

436994

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 646-Sp.

Int. Cl.: C08F // D01F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR Y RECUPERAR MONOMEROS RESIDUALES A PARTIR DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros y copolímeros del acrilonitrilo con una proporción de como mínimo un 40 % en peso de acrilonitrilo, tal y como se emplean para la obtención de hilos textiles, y especialmente a un

POOR QUALITY

procedimiento para la eliminación de los monómeros residuales; sin dañar al polímero, de las dispersiones de los polímeros, teniendo en especial consideración una producción económica y no polutiva.

5 La obtención industrial de polímeros y copolímeros del acrilonitrilo, que son adecuados para la producción de hilos textiles, se basa esencialmente de la polimerización continua, ó por tandas, de los monómeros en medio acuoso empleando iniciadores de la polimerización adecuados.

10 Los polímeros se obtienen aquí, según las condiciones de polimerización, en forma finamente granulada de distintas estructuras en dispersión acuosa; a continuación se han de separar del medio acuoso, lavar y secar. Todas las etapas que comprenden este tipo de producción se han de considerar, tanto desde el punto de vista de cumplir las demandas de un proceso económico, no polutivo, es decir, evitar las emisiones de sustancias nocivas, como también desde el punto de vista de que los polímeros han de dar finalmente hilos textiles que deben satisfacer las mas altas exigencias de los consumidores. Independientemente de si los hilos se producen por el proceso de hilado en seco ó en húmedo es necesario obtener los polímeros y elaborarlos de manera de que permitan la obtención de soluciones de hilado concentradas, ampliamente incoloras y estables al calor.

20 En la producción de polímeros de acrilonitrilo ya se conocen distintos métodos de trabajo para la elaboración de las mezclas de reacción y para recuperar los monómeros residuales: Por ejemplo, la dispersión de polímero, extraída del reactor de polimerización y opcionalmente sometida a un almacenamiento intermedio, se puede filtrar por medio de apa

55 ratos de trabajo continuo, por ejemplo, con filtros de tam-
bor, ó centrifugas filtradoras y, a continuación, lavar con
un líquido de lavado, por ejemplo, agua, para separar así
los monómeros sin reaccionar y extraer por lavado los restos
de sal. Las aguas de lavado que contienen monómeros y las le-
100 jías madre se someten entonces a una rectificación para recu-
perar el monómero. Este método de trabajo, si bien tiene la
ventaja de que durante la filtración no se presenta ningún
daño directo del polímero, que pudiera conducir a un colorea-
miento de los hilos a fabricar, tiene sin embargo considera-
bles desventajas con respecto al grado de recuperación de
los monómeros, lo que conduce a pérdidas mas altas y a un
gasto de inversión alto para evitar las emisiones de monóme-
ros en la zona de filtración y del secado del polímero por
15 los restos de monómeros no retirados totalmente del polímero.
Las desventajas de este procedimiento pueden ser tan grandes
en la copolimerización de los monómeros que tienen una redu-
cida ó prácticamente ninguna solubilidad en agua, que este
método de elaboración no es aplicable. Esto vale, ante todo,
20 para los comonómeros que tienen un punto de ebullición, con-
siderablemente inferior al del acrilonitrilo.

Según otro método de elaboración, se alimenta la
dispersión de polímero, extraída del reactor de polimeriza-
ción, a una columna de rectificación con elementos montados
25 desarrollados en forma adecuada. En esta instalación se ex-
traen entonces a la dispersión, en caso dado bajo presión
mas reducida, principalmente los monómeros residuales. La
energía necesaria para la evaporación se puede alimentar por
soplado directo de vapor a la dispersión desde el pie de la
30 columna. Si bien con este procedimiento se pueden evitar cier-

tos defectos del procedimiento de elaboración arriba descrito, que entre otros se refieren a la recuperación de los monómeros y comonómeros, se han de aceptar asimismo serias desventajas. También si las condiciones de destilación se seleccionan de manera que se trabaje a presión reducida, por ejemplo, en la zona de 200 - 600 Torr, la dispersión de polímero sufre, durante el tiempo de residencia relativamente largo a través de la columna, un daño térmico que conduce a hilos amarillentos. Si se baja la presión mas aún, por ejemplo, a 100 Torr; lo que corresponde a una temperatura de ebullición del agua de unos 52° C., se presentan adicionalmente grandes dificultades en la condensación de los monómeros a recuperar, especialmente al emplear comonómeros con puntos de ebullición bajo. Este procedimiento tiene además un ulterior defecto. Al pasar a través de la columna de rectificación salpica la dispersión de polímero esto conduce rápidamente a que todas las superficies interiores de la columna se recubran con costras de polímero; que crecen con especial rapidez formando recintos muertos, es decir recintos no fluídos, donde endurecen lentamente. Como tales costras endurecidas son muy difíciles de retirar; se está obligado a interrumpir, después de breves períodos de tiempo de trabajo, la recuperación para limpiar la columna.

