención es especialmente adecuado para retirar monómeros de soluciones de copolímeros que contienen acrilonitrilo o metacrilonitrilo. Como comonómeros entran especialmente en consideración estireno, metilestireno, acrilato y metacrilato. El contenido en acrilonitrilo o bien metacrilonitrilo, puede encontrarse entre un 10 y un 80 %. El procedimiento también es adecuado para la desgasificación de soluciones de terpolímeros de los monómeros mencionados. Preferentemente, el procedimiento se aplica en la obtención de copolímeros de estireno con un 15 a un 40 % en peso de acrilonitrilo.

20. Las soluciones de polímero a desgasificar, según la presente invención, pueden contener los disolventes usuales para la polimerización en solución, preferentemente hidrocarburos, tales como, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos/alquílicos. El contenido en materia sólida de las soluciones a desgasificar se encuentran generalmente entre un 30 y un 90 %, preferentemente entre un 40 y un 70 % en peso.

25. Para la ejecución del procedimiento de la presente inven-

30.

405346



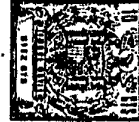
ción, son adecuados los intercambiadores de haces de tubos, especialmente dispuestos en posición vertical, en los cuales la solución de polímero se introduce desde arriba y cuyas paredes de tubo se calientan en dirección de flujo del producto, con un perfil de temperatura ascendente. Este aumento del perfil de la temperatura se puede lograr, por ejemplo, mediante calentamiento del intercambiador de calor con una mezcla de vapor y gas inerte, aumentando la concentración de gas inerte desde abajo hacia arriba. Otra posibilidad es la subdivisión del intercambiador de calor en varias zonas, que se alimentan con medio de calentamiento de diferente temperatura, pero especialmente escalonada.

Una forma de ejecución del dispositivo según la presente invención está representado esquemáticamente en la ilustración:

La mezcla de los monómeros y disolvente (1) se introduce en un reactor (2) y allí se polimeriza. La solución de polímero (3) fluye a través de los tubos (4) de un intercambiador de calor (6) dispuesto en posición vertical. El calentamiento del intercambiador de calor se efectúa de manera que un portador de calor (6) orgánico, en forma de vapor, sea introducido y primeramente llene todo el recinto del medio de calentamiento con vapor saturado. Mediante una mezcla de gas inerte se reduce la concentración de vapor en dirección opuesta a la del flujo de la solución de polímero y de esta manera se logra la graduación de temperatura deseada en la solución de polímero. Mediante aplicación de una depresión (7) se extraen las partes evaporables mientras la fusión de polímero (8) puede fluir hacia abajo. Las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos se expresan en peso.

Ejemplo 1

Una solución de polímero, que se obtiene en la polimerización continua en solución de estireno y acrilonitrilo, con un contenido en materia sólida de aproximadamente un 65 %, se alimenta a un in-

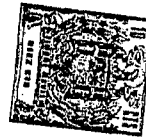


- tercambiador de calor de haces de tubos, dispuesto en posición vertical. La fase líquida se compone de un 40 % de estilbeno y un 23 % de estireno monómero, sin reaccionar, y un 37 % de acrilonitrilo. La temperatura de entrada de la solución de polímero asciende a unos
5. 150°C. La solución de polímero fluye desde arriba hacia abajo a través de los tubos del intercambiador de calor. Estos tubos se calientan, - en la entrada de la solución de polímero, a una temperatura de 180 a 200°C y en el lugar de salida de la fusión de polímero a una temperatura de 300°C. Mediante alimentación adecuada de una mezcla portadora
10. de calor de difenilo y óxido difenílico, así como gas inerte, se produce un aumento aproximadamente igualado de la temperatura desde abajo hacia arriba. Después de la salida de la fusión de polímero de los tubos, se separa, por aplicación de una depresión de unos 40 Torr, el vapor formado del material sólido. El copolímero con un 35 % de acrilonitrilo tiene una temperatura de unos 240°C y contiene menos de un 0,3%
15. de partes volátiles. Con el dispositivo descrito se obtiene, bajo las condiciones de ensayo indicadas, un copolímero de estireno/acrilonitrilo con un color propio muy claro. El aparato mantuvo durante varios meses en servicio continuo y suministró, durante este tiempo, un producto que estaba totalmente libre de puntos negros de suciedad.
- 20.

#### Ensayo comparativo

- Una solución de polímero, con la misma composición como en el ejemplo 1, se conduce a una temperatura de unos 150°C desde arriba hacia abajo a través del mismo intercambiador de calor de haces de tubos, como en el ejemplo 1. Los tubos de este intercambiador de calor se calientan, sin embargo, desde el lugar de salida de la fusión de polímero hasta el lugar de entrada de la solución de polímero con una mezcla en forma de vapor de difenilo y óxido difenílico, como transmisor de calor, en forma igualada, a una temperatura de 280 a 300°C. La
25. cantidad de solución de polímero procesada es la misma que en el ejemplo
- 30.

