



439.556

Int. No. COOF

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

a favor de

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt/Main 80, (República Federal Alemana), por: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA OBTENER DISPERSIONES DE POLIMERIZADOS CON BAJO CONTENIDO DE MONOMEROS".

Memoria descriptiva

El objeto del invento es un procedimiento y un aparato para un tratamiento de pulverización de dispersiones de polimerizados, a efectos de reducir su contenido de monómeros.

El contenido de monómeros en dispersiones de polimerizados ha de ser lo menor posible por diversos motivos.



10 Por una parte pueden los monómeros todavía existentes reaccionar de manera incontrolada durante el almacenamiento de la dispersión, e influir con ello de manera desfavorable en las propiedades de la dispersión en sí, así como en las capas o recubrimientos producidos con ella. Por otra parte, los monómeros que se evaporan con el agua al secarse las dispersiones pueden originar trastornos higiénicos. En especial al ser transformadas dispersiones en polvos de material sintético, por ejemplo, en la obtención a gran escala técnica

15 de policloruro de vinilo, escapan, al ser alto el contenido de monómeros en las dispersiones, por ejemplo, de más de 0,1 % en peso, cantidades considerables de monómeros con el aire de secado, que han de ser disminuídas por motivos de protección del medio ambiente. Los recubrimientos producidos a base de

20 dispersiones para envolturas de productos alimenticios, pueden en caso de ser elevado el contenido de monómeros influir en el olor y respectivamente el sabor de los productos empaquetados, haciéndolos con ello inapropiados para la aplicación prevista.

25 Para disminuir el contenido de monómeros en dispersiones acuosas de polimerizados se conocen diversos procedimientos.

Generalmente usual es la eliminación de los monómeros mediante distensión de la carga de polimerización.

30 Es conocido además liberar de monómeros la disper-



1975

sión de polimerizado haciendo pasar por ella vapor de agua o o gases inertes. Para ello se emplean cantidades considerables de vapor o de gas que, sobre todo en dispersiones de polimerizado con tendencia a formar espuma, originan dificultades. La adición de agentes antiespumantes encarece el procedimiento, no siempre es eficaz, y puede influir de manera perjudicial en las propiedades de la dispersión. Para evitar las dificultades es conocido asimismo destruir la espuma formada por el paso del vapor de agua o de los gases inertes, a velocidades de flujo de vapor de más de 100 m/segundo, mediante un descenso rápido de la presión; separar el vapor de la espuma rota de la dispersión, y devolverlo a la dispersión hirviente. El procedimiento trabaja de manera discontinua, tiene un alto consumo de vapor y requiere un considerable gasto de aparatos.

En otro procedimiento conocido, la dispersión se mezcla con vapor de agua o gases inertes calientes dentro de un tubo, y la mezcla de tres fases se vuelve a separar seguidamente de nuevo en la dispersión y la fase gaseosa. Es conocido asimismo pulverizar dispersiones de polimerizados en vapor de agua fluyente a alta velocidad, y conducir la mezcla entre placas caldeadas a una zona de distensión, donde en un ciclón se separa la dispersión de la fase gaseosa. Los dos procedimientos citados en último lugar si bien trabajan de manera continua, precisan en cambio igualmente cantidades altas de vapor y un gasto considerable de aparatos. A pesar de la alta velocidad



-4-

de flujo, son sensibles ante sobrecalentamiento de la dispersión, fenómenos de coagulación y conglomeraciones del polimerizado en las paredes de los aparatos. Los monómeros incluidos en el núcleo del polimerizado, y que precisan un cierto tiempo de difusión, son además eliminados tan sólo de manera incompleta. Casi siempre es necesaria una desgasificación previa.

En otro procedimiento conocido se conduce la dispersión en una columna a contracorriente frente a una corriente de vapor de agua. También aquí es relativamente grande el gasto de aparatos, y en caudales elevados se produce la formación de espuma en dispersiones con baja tensión superficial. Las deposiciones de materias sólidas pueden además originar fácilmente obturaciones.

Finalmente es conocido pulverizar la dispersión de tal modo en una atmósfera de vapor, que las partículas pulverizadas caigan a través del vapor por gravedad. Para ello se precisa un recipiente grande, relativamente caro.

Ha sido descubierto ahora un procedimiento continuo que, con gasto relativamente pequeño de aparatos y poco consumo de energía, hace posible una eliminación eficaz de los monómeros de dispersiones de polimerizados, en especial de las que tienden a la formación de espuma y de incrustaciones en partes de los aparatos, que son sensibles frente a cortadura y carga térmica, y que precisan un tiempo prolonga

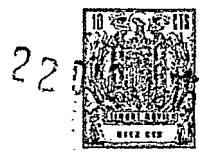


do de tratamiento, por ejemplo, de más de 30 minutos, para eliminar ampliamente los monómeros.