Por la patente US 3.553.248 se conoce un procedimiento en el que la dispersión de polímero se libera en vacío, en un evaporador, de los monómeros sin reaccionar. En este procedimiento se separa la dispersión, mas ó menos libre de monómeros residuales, a continuación por filtración en filtrado y polímero. En este procedimiento se emplean de nuevo el filtrado para la condensación ó bien absorción de

los vapores que salen del evaporador. Los monómeros recogidos de nuevo en el agua de filtración se emplean con ésta nuevamente para la polimerización.

50 El empleo de nuevo del filtrado implica, sin embargo, considerable desventajas ya que trabajando de esta manera se ha de contar con un ensanchamiento de la distribución del peso molecular y una disminución de la termoestabilidad de los polímeros. Además, en el reciclado directo del filtrado al proceso de polimerización existe el peligro de que no se alcance la alta constancia del peso molecular necesaria, especialmente para productos fibrosos, ya que por un enriquecimiento de las impurezas, que solo están presentes en forma de huellas en el filtrado, se modifica la cinética de polimerización en un proceso de larga duración.

100 150 Por lo tanto, el cometido de la presente invención es eliminar de la dispersión, que sale del reactor de polimerización, los monómeros no polimerizados sin que ésto aporte desventajas para la calidad del polímero. Con respecto al proceso total no se deben presentar pérdidas en monómeros superiores a pocas décimas de % en peso de los monómeros empleados, sin que para ello sea necesario devolver el polímero separado del filtrado en circuito directo de nuevo al proceso.

200 250 Se ha descubierto que este cometido se puede solucionar si la evaporación de los monómeros, no reaccionados, de la dispersión de polímero se efectúa en un condensador de capa delgada y los vapores de monómero emitidos se condensan y/o absorben a continuación.

300 El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la separación y recuperación del acrilonitrilo

10
15
20
25
30

llo sin reaccionar y de aquellos comónmeros, que tienen un punto de ebullición inferior a 99° C. bajo condiciones normales, de una dispersión de polímero acuosa de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos, que se caracteriza por que la dispersión de polímero filtrable, cuya fase líquida puede contener hasta un 7 % en peso de monómeros residuales, en caso dado, después de agregar un inhibidor de la polimerización, se somete en forma continua e igualada, en un evaporador de capa delgada, a una destilación sencilla regulándose la temperatura de la fase líquida a evaporar de la dispersión de polímero, por la presión en el recinto interior en el evaporador de capa delgada, de manera que no sobrepase los 95° C., preferentemente los 75° C., el tiempo de residencia medio de la dispersión de polímero en el evaporador no sobrepase los 5 minutos, preferentemente los 20 segundos, y la proporción de evaporación de la fase líquida ascienda hasta a un 30 % en peso, preferentemente a un 10 - 15 % en peso, y que los vapores desarrollados en el proceso de evaporación se condensan primeramente a la misma presión que existe en el evaporador de capa delgada y a temperaturas superiores a 10°C. en un condensador, a continuación, los vapores no condensados en el condensador se comprimen a presiones superiores a las existentes en el condensador, preferentemente presión atmosférica, empleándose especialmente una bomba de gas de chorro de líquido, en cuyo chorro propulsor se condensen. ó bien se absorban los monómeros residuales gaseosos y cuyo agente propulsor se componga de sustancias que estén contenidas en los vapores licuificados, y las fases ricas en monómeros obtenidas, después de la separación de las fases acuosas, se reciclan al proceso de polimerización, en caso dado des-

pués de una rectificación.

La temperatura del líquido a evaporar se regula por la presión en el recinto interior del evaporador de manera que no sobrepase los 95° C., preferentemente los 75° C.

5 Sin embargo, es decisivo que el tiempo de residencia medio en el evaporador sea de solo pocos segundos y, por lo general no sobrepase los 5 minutos, preferentemente los 20 segundos. El residuo no evaporado se enfría, después de abandonar el evaporador, a una temperatura mas baja, preferentemente entre 20 y 25° C.

10 Los vapores desarrollados, que contienen agua, acrilonitrilo y comonómeros, se conducen a un condensador que está bajo la misma presión como evaporador. Este condensador se deberá accionar a temperaturas superiores a 0° C. en el lado de la condensación, de manera que no se presente ninguna formación en sólidos por la congelación de agua.

15 Los comonómeros no condensables en el condensador, principalmente de fácil volaticidad, se comprimen, al igual que el condensado, a presión atmosférica. Mientras la fase líquida se puede impulsar, por ejemplo, por tubos de verticales barométricos a presión atmosférica, los vapores no condensados se pueden comprimir en una bomba de anillo de agua y a continuación, condensar a temperaturas superiores a 0°C. ó ligar por absorción en un disolvente adecuado en una columna de lavado.

20 Los vapores residuales no condensados a presión mas reducida, pero aún condensables a presión atmosférica por encima de los 0° C., se pueden comprimir y al mismo tiempo condensar alternativamente en el chorro de eyección de una bomba de chorro. El agente de propulsión puede ser aquí 25 30 tanto agua como también acrilonitrilo.