405346



5. plo 1. Se obtiene un copolímero de estireno/acrilonitrilo cuyo color propio no es tan claro como en el ejemplo 1. Después de 25 días de servicio, el contenido en puntos negros de suciedad en el polímero - aumenta en un grado tan elevado que el intercambiador de calor se ha de poner fuera de servicio y ser limpiado a fondo.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteresen su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en la República Federal Alemana, con fecha 30 de Julio de 1.971, bajo el número P 21 38 176.0, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA ELIMINACION, EN UNA SOLA ETAPA, DE LAS PARTES VOLATILES DE SOLUCIONES DE POLIMEROS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.- Procedimiento para la eliminación, en una sola etapa, de las partes volátiles de soluciones de polímeros, que se obtienen en la polimerización continua en solución de mezclas de monómeros, que contienen acrilonitrilo o metacrilonitrilo, por evaporación expansio- nante continua, caracterizado porque la evaporación expansionante de la solución de polímero se efectua en una zona de desgasificación en la que la temperatura de la solución de polímero aumenta en la direc- ción de flujo, en forma continua o escalonada.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diferencia de temperatura en la zona de desgasificación entre el lugar de entrada de la solución de polímero y el lugar de sali

30. *Be*

405346



da de la fusión de polímero, asciende, como mínimo, a 40°C y preferentemente a más de 60°C y porque la temperatura de 350°C no se sobrepasa en ningún lugar.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calor necesario para la evaporación en la zona de degasificación se alimenta por un portador de calor gaseoso o líquido que está separado espacialmente de la solución de polímero.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el portador de calor entre el lugar de entrada y el lugar de salida de la solución de polímero, muestra una diferencia de temperatura de 40°C como mínimo, preferentemente de más de 60°C.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partes volátiles se retiran hasta un contenido de menos de un 2 %, preferentemente de menos de un 0,5 % en peso.

15. 6.- Dispositivo para la realización del procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque está compuesto de un intercambiador de calor de haces de tubos, dispuestos preferentemente en posición vertical.

20. 7.- Procedimiento y dispositivo para la eliminación, en una sola etapa, de las partes volátiles de soluciones de polímeros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

29 JUL. 1972

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT.

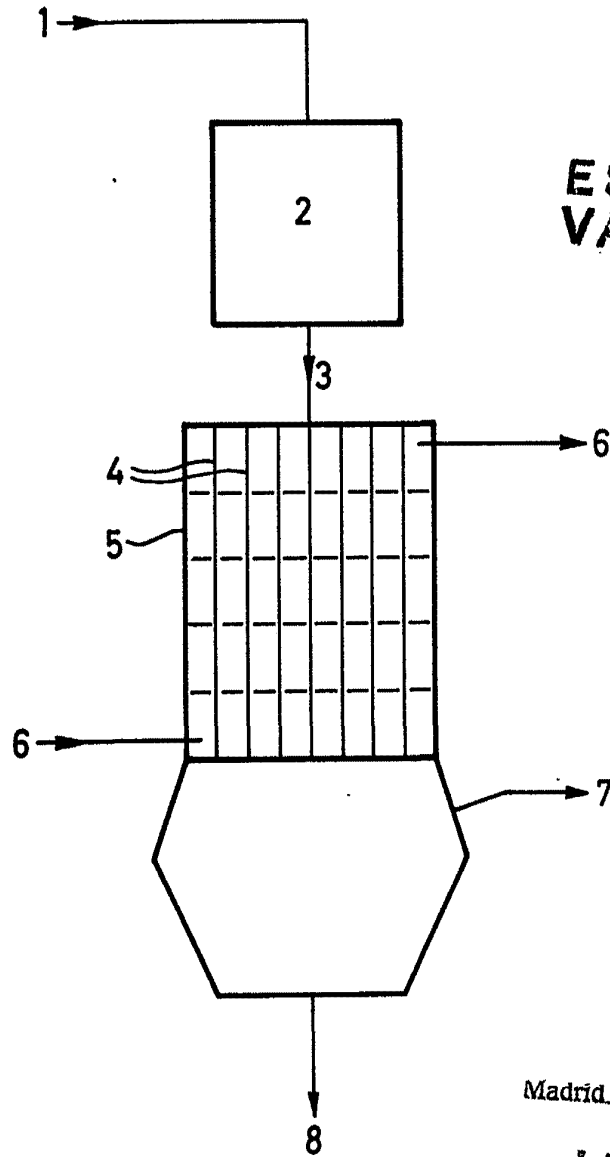
L. GOMEZ ACEBO Y MODET

p p Firmado: J. Suarez Diaz

*José Suárez*

*609*

405346



ESCALA  
VARIABLE

29 JUL. 1972  
Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

R. R. Firmado: J. Suarez Diaz

*J. Suarez Diaz*