85 De acuerdo con este procedimiento se produce una dispersión de polimerizado mediante polimerización en emulsión o suspensión del monómero o los monómeros en baño acuoso, con distensión a continuación de la carga de polimerización, así como evacuación y condensación de los productos gaseosos, y se somete a un tratamiento que está caracterizado por el hecho de que la dispersión, eventualmente calentada,
90 es pulverizada contra la pared de un recipiente vertical, con preferencia simétrico rotativo, radialmente en forma de cono hueco o de disco de gotitas de a lo sumo 6 mm de diámetro (medidas conforme a Fraser-Eisenklam, Trans. Instn. Chem. Engs. 34 (1956), págs 301 a 302, en una dispersión caliente a 209 C
95 bajo presión normal), donde se precipita y se recoge en el fondo del recipiente, siendo separadas las materias gaseosas por encima de la salida de la dispersión del dispositivo pulverizador.

100 Preferentemente se emplea un recipiente cilíndrico vertical. Pueden utilizarse para ello los recipientes colectores de dispersiones ya de por sí existentes casi siempre en instalaciones de polimerización, pudiendo el tratamiento tener lugar también en varios recipientes montados unos tras otros.

105 El recipiente puede estar compuesto también por dos



o más partes cilíndricas superpuestas, penetrando la parte inferior de cada caso con un diámetro menor concéntricamente un trozo en la parte de encima, de diámetro mayor (véase la fig. 5). El canal anular (19) así producido debe tener convenientemente al menos una abertura para evacuar el líquido (15). Cada

110 una de las partes cilíndricas puede tener un dispositivo pulverizador (6; 17), que pueden estar conectados de tal modo, que la puesta en práctica del procedimiento sea posible en varias etapas sucesivas en un mismo recipiente.

115 La camisa del recipiente puede estar hecha en toda su superficie o en zonas parciales en forma temperable, por ejemplo, mediante una doble camisa por la que fluya un agente líquido de calefacción o refrigeración. En especial puede ser ventajoso caldear o refrigerar la camisa del recipiente en el

120 lugar en que por dentro incida la dispersión pulverizada. El recipiente puede contener convenientemente medios para agitar el contenido del recipiente, así como eventualmente una o varias aberturas para la incorporación de gases.

125 Como dispositivo pulverizador para la dispersión se emplea convenientemente al menos una tobera pulverizadora con chorro proyectado en forma de cono hueco (tobera de cono hueco), que se monta de tal modo en la parte superior del recipiente, que el eje del cono hueco de material pulverizado coincida aproximadamente con el eje del recipiente. Preferentemente

130 está el chorro proyectado de la tobera dirigido hacia abajo.

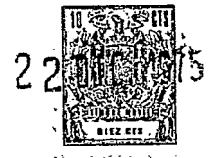


El ángulo de dispersión del cono hueco, o sea, el ángulo comprendido entre dos generatrices opuestas de la envolvente del cono que representa la dirección principal de pulverización de la tobera, debe ser de entre 30 y 130°; es decir, que la envolvente del cono puede ser también un disco horizontal. De manera ventajosa se elige un ángulo de dispersión de 80 a 120°.

Como tobera de cono hueco se emplea preferentemente una tobera de un sólo material, por ejemplo, una tobera helicoidal o excéntrica, tal como se describe en Chemical Eng. Prog. 49, págs. 185 a 186, que genera un cono hueco delimitado lo más nítidamente posible.

Es conveniente prever la sección transversal más estrecha de paso de la tobera aproximadamente el doble de grande que el diámetro de la partícula mayor de sólido en la dispersión. Por motivos de capacidad se elegirá en general una sección transversal de paso de al menos 1 mm, prefiriéndose una sección transversal de paso de 5 a 100 mm, en especial de 10 a 50 mm.

El dispositivo pulverizador debe pulverizar la dispersión de tal modo, que las gotitas más grandes tengan a lo sumo un diámetro de 6 mm. Resultados especialmente buenos se consiguen cuando el tamaño medio de las gotitas, medido conforme a Fraser y Eisenklam ("loc. cit.") en una dispersión caliente a 20° C a presión normal, oscila entre 0,05 y 3 mm



de diámetro.

160 La velocidad de salida de las partículas del dispositivo pulverizador, medida conforme a H. Hege, Aufbereitungstechnik, 1969, págs. 142 a 143, es convenientemente de entre 5 y 250 m/segundo, ajustándose de manera ventajosa una velocidad de salida de entre 10 y 100 m/segundo.