El empleo de procedimientos de destilación para la eliminación directa de los monómeros residuales, de fácil volaticidad, bajo presión mas reducida, de la dispersión de polímero es conocida por la literatura. Este procedimiento, que trabaja en contra-corriente, es capaz de producir una pulpa de polímeroprácticamente libre de monómeros residuales. A pesar de la depresión, y la disminución, de esta manera posible de la temperatura de destilación a menos de 75° C., se forman con este procedimiento daños en el producto, lo que se aprecia en un amarilleamiento del polímero. Por esta razón se les impone límites a la aplicación de los procedimientos de destilación de esta clase.

Es sorprendente que, según la presente invención, los monómeros residuales se puedan extraer en un aparato de capa delgada mediante una simple destilación, ya que, normalmente, de esta manera, no se logra una eliminación total de los componentes de fácil volaticidad. Sorprendentemente se demuestra también en el procedimiento propuesto que ya con proporciones de evaporación de aproximadamente un 12 % de la fase líquida ésta está prácticamente libre de monómeros.

Contrario a las columnas de rectificación tradicionales, el tiempo de residencia medio en los evaporadores de capa delgada, accionados en forma continua, se puede ajustar a unos tiempos muy breves. Como para el amarilleamiento del polímero no sólo es decisivo el nivel de la temperatura de tratamiento, sino también, ante todo, la duración del tratamiento, se logra la obtención de un polímero, en comparación con su estado sin tratar, en el evaporador de capa delgada que prácticamente no presenta ninguna modificación de color. La ventaja del procedimiento consiste, por lo tanto, en que

5. es posible liberar prácticamente en su totalidad la fase líquida de la dispersión de polímero, en general, de los restos monómeros mediante una destilación en capa delgada de breve tiempo de duración de toda la dispersión, sin que por ello se varíe el polímero en forma alguna, especialmente con respecto a sus propiedades de color.

10. El problema de la condensación de los vapores ricos en monómeros desarrollados en el evaporador de capa delgada se puede resolver de distintas formas. La dificultad consiste en el que el condensador, al igual que el dispositivo separador, trabaja por lo general a la misma presión y que, debido a las necesarias reducciones de la presión en el evaporador de capa delgada, la consecuencia es también una disminución de la temperatura de condensación de los vapores volátiles. Como los vapores también contienen agua, el condensador no se debe accionar, en el lado del agente de refrigeración, a temperaturas que hagan posible una condensación de los vapores a menos de 0° C., ya que en este caso se presenta formación de sólidos por congelación de agua.

15. Por lo general no será posible condensar los monómeros totalmente a presión mas reducida. Según la presente invención, por lo tanto, los vapores de los monómeros que no se condensan en un condensador que opera bajo la misma presión de evaporador de capa delgada y que no baja a una temperatura inferior a la temperatura de condensación de 0° C., se comprimen inicialmente a presiones mas elevadas, preferentemente a presión atmosférica, de manera que la temperatura de condensación de los vapores de monómero se pueda aumentar ahora a mas de 0° C. La compresión de los vapores a presión atmosférica y su condensación ó absorción a este nivel de

20.

25.

30.

presión se efectúa preferentemente mediante una bomba de gas de chorro líquido. El propulsor de la bomba de chorro, que asimismo recoge los vapores condensados, pueden ser agua, que se puede volver a emplear con los monómeros condensados. Sin embargo, también es posible y bajo circunstancias necesario, emplear en lugar de agua otro agente propulsor, por ejemplo, acrilonitrilo.

El método según la invención para eliminar y recuperar acrilonitrilo residual y otros comonómeros de las dispersiones de polímero acuosas se puede aplicar a todos los comonómeros convencionales con poca ó ninguna solubilidad en agua. Cuando los comonómeros tienen un punto de ebullición superior a 99° C. a presión atmosférica, no pueden ser tomados en consideración en lo que se refiere a la eficacia del procedimiento. Como comonómeros se pueden emplear, entre otros, los siguientes compuestos: acrilato de metilo, acetato de vinilo, aliletiléter, alilmetiléter, alilisopropiléter, alilpropiléter, metilviniléter, etilviniléter, isobutilviniléter, isopropilviniléter, butilviniléter, buteno-1, isobuteno, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, bromuro de isopropenilo, cloruro de isopropenilo, cloruro de isobutenilo, metacrilonitrilo, metilvinilcetona, isopropenilmetilcetona, cloruro de vinilo.

La eficacia del procedimiento está garantizada cuando la concentración de los comonómeros en la fase líquida de la dispersión de polímero, antes de entrar en el evaporador de capa delgada, no sobrepasa un 2,0 % en peso. Si se trata, sin embargo, de comonómeros con un punto de ebullición inferior a 0° C. a presión atmosférica entonces entra en consideración, para la condensación ó bien absorción de los vapores

que contienen comonomeros, para el chorro de líquido de la bomba de chorro, en lugar de agua, un agente de propulsión que sea capaz de disolver los comonomeros gaseosos.