165 Después de abandonar el dispositivo pulverizador, las partículas debieran recorrer por lo general un camino de al menos 20 cm hasta incidir sobre la pared del recipiente. Este recorrido está limitado hacia arriba por consideraciones económicas en cuanto a las dimensiones del recipiente, así como por el tamaño y velocidad de salida de las partículas, a aproximadamente 400 cm. Con preferencia se elige un trayecto en un intervalo de 40 a 200 cm.

170 Después de incidir sobre la pared del recipiente, las partículas se acumulan formando una película delgada de dispersión, que se desliza hacia abajo a lo largo de la pared del recipiente, se acumula en la parte inferior del recipiente y es retirada a través de una abertura. El nivel en el recipiente del líquido eventualmente agitado debe regularse de tal modo, que a lo sumo una cantidad pequeña, por ejemplo, inferior a 5 % en peso, de la dispersión pulverizada choque directamente contra el nivel del líquido. El recipiente puede estar lleno a este particular hasta la mitad y más con dispersión, y servir al mismo tiempo como recipiente colector y

175

180



homogeneizador. En general se trabajará con niveles de dispersión no demasiado grandes en el recipiente, puesto que la dispersión pulverizada se desgasifica adicionalmente mientras desciende a lo largo de la pared del recipiente, y porque en niveles grandes de la dispersión aumenta el peligro de que las gotas pulverizadas caigan directamente sobre la superficie de la dispersión. Convenientemente se elige un nivel de la dispersión en el recipiente de aproximadamente $1/10$ hasta $1/2$ de la altura interior total del recipiente. Para en un volumen total del recipiente relativamente pequeño poder alojar mucha dispersión sin alcanzar niveles demasiado grandes, se puede hacer la parte superior del recipiente con un diámetro menor, por ejemplo, con un diámetro igual a $1/4$ hasta $3/4$ del diámetro de la parte inferior del recipiente. Para mejorar el efecto de desgasificación se calienta la dispersión, antes de ser pulverizada, convenientemente a temperaturas de 50 a 120°C , en especial de 70 a 100°C .

También el contenido del recipiente puede ser calentado durante la pulverización, por ejemplo, mediante una camisa caldeada del recipiente o introduciendo vapor de agua en el líquido, debiendo todo el vapor de agua condensarse en el líquido, sin que éste llegue a hervir.

La presión en el recipiente se mantiene convenientemente más alta que la presión del vapor de agua saturado por encima de la dispersión acumulada en la parte inferior del



recipiente, y no debe ser de más de 200 Torr, con preferen-
 cia de más de 100 Torr por debajo de la presión del vapor
 de agua saturado de la dispersión pulverizada. Puede ser tam-
 bién igual a la presión del vapor de agua saturado de la dis-
 210 persión pulverizada, o ser hasta aproximadamente 500 Torr su-
 perior a ella. Debe evitarse que durante el frecuentemente
 necesario largo tiempo de tratamiento para la eliminación de
 los monómeros, se evaporen cantidades considerables de agua
 con el monómero, puesto que ello empeora innecesariamente la
 215 economía del procedimiento, así como puede originar un espe-
 samiento indeseablemente fuerte de la dispersión, y una cali-
 dad inferior del producto final. En general se consiguen con
 cantidades de agua evaporadas de 0,2 a 5 kg por cada 100 kg de
 dispersión contenidos favorables de monómeros residuales en
 220 la dispersión. En casos particulares puede ser no obstante
 también conveniente evaporar más de 5 kg de agua por cada
 100 kg de dispersión.

La dispersión puede ser calentada en la conducción
 de alimentación al dispositivo pulverizador, bien sea de ma-
 225 nera indirecta, por ejemplo, por medio de un intercambiador
 de calor, o bien directamente, mediante la introducción de
 vapor de agua, si bien deben formarse a lo sumo cantidades
 secundarias, por ejemplo, de menos de 5 % en volumen de una
 fase gaseosa. La proporción de la fase gaseosa debe ser lo
 230 menor posible.



El procedimiento conforme al invento puede ser
puesto en práctica en uno o varios aparatos de acuerdo con
el invento, montados unos tras otros, pudiendo la dispersión
pulverizada y recogida de nuevo como líquido ser ali-
235 mentada, bien sea al dispositivo pulverizador del mismo apa-
rato, o bien ventajosamente al de uno siguiente. En deter-
minados casos puede ser conveniente una devolución tan só-
lo parcial de la dispersión al mismo aparato, y seguir ha-
ciendo avanzar al resto. Los aparatos montados unos tras
240 otros pueden estar yuxtapuestos o superpuestos directamen-
te, estando las cámaras de gas ventajosamente separadas en
tre sí en los diversos recipientes.

Los vapores que escapan en la pulverización de la
dispersión, son evacuados a través de una abertura dispues-
ta por encima del dispositivo pulverizador en el recipiente,
245 se condensan y eventualmente son alimentados a una instala-
ción de recuperación para los monómeros. Para mejorar aún
más la eliminación de componentes volátiles de la dispersión,
se pueden hacer entrar en la cámara de gas del recipiente en
250 que se pulveriza la dispersión gases inertes, por ejemplo,
aire, nitrógeno o, en especial, eventualmente vapor de agua
sobrecalentado. Si se trabaja en varios recipientes montados
unos tras otros, puede ser conveniente, a efectos de reducir
el consumo de tales gases inertes, conducir los productos ga-
255 seosos evacuados de los recipientes en contracorriente con



respecto a la dispersión, de recipiente en recipiente.

Además del dispositivo pulverizador ya descrito, pueden ser ventajosas otras formas de realización, por ejemplo, la disposición de varias toberas generadoras de conos huecos superpuestas a lo largo del eje del recipiente, debiendo los conos de pulverización de las diversas toberas interferirse lo menos posible (véase la fig. 2), o bien la disposición de al menos dos, con preferencia 3 a 12, toberas que generen un chorro plano de forma de segmento circular y dirigidas de tal modo sobre un anillo concéntrico en torno al eje del recipiente, que partes opuestas de la pared del recipiente, a ser posible igual de grandes, corten las superficies de los segmentos circulares bajo sendos ángulos iguales de 15 a 90°, con preferencia de 40 a 60° C (véase la fig. 3).

Como dispositivo pulverizador puede emplearse eventualmente también un disco rotatorio, cuyo eje de giro coincida con el eje del recipiente (véase la fig, 4). El procedimiento de acuerdo con el invento puede combinarse también con otros procedimientos destinados a eliminar monómeros de dispersiones. De manera ventajosa se aplica en todos los casos en que se presentan problemas de espuma, en especial cuando todavía escapan cantidades relativamente grandes de gas que tiendan a formar espuma.

El procedimiento conforme al invento es poco propenso a perturbaciones y permite de manera sencilla -frecuentemente empleando instalaciones ya existentes a las que basta



con agregar dispositivos poco costosos- obtener dispersiones con bajo contenido de monómeros, por ejemplo, de 0,03% en peso o -pulverizando varias veces- incluso de mucho menos de 0,03% en peso. Debido al choque de las partículas pulverizadas de la dispersión contra la pared del recipiente, eventualmente caldeada, se consigue un efecto de desgasificación especialmente bueno, sin formación ulterior de espuma. Es especialmente ventajoso que hasta 10% en peso (con relación a la dispersión) de partículas mayores, de hasta 5 mm. de diámetro, no estorben en la dispersión.

Las dispersiones pueden ser empleadas como tales, o bien seguir siendo tratadas por procedimientos conocidos, eventualmente después de centrifugado o de otros métodos de reconcentración, por ejemplo, mediante secado por pulverización, neumático o por contacto, para obtener el polímero sólido, no produciéndose carga molesta del aire seco con los monómeros.

El tratamiento conforme al invento no modifica prácticamente las propiedades de la dispersión. Las dispersiones, así como también los plásticos secos obtenidos a base de ellas, pueden ser empleadas como las de hasta ahora, con la ventaja de no producirse perturbaciones como consecuencia del contenido de monómeros, o bien reduciéndose notablemente dichas perturbaciones. El tratamiento conforme a la presente descripción es apropiado especialmente para dispersiones de polimerizados que sean sensibles a cargas de cortadura y de calor,



310 que tiendan a formar espuma e incrustaciones en partes de los aparatos, y que cedan los monómeros tan sólo de manera vacilante, por ejemplo, para dispersiones de copolimerizados de poliestireno o estireno, o bien para dispersiones de policloruro de vinilo y sus polimerizados por injertos o respectivamente copolimerizados con hasta 30% en peso de comonómeros, preferentemente hasta 20% en peso de comonómeros, obtenidas por los procedimientos de polimerización en emulsión o suspensión.

315 En el caso de dispersiones de homopolimerizados, polimerizados por injertos o copolimerizados de cloruro de vinilo, pueden ser obtenidas por procedimientos de polimerización continuos o por cargas, empleando o sin emplear un prepolimerizado de siembra. Puede polimerizarse a este particular en emul-
320 sión o suspensión acuosa, en presencia de 0,001 a 3% en peso, con preferencia de 0,01 a 0,3 % en peso con relación a los monómeros, de los catalizadores usuales formadores de radicales, tales como, por ejemplo, diaril y diacilperóxidos, tales como diacetal, acetilbenzoil, dilauroil, dibenzoil, bis-2,4-diclorobenzoil y bis-2-metil-benzoil-peróxido; dialcoholperóxidos, tal como el di-terc.-butilperóxido; perésteres, tal como el terc.-butilpercarbonato; terc.-butilperacetato, terc.-butilperoctoato, terc.-butilperpivalato; dicarbonatos dialcoholperoxídicos, tales como el diisopropílico, el dietilhexílico, el dicitclohexílico y el dietilciclohexílico; anhídridos mezclados
325 de ácidos persulfúricos orgánicos y ácidos orgánicos; azocom-
330