5. Ejemplos de ejecución de la invención se han representado en forma de dibujo y se describen a continuación con mas detalles:

La figura 1 muestra las partes del proceso de obtención en el que los monómeros residuales se retiran de la dispersión de polímero y se recuperan en un condensador.

10. En el recipiente de reacción (1) se prepara el polímero en medio acuoso.

15. En el recipiente (2) se le pueden agregar a la mezcla los aditivos (2a), por ejemplo, inhibidores. Desde el recipiente (2) se alimenta la dispersión de polímero en forma continua al evaporador de capa delgada (3) calentado en el que, a presión mas reducida, preferentemente a 200 - 400 Torr, se retiran los componentes (monómeros) de fácil volaticidad. Si la fase líquida de la dispersión contiene hasta un total de 7 % en peso de acrilonitrilo, entonces se evaporan hasta un 30 % en peso, preferentemente un 10 - 15 % en peso de la fase líquida. La dispersión de polímero, que está prácticamente libre de monómeros residuales, se enfría en un tubo vertical (4) barométrico y se comprime. Para aumentar la fluidez de la dispersión de polímero se le puede agregar agua por el extremo inferior del evaporador de capa delgada (3a). Del depósito colector (5) se puede extraer la pulpa de polímero prácticamente liberada de monómeros para su ulterior elaboración. Los vapores de monómero desarrollados en el evaporador de capa delgada se precipitan en el condensador (6), que trabaja aproximadamente a la misma presión como

20.

25.

30.

5 el evaporador de capa delgada. En el lado de refrigeración se acciona el condensador de manera que en el lado de condensación no se presente temperaturas de 0° C. y menos. El condensado se comprime a través de la tubería vertical (7) con el recipiente (8) a presión atmosférica. En la bomba de chorro (9) se comprimen los vapores residuales que salen del condensador (6) y con excepción de las partes que no son condensables y no son absorbibles, se licuefican ó bien se absorben.

10 Si la bomba de chorro se acciona preferentemente con agua, que se conduce desde el depósito (10) a través de la tubería (11) en circuito, entonces se forman dos fases líquidas en el recipiente (10) de las cuales una corriente de acrilonitrilo y un ulterior monómero, la otra principalmente
15 agua y en caso un ulterior monómero. Según la clase y proporción del monómero existente, además del acrilonitrilo, puede ser el líquido rico en monómeros mas pesados ó ligeros que la fase acuosa. La fase rica en monómero se retira en forma
20 continua del depósito (10) a través de la tubería (12). El líquido en circulación se enfría tal y como lo exija la presión próviamente dada. Una alimentación de agua necesaria se puede realizar a través de la tubería (13). En lugar de agua se puede emplear también acrilonitrilo principalmente como agente de propulsión para la bomba de chorro (9). En este caso se extrae a través de la tubería (12) principalmente la
25 fase rica en agua y el depósito (10) se alimenta a través de la tubería (13) con acrilonitrilo.

30 Lo mismo que en el proceso de obtención se prescinde del empleo de nuevo directo del líquido que sale junto con el polímero por el extremo inferior del evaporador de capa

**POOR
QUALITY**

5 delgada (3) según la figura 1 pudiera parecer recomendable prescindir del empleo de nuevo del agua que está contenida en el condensado y que se obtiene en el recipiente (8), figura 1. Por regla general se forman del condensado que se obtiene en el depósito (8), dos fases líquidas. La fase rica en agua se puede liberar en este caso de las sustancias residuales de más fácil ebullición, especialmente de los componentes monómeros, en un proceso de rectificación tal y como se desprende de la figura 2. Los aparatos e instalaciones representados en la figura 2 con los números 1 a 13 son idénticos a los representados bajo el mismo número en la figura 1.

10 Contrario al procedimiento representado en la figura 1 se separa, según la figura 2, el condensado que se obtiene en el depósito (8) por sedimentación en dos etapas. La fase rica en agua se alimenta a un aparato rectificador (16) a través de las tuberías (15). El calentamiento de este aparato se efectúa por vapor de agua (17). Los vapores ricos en monómeros, que salen de la columna, se reúnen a través de la tubería (18) con la corriente de vapor que sale del evaporador de capa delgada (3) y se alimentan al condensador (6). El agua liberada de los componentes fácilmente volátiles se conduce a través de la tubería (19), depósito (20) y tubería (21) fuera del proceso.

15 La generación de vapor a través de un dispositivo, tal y como está representado bajo los números 9 a 13 en la figura 1 también es posible en este caso, así como especialmente el empleo de agente propulsor rico en acrilonitrilo o rico en agua en el depósito (10). El líquido que abandona el depósito calentado (10) se alimenta asimismo al aparato separador (8). La alimentación necesaria del líquido propulsor a

20

25

30

través de la tubería (13) al depósito (10) se puede efectuar aquí también desde el depósito separador (8) pudiéndose extraer según el procedimiento el líquido rico en monómero ó rico en agua a través de la tubería (14) ó de la tubería (14a).

5. La eficacia de un aparato de capa delgada para la preparación de los monómeros residuales y la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia sobre las propiedades colorísticas se indican mediante los ejemplos 1 a 3.

10. Los ejemplos 4 y 5 señalan que, contrario a un procedimiento comparativo, el reivindicado repercute con mayor economía en una disminución en la adición del monómero del proceso total y por lo tanto contribuye a una producción no polutiva.

EJEMPLO 1

15. En un aparato de capa delgada, usual en el mercado, de la firma Luwa AG, Zurich, se alimentó en forma continua dispersión de polímero para separar los monómeros. El diámetro del tubo intercambiador de calor era de 80 mm., la longitud del tubo calentado de 500 mm. La dispersión de polímero
20. entrante se componía en un 20 % de un copolímero de un 95 % de acrilonitrilo y un 5 % en peso de acrilato de metilo, el resto de fase líquida. Esta última contenía un 3,1 % de monómero residual, principalmente acrilonitrilo junto con menos
25. de un 0,5 % de acrilato de metilo. En el extremo superior del evaporador se mantuvo una presión de 250 Torr. La calefacción se reguló de manera que un 13 % de la fase líquida alimentada se transformase en vapor. La separación de los monómeros se efectuó hasta que la fase líquida de la dispersión de polímero saliente contenía menos de un 0,1 % en peso de monómero residual.
30.

Para caracterizar los polímeros, con respecto a su grado de blancura ó la tendencia a descolorear por solicitud térmica, se determinó el "índice de color" del polímero según el siguiente método de medición:

5 Se prepara una solución al 13 % en peso del polímero en dimetilformamida pura. Para ello se mezclan en un recipiente de vidrio, cerrable, de 500 cc. de capacidad, 26 g. de polímero con 174 g. de dimetilformamida y a continuación se agita fuertemente durante 1 hora a temperatura ambiente. 10 La solución se llena entonces en un depósito dotado de agitador y se mantiene durante 6 horas a 65° C. conduciéndose una ligera corriente de aire sobre la superficie de la solución. El descoloreamiento que se presenta se mide por el método de diferencia, comparando con dimetilformamida pura, con 15 un fotómetro de Zeiss Elko III con el filtro S 42 E con un espesor de capa de 50 mm.

Bajo las condiciones de servicio arriba mencionadas se obtuvieron índices de color en el material alimentado en un medio aritmético de 0,15. Los índices de color del polímero tratado en el evaporador de capa delgada se encontraba en un promedio de 0,18. El aumento del índice de color por el tratamiento del producto en el evaporador es sólo mínimo y se encuentra aún dentro del margen de dispersión de los índices de color el producto de partida. 20

2. Ejemplo y contraejemplo.

Se empleó de nuevo el aparato que se ha descrito en el primer ejemplo.

25 La presión en el recinto evaporador se aumentó sin embargo de manera que en el lugar de medición indicado se 30

presentase una presión de 600 Torr. El calentamiento se realizó de nuevo de manera que se evaporase un 13 % de la fase líquida de la mezcla entrante. Aquí se alimentó al evaporador la misma mezcla como en el ejemplo 1. Si bien se demostró que la separación de los monómeros residuales de la fase líquida de la dispersión de polímero fue extraordinariamente buena, los contenidos en monómeros residuales se encontraban en la mezcla saliente en el mismo nivel como en el ejemplo 1, sin embargo se habían aumentado considerablemente los índices de color del polímero saliente. En comparación con un valor comparativo de 0,13, en promedio, del polímero alimentado subió el valor medio del índice de color de la mezcla saliente impermisiblemente a 0,25.

3. Ejemplo y contraejemplo

La mezcla de la composición mencionada en el ejemplo 1 no se alimentó esta vez al evaporador de capa delgada sino que se evaporó en una caldera provista de agitador, de 3 m³ de capacidad. Aquí no se alimentó la mezcla en forma continua a la caldera provista de agitadores sino como carga. En el recinto de vapor de la caldera, que está bajo vacío, se mantuvo una presión de 250 Torr. La calefacción se ajustó de manera que durante un período de medio hora, bajo intensa agitación también aquí se evaporase un 13 % del líquido de la dispersión introducido. También en este caso era el resultado de separación, como en los ejemplos anteriores, extraordinariamente favorable y se encontraba por debajo de un 0,5 % de monómeros residuales en el líquido de la dispersión de polímero tratada. Los índices de color de polímero tratado aumentaron hasta un valor final de 0,52 después de

una duración del tratamiento de media hora.

Los ejemplos 1 a 3 muestran claramente que en la eliminación de los monómeros residuales de las dispersiones de polímero acuosas con poliacrilonitrilo predominante implica el vencer un problema de separación que, con gastos económicamente razonables, permita la amplia evaporación de los restantes monómeros sin que por ello se empeore la calidad del polímero, especialmente con respecto a su propiedad de color. Los sistemas de separación tales como, por ejemplo, columnas de rectificación con fondo calentado eliminarían totalmente los monómeros residuales.