puestos conocidos como catalizadores para polimerizaciones, tal como el nitrilo azoisobutírico; además persulfatos, tales como el potásico, el sódico o el amónico, peróxido de hidrógeno, terc-butilhidroperóxido u otros peróxidos hidrosolubles, así como mezclas de diversos catalizadores, pudiendo ser empleados también catalizadores peroxídicos en presencia de 0,01 a 1% en peso, con relación a los monómeros, de una o varias sustancias reductoras apropiadas para constituir un sistema catalizador Redox, tales como, por ejemplo, sulfitos, bisulfitos, ditionitas, tiosulfatos, sulfoxilatos aldehídicos, por ejemplo, sulfoxilato formaldehídico. Eventualmente se puede practicar la polimerización en presencia de 0,05 a 10 ppm, con relación de metal por monómero, de sales metálicas solubles, por ejemplo, de cobre, plata, hierro o cromo.

La polimerización puede tener lugar asimismo en presencia de 0,01 a 1% en peso, con preferencia de 0,05 a 0,3 % en peso con relación a los monómeros, de uno o varios de los coloides protectores usuales, tales como, por ejemplo, polialcohol vinílico, que eventualmente contiene todavía hasta 40% en moles de grupos acetilo, derivados de la celulosa, tales como metilcelulosa hidrosoluble, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, así como gelatinas, y asimismo copolimerizados del ácido maléico o respectivamente de sus semiésteres, estirenos, polivinilpirrolidona y copolimerizados de



acetato de vinilo y vinilpirrolidona.

Además se puede practicar la polimerización en presencia de 0,01 a 5 % en peso, con relación a los monómeros, de uno o varios emulgentes, pudiendo los emulgentes ser empleados también mezclados con los coloides protectores citados más arriba. Como emulgentes pueden emplearse emulgentes aniónicos, anfóteros, catiónicos, así como no ionógenos. Como emulgentes aniónicos son apropiados, por ejemplo, sales alcalinas, alcalinotérreas y amónicas de ácidos grasos, tales como el láurico, palmítico o esteárico, de ésteres ácidos de ácidos sulfúricos de alcoholes grasos, de ácidos parafinsulfónicos, de ácidos alcohilarilsulfónicos, tales como ácido dodecibenceno o dibutilnaftalinsulfónico, de ésteres dialcohólicos del ácido sulfosuccínico, así como las sales alcalinas y amónicas de ácidos grasos que contengan grupos epoxi, tal como el ácido epoxiesteárico, de productos de reacción de perácidos, por ejemplo, ácido peracético, con ácidos grasos no saturados, tales como el ácido oléico o linólico, o con oxiácidos grasos, tal como el ácido ricinólico. Como emulgentes anfóteros y respectivamente catiónicos son apropiados, por ejemplo: Alcohilbetainas, tal como la dodecilmbetaina, así como sales alcohilpiridínicas como el hidrocloreuro laurilpiridínico, y asimismo sales alcohilamónicas como el cloruro oxetil dodecilaamónico. Como emulgentes no ionógenos son apropiados, por ejemplo: Esteres parciales de ácidos grasos de al-



385 coholes polivalentes, tal como el monoestearato de glicerina, el monolaurato de sorbita, el oleato o el palmitato de sorbita, polioxietiléteres de alcoholes grasos o compuestos hidroxílicos aromáticos; polioxietilenésteres de ácidos grasos, así como productos de condensación de polióxido de propileno-polióxido de etileno.

390 Además de con catalizadores, eventualmente coloides protectores y/o emulgentes, la polimerización puede practicarse en presencia de sustancias "tampón", por ejemplo, acetatos alcalinos, borax; fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, amoniaco o sales amónicas de ácidos carboxílicos, así como de reguladores del tamaño de molécula, tales como, por ejemplo, aldehidos alifáticos con 2 a 4 átomos de carbono, cloruro o bromuro de hidrógeno, tales como, por ejemplo, di y tricloroetileno, 395 cloroformo, bromoformo, cloruro de metileno, así como mercaptanos.

400 Otras sustancias auxiliares de la polimerización, destinadas para la obtención de, por ejemplo, polimerizados de cloruro de vinilo empleados conforme al invento, han sido descritas, por ejemplo, en el libro "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate" de F. Kainer, editorial Springer, Berlin/Heidelberg/Nueva York, 1965, págs. 13 a 59.