Como muestra el ejemplo 3 originarían tiempos de residencia demasiado largos de la dispersión de polímero con temperaturas de ebullición moderadas un considerable empeoramiento de las propiedades de color.

Sorprendentemente se presenta, mediante el empleo de la destilación sencilla en el evaporador de capa delgada con proporciones de evaporación muy bajas, un resultado separador satisfactorio. Aquí, y como se desprende de los ejemplos 1 y 2, se habrá de ajustar la temperatura de ebullición de la mezcla a través de la presión prevaleciente en el evaporador y adaptarse el tiempo de residencia del producto del evaporador de manera que los índices del color del polímero no se cambien considerablemente mediante el tratamiento en un aparato de esta clase.

EJEMPLO 4.

Como ejemplo se toma un procedimiento de copolimerización continua de acrilonitrilo con cloruro de vinilideno, un comonómero prácticamente insoluble en agua, tal y como se

realiza para la obtención de hilos de difícil combustión. Los copolímeros de este tipo son, con respecto a su tendencia a descolorar, especialmente sensible a las solicitudes térmicas.

5 Una dispersión de polímero, obtenida según procedimientos de copolimerización conocidos, que se compone en un 16 % de un copolímero de 60 % en peso de acrilonitrilo, 37 % en peso de cloruro de vinilideno y 3 % en peso de metacril-aminobenceno-bencenodisulfimida y en un 84 % en peso de fase acuosa, se alimenta bajo las condiciones del ejemplo 1 en forma continua a un evaporador de capa delgada.

10 La fase acuosa de la dispersión alimentada contenía aún un 1,9 % en peso de acrilonitrilo y un 0,6 % en peso de cloruro de vinilideno. El contenido de monómero residual en la fase líquida caliente era sólo de un 0,08 % en peso. La dispersión se filtró a continuación en un filtro giratorio de tambor a presión encapsulado de la firma BHS AG, se lavó y se deshidrató a un contenido en agua de aproximadamente un 50 % y se secó. La proporción de monómeros residuales no recuperables, en este proceso, ascendió a un 0,7 % en peso de los monómeros empleados. El índice de color de las fibras del título 6,7 dtex obtenidas por el proceso de hilado en seco de este polímero ascendió a 0,63. El índice de color se determina por medición de la extinción de una solución al 13 % en peso del material de la firma en dimetilformamida según el método de diferencia contra una dimetilformamida pura en un fotómetro de la firma Zeiss ELKO III con el filtro S 42 E bajo un espesor de capa de 50 mm.

5. Ejemplo y contraejemplo.

Una dispersión de polímero, obtenida como en el ejemplo 4 por copolimerización de acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y metacrilaminobenceno-bencenodisulfimida y 16 % en peso de copolímero y que en fase líquida aún contenía 1,9 % en peso de cloruro de vinilideno se alimentó a un filtro giratorio de tambor bajo presión, encapsulado de la firma BHS AG y se filtró bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 4, se lavó, se deshidrató a aproximadamente un 50 % de contenido en agua y se secó. El filtrado y el agua de lavado conteniendo monómeros residuales que se obtienen de este filtro giratorio se alimentó bajo presión atmosférica a una columna rectificadora para recuperar el monómero. La proporción en monómero residual no recuperable en este proceso se encontraba con aproximadamente un 1,5 % en peso de los monómeros empleados en un valor superior a dos veces el del ejemplo 4. El índice de color de las fibras del título 6,7 obtenidas de este polímero ascendió a 0,61 y se encontraba por lo tanto dentro de la exactitud de medición en la zona del ejemplo 4.

Los ejemplos 4 y 5 muestran las ventajas del procedimiento de recuperación propuesto con respecto a las proporciones no recuperables de los monómeros residuales y con respecto al índice de color en la copolimerización de acrilonitrilo con un comonómero insoluble en agua con dispersión acuosa, en comparación con un proceso de recuperación conocido.

N O T A

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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 27 de Abril de 1.974, bajo el número P 24 20 471.5, 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 PARA SEPARAR Y RECUPERAR MONOMEROS RESIDUALES A PARTIR DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE POLIMEROS DE ACRILONITRILLO; caracterizándose por lo siguiente:

1.^a.- Procedimiento para separar y recuperar monómeros residuales a partir de suspensiones acuosas de polímeros de acrilonitrilo, en particular para la separación y recuperación de acrilonitrilo sin reaccionar y de aquellos comonómeros que tienen un punto de ebullición inferior a 99° C. bajo condiciones normales, de una dispersión de polímero acuosa de un polímero de acrilonitrilo formador de filamentos, caracterizado porque la dispersión de polímero filtrable, cuya fase líquida puede contener aún hasta un 7 % en peso de monómeros residuales, en caso dado después de agregar un inhibidor de la polimerización, se somete en forma continua e igualada, en un evaporador de capa delgada, a una destilación sencilla regulándose la temperatura de la fase líquida a evaporar de la dispersión de polímero, por la presión en el recinto interior del evaporador de capa delgada, de manera que no sobrepase los 95° C., el tiempo de residencia medio de la dispersión del polímero en el evaporador no sobrepase los 5 minutos y la proporción de evaporación de la fase líquida ascienda hasta un 30 % en peso y porque los vapores desarrolla

dos durante el proceso de evaporación se condensan primeramente a aproximadamente la misma presión que existe en el evaporador de capa delgada y temperaturas superiores a 0° C. en un condensador, a continuación, los vapores no condensados en el condensador se comprimen a presiones superiores a las existentes en el condensador pudiéndose emplear especialmente una bomba de gas de chorro de líquido, en cuyo chorro propulsor se condensan ó bien absorben los monómeros residuales en forma de vapor y cuyo agente de propulsión se compone de sustancias que están contenidas en los vapores licuificados y las fases ricas en monómeros obtenidas, después de la separación de las fases acuosas, se reciclan, en caso dado después de una rectificación, al proceso de polimerización,

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque a la dispersión de polímero se le agrega un inhibidor de la polimerización antes de la destilación.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la fase líquida en evaporación no supera los 75° C.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tiempo de residencia medio de la dispersión de polímero no excede de 20 segundos.

5º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de evaporación asciende de un 10 a 15 % en peso.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los vapores que no han sido condensados se comprimen a presión atmosférica.

7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los vapores que aún no han sido condensa-

dos se comprimen por una bomba de gas de chorro líquido donde los monómeros residuales vaporosos se condensan ó absorben por el chorro propulsor.

5 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el propulsor de la bomba de gas de chorro líquido comprende sustancias que están presentes en los vapores licuificados.

10 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las fases ricas en monómero obtenidas se rectifican antes de ser recicladas al proceso de polimerización.

15 10ª.- Procedimiento para separar y recuperar monómeros residuales a partir de suspensiones acuosas de polímeros de acrilonitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid 25 ABR. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. B. & C. AGES Y MODET