405 Para copolimerización con cloruro de vinilo son apropiados, por ejemplo, los monómeros siguientes: Olefinas, tales como el etileno o propileno; ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificados con 2 a 4 átomos de carbono.



no, tales como acetato, propionato, butirato, 2-etilhexoato de vinilo; éster vinilisotridecánico; halogenuros de vinilo, 410 tales como fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno; éter vinílico, vinilpiridina, ácidos no saturados, tales como el maléico, el fumárico, el acrílico, el metacrílico y sus mono o diésteres con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono; anhídrido maléico, imida 415 del ácido maléico, así como sus productos N-sustituídos con sustituyentes aromáticos, cicloalifáticos, así como alifáticos eventualmente ramificados; acrilonitrilo, estireno.

Para la polimerización por injerto pueden emplearse, por ejemplo, polimerizados elastómeros obtenidos mediante 420 polimerización de uno o varios de los monómeros siguientes: Dienos, tales como butadieno, ciclopentadieno; olefinas, tales como etileno, propileno; estireno, ácidos no saturados, tales como el acrílico y el metacrílico, así como sus ésteres con mono o dialcoholes con 1 a 10 átomos de carbono, acri 425 lonitrilo, compuestos vinílicos tales como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena recta o ramificada con 2 a 20, preferentemente con 2 a 4 átomos de carbono, halogenuros vinílicos tales como el cloruro de vinilo y el cloruro de vinilideno.

Después de la polimerización se les puede agregar a 430 los polimerizados, resultantes en forma de dispersiones acuosas, otras sustancias destinadas a estabilizar y respectiva-



435 mente mejorar sus propiedades de transformación ulterior. En
casos especiales se pueden agregar también los agentes anti-
espumantes usuales, si bien ésto no es preciso normalmente
en la forma de procedimiento de acuerdo con el invento.

Los ejemplos 1 a 5 muestran en las figuras 1 a 5
aparatos conforme al invento.

440 Figura 1: Un recipiente cilíndrico vertical (1) con
tiene en la parte inferior una abertura (2) para la evacua-
ción de líquido y un agitador (4), y en la parte superior
una abertura de extracción de gas (5) y el dispositivo pul-
verizador en forma de una tobera en espiral (6), que proyecta
un cono hueco (7) contra la pared del recipiente. El reci-
445 piente está tan lleno de dispersión (8), que la superficie
del líquido no es afectada por el cono hueco. Mediante una
bomba (9) es alimentada la dispersión al dispositivo pulveri-
zador, siendo al mismo tiempo caldeada mediante introducción
de vapor de agua en la conducción (10). A través de la con-
450 ducción (3) es alimentada nueva dispersión, mientras que a
través de la conducción (15) se extrae la dispersión tratada.

455 Figura 2: El recipiente contiene sendas aberturas
para la evacuación de líquido (2) y respectivamente de gases
(5), un agitador (4) y el dispositivo de pulverización en
forma de tres toberas excéntricas (6a) superpuestas axialmen-
te, cuyos conos de pulverización no se interfieren y práctica-
mente no inciden sobre la superficie de líquido (8). A tra-



460 vés de tres conducciones (3_1 a 3_3) es alimentada dispersión cal-
deada, que en cada conducción puede proceder de etapas dis-
tintas del procedimiento.

465 En la fig. 3 contiene el dispositivo pulverizador una
disposición de cuatro toberas de chorro plano (6b), que con-
juntamente generan un cono hueco de material pulverizado (7).
El recipiente (1) está dotado de una camisa doble (11), que a
través de dos conducciones (20; 21) es alimentada con un
agente líquido regulador de la temperatura. Las demás refe-
rencias tienen el significado que ha sido explicado en la
fig. 1.

470 La fig. 4 muestra una disposición con un plato pul-
verizador rotatorio (12) en calidad de dispositivo de pulveri-
zación, cuyo eje de giro (13) coincide con el eje del reci-
piente. La dispersión es alimentada a través del tubo (14) y
pulverizada en forma de disco (7); las demás cifras tienen
el significado explicado en la fig. 1.

475 La fig. 5 muestra un aparato consistente en un re-
cipiente cilíndrico, cuya parte inferior (1) tiene un diáme-
tro interior menor que la parte superior (25) y penetra un
trozo en dicha parte superior, formándose con ello un canal
anular (19) que contiene una abertura para extraer líquido (15).
480 En cada una de las partes del recipiente está montado un dis-
positivo pulverizador (6a; 17), cuyos conos de pulverización
(7; 18) inciden sobre la pared del recipiente por encima del
nivel de líquido de la dispersión (8; 19). En la superficie



1975

485 de cubierta del recipiente se encuentra una abertura (5) para la evacuación de productos gaseosos. La dispersión es alimentada a través de la conducción (3) al dispositivo pulverizador inferior (6a), extraída a través de una abertura existente en el fondo 2 del recipiente y, por medio de una bomba (9) y de un intercambiador de calor (24), es alimentada a
490 través de la conducción (16) al dispositivo pulverizador, siendo evacuada del dispositivo a través de la conducción (15). La parte superior del recipiente contiene una camisa doble (11) por la que fluye a través de dos conducciones (20; 21) un agente líquido regulador de la temperatura. (22) y (23)
495 son la entrada y respectivamente la salida para el agente de calefacción del intercambiador de calor (24).