Por el Firmado: L. Gueta Fernández



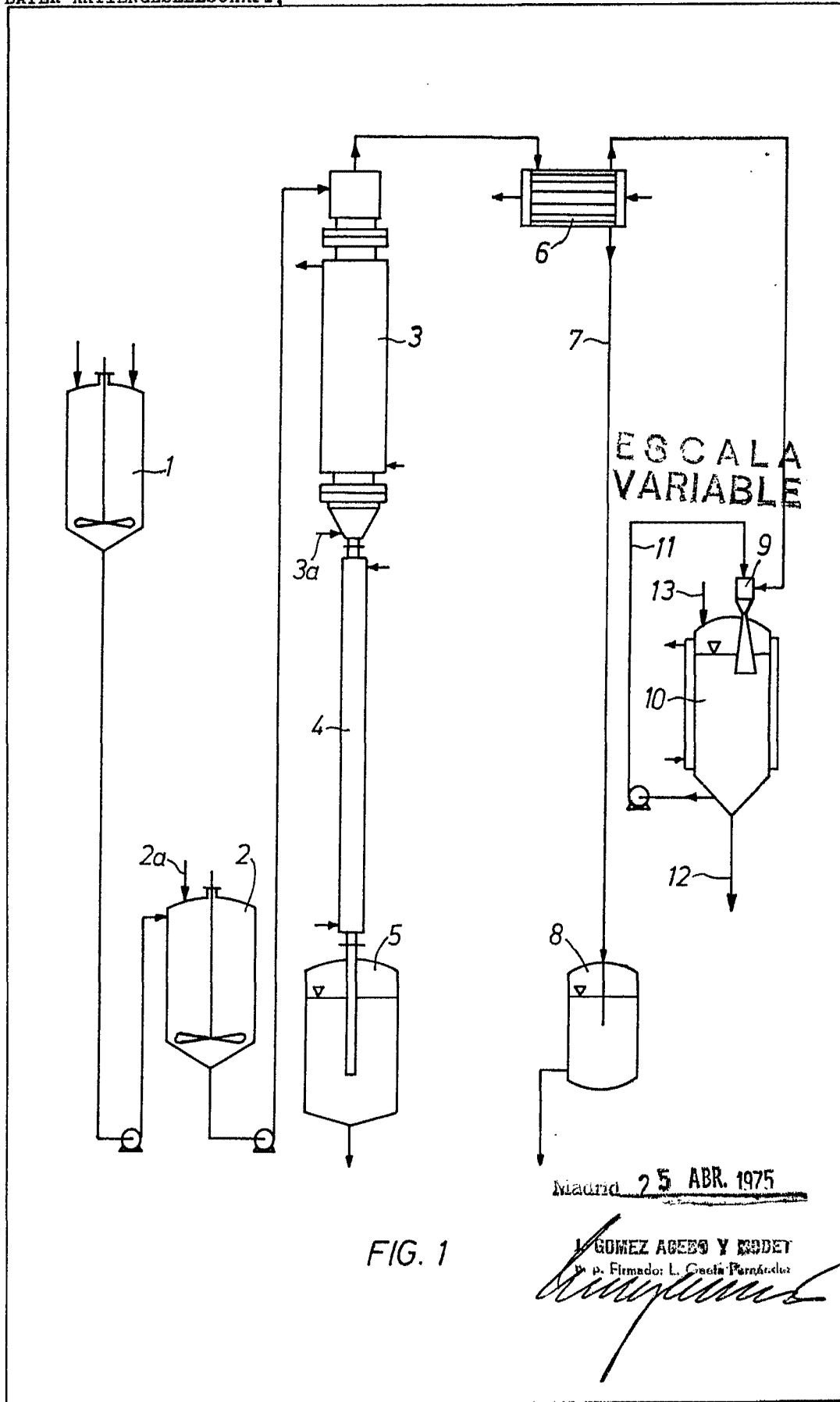


FIG. 1

Madrid 25 ABR. 1975

GOMEZ ACEBO Y CODET
p. Firmado: L. García Fernández

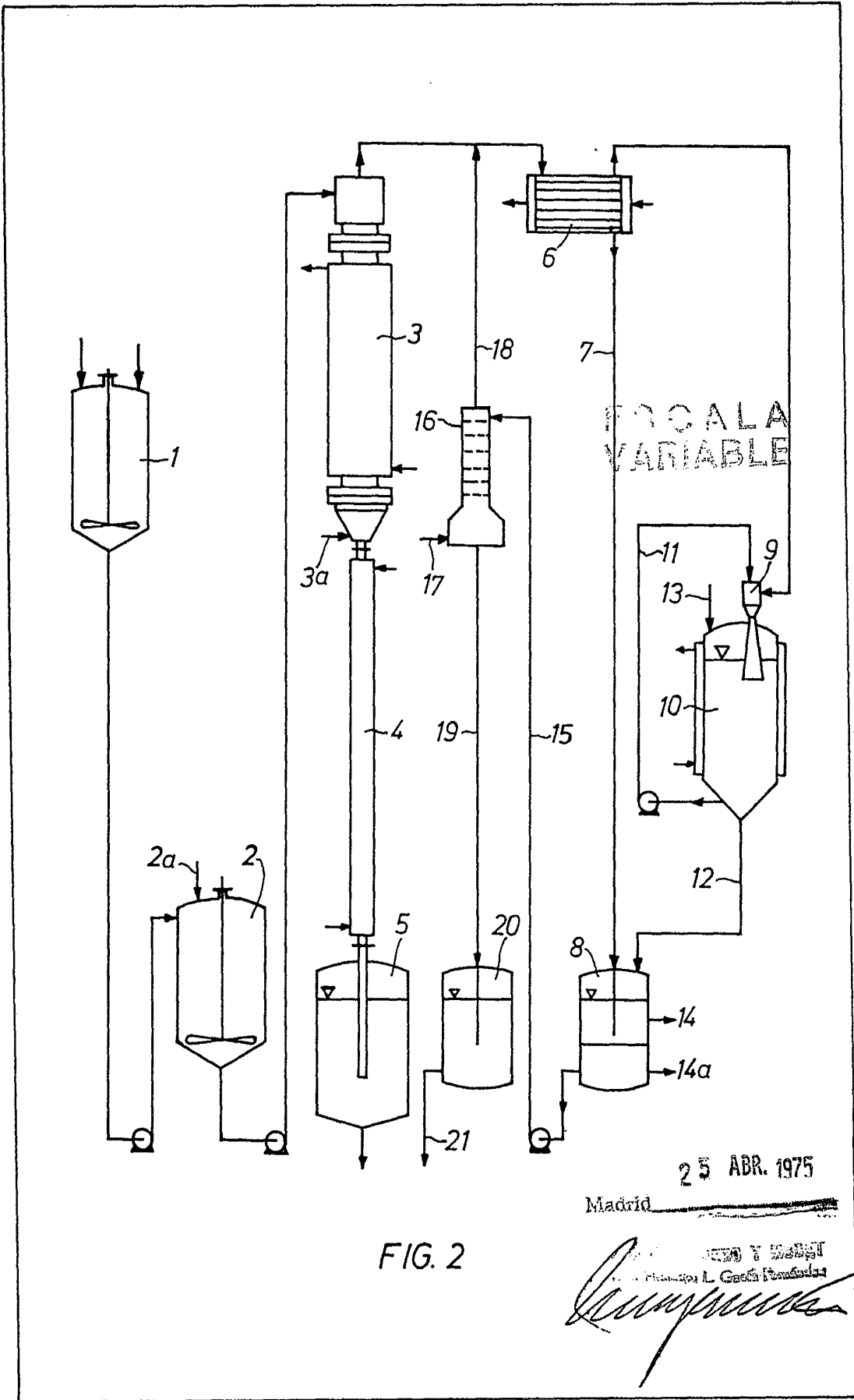


FIG. 2

25 ABR. 1975
Madrid

Y
L. García Rodríguez
[Signature]