Ejemplo 6

En un aparato conforme a la fig. 3, cuyo recipiente tiene 1,4 m de diámetro y 2,8 m de altura, se pulverizan
500 en una hora 1500 kg de una dispersión acuosa obtenida por polimerización continua en emulsión, con un contenido de 45 % en peso de policloruro de vinilo (valor K:78) y 0,8 % en peso de cloruro de vinilo monómero, empleando para ello cuatro toberas de chorro plano, que generan un cono hueco con un ángulo de dispersión de 120°. Los valores determinados a este
505 particular han sido reseñados en la Tabla 1. El cloruro de vinilo, que escapa en forma gaseosa, es evacuado por la cabeza del recipiente, se recupera y, después de depurado de la



-22-

manera corriente, se vuelve a emplear para la polimerización.
510 La dispersión tratada es evacuada por el fondo del recipiente.
La doble camisa del recipiente no se utiliza en este ensayo.

El polvo de policloruro de vinilo obtenido a partir
de la dispersión tratada conforme al invento mediante secado,
no presenta en su transformación en hoja dura mediante una ca
515 landra diferencias en su comportamiento de transformación,
frente a un polvo producido a partir de una dispersión no tra-
tada.

Ejemplo 7

En el mismo aparato que en el ejemplo 6 se disper-
520 san en una hora 1500 kg de una dispersión acuosa obtenida me-
diante polimerización continua en emulsión, con un contenido
de 45 % en peso de policloruro de vinilo (valor K: 59) y 0,6 %
en peso de cloruro de vinilo monómero, evacuándose la disper-
sión tratada por el fondo del recipiente, y el cloruro de vini-
525 lo, que escapa en forma de gas, por la cabeza del mismo. La do-
ble camisa del recipiente está caldeada a 70° C por medio de
un agente líquido. Los valores establecidos han sido reseña-
dos en la tabla.

El polvo de policloruro de vinilo obtenido mediante
530 secado de la dispersión tratada conforme al invento, no presen-
ta en su transformación en hoja dura mediante un extrusor dife-
rencias en su comportamiento de transformación, frente a un pol-
vo obtenido a partir de una dispersión no tratada.



Ejemplo 8

535 En un aparato conforme a la fig. 5 con las dimensio-
nes siguientes: Parte inferior (1) del recipiente: 2 m de diá-
metro y 6 m de altura; parte superior (25) del recipiente: 2,5
m de diámetro y 5 m de altura, se pulverizan en la parte infe-
rior del recipiente por medio de una tobera de pulverización
540 (6a), aquí en especial una tobera pulverizadora excéntrica,
6300 kg a la hora de una dispersión acuosa obtenida mediante
polimerización continua en dispersión, con un contenido de 4%
en peso de cloruro de vinilo monómero y 42% en peso de copoli-
merizado de cloruro de vinilo-butadieno-acrilo-nitrilo, con
545 93% en peso de cloruro de vinilo polimerizado; la dispersión
acumulada en el fondo del recipiente se saca y se hace pasar
por una bomba (9) y un intercambiador de calor (24), pulveri-
zándose de nuevo mediante una tobera pulverizadora 17, aquí
en especial una tobera pulverizadora de cono hueco, con un
550 ángulo de dispersión de 90° en la parte superior del recipien-
te. La doble camisa (11) de la parte superior del recipiente
está caldeada a 70° C mediante un agente líquido. Los valores
comprobados han sido reseñados en la tabla.

555 El cloruro de vinilo monómero que escapa en forma de
gas es evacuado por la cabeza del recipiente y conducido a una
instalación de recuperación. La dispersión terminada de tra-
tar es recogida en un canal colector (19) existente en el cen-
tro del recipiente, y evacuada a través de la conducción (15).



Ejemplo 9

560

En un aparato conforme a la fig. 1, con un recipiente de 3 m de diámetro y 10 m de altura, se alimentan en una hora a un sistema de circulación cerrada (3) 10 m^3 de una dispersión acuosa obtenida mediante polimerización en suspensión,

565

con un contenido de 33 % en peso de policloruro de vinilo (valor K: 55), y junto con dispersión ya tratada, que es evacuada por el fondo (2) del recipiente, se caldea a una temperatura de 75 ± 0 mediante la introducción de vapor saturado de hasta

570

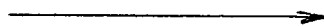
1,5 atmósferas, se alimenta a través de una bomba (9) a una tobera pulverizadora de cono hueco con ángulo de dispersión de $90 \pm$, y se pulveriza. Del sistema de circulación cerrada se evacúan a través de la conducción (15) 10 m^3 de dispersión a la hora. La cantidad de dispersión existente en el recipiente se mantiene constante a aproximadamente 20 m^3 . Los valores comprobados han sido reseñados en la tabla.

575

Ejemplos 10 a 12

Se procede lo mismo que en el ejemplo 9, si bien se alimentan y respectivamente se evacúan en una hora 20 m^3 de dispersión, así como se varían la temperatura de entrada de la tobera y la presión en el recipiente conforme puede apreciarse en la tabla.

580





Tabla

En los ensayos conforme a los ejemplos 6 a 12 se determinaron los valores siguientes:

Ejemplos

	6	7	8 Etapa I	8 Etapa II	9	10	11	12
585	Temperatura a la entrada de la tobera (°C)	70	55	70 ⁴⁾	75	80	85	
	% en peso de cloruro de vinilo monómero ⁷⁾	0,8 ¹⁾	0,6 ¹⁾	0,6 ⁴⁾	1,5 ⁵⁾	1,6 ⁵⁾	1,5 ⁵⁾	2,6 ⁵⁾
590	Temperatura a la salida del recipiente (°C)	55	40	70	70	76	79	83
	% en peso de cloruro al invento de vinilo monómero ⁷⁾	0,07 ¹⁾	0,02 ¹⁾	0,6 ¹⁾	0,01 ¹⁾	0,03 ⁵⁾	0,007 ⁵⁾	0,002 ⁵⁾
595	Presión en el recipiente (Torr)	150	250	265	330	400	440	565
	Sección transversal más estrecha de paso de la tobera (mm).	4 ⁶⁾	4 ⁶⁾	13	13	30	30	30
595	Diámetro medio de las partículas pulverizadas ²⁾ (mm).	0,5	0,5	0,8	1	1,6	1,6	1,7
	Velocidad de las partículas pulverizadas a la boca de la tobera (m/segundo).	24	24	20	20	40	40	40



- 1) con relación a la dispersión, determinación por cromatografía de gases.
- 2) medido conforme a Fraser & Eisenklam, "loc. cit."
- 600 3) medido conforme a H.Hege, "loc.cit."
- 4) valores para dispersión pretratada conforme al invento en la etapa I
- 5) con relación a sólido eliminado por centrifugado, con 20% de humedad.
- 605 6) cada una de las cuatro toberas de chorro plano tiene este diámetro
- 7) medido conforme al método Head-Space (Revista Analyt. Chem., tomo 255 (1971), páginas 345 - 350).

610 Esta Patente de Invención se corresponde a la depositada en alemania (República Federal Alemana) con el n.º. P 24 35 704.8 y tiene prioridad de fecha 25.7.1974, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

615 REIVINDICACIONES

620 1). Procedimiento para obtener dispersiones de polimerizados con bajo contenido de monómeros mediante polimerización en emulsión o suspensión del monómero o monómeros en baño acuoso, distensión de la carga de polimerización, así como evacuación y condensación de los productos gaseosos, carac-



1975

-27-

625 terizado porque la dispersión, eventualmente caldeada, se pulveriza radialmente en un recipiente vertical contra la pared del recipiente, en forma de un cono hueco o de disco formado por gotitas de a lo sumo 6 mm de diámetro, se separa allí y se recoge en la parte inferior del recipiente, evacuándose las sustancias gaseosas por encima de la salida de la dispersión del dispositivo pulverizador.

630 2). Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ángulo de dispersión del cono hueco asciende de a 30 hasta 180°, con preferencia a 30 hasta 120°.

3). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tamaño medio de las gotitas de la dispersión pulverizada oscila entre 0,05 y 3 mm de diámetro.

635 4). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el recorrido de las gotitas hasta incidir contra la pared asciende a aproximadamente 20 hasta aproximadamente 400 cm, con preferencia a 50 hasta 200 cm.

640 5). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la velocidad de salida de las partículas del dispositivo de pulverización oscila entre 5 y 250 m/segundo, con preferencia entre 10 y 100 m/segundo.

645 6). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la dispersión se pulveriza en varios recipientes montados unos detrás de otros, cuyas cámaras de gas están separadas unas de otras.



- 7). Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se introduce adicionalmente vapor de agua y/o gases inertes en la cámara de gas del recipiente.
- 650 8). Aparato para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, consistente en al menos un recipiente vertical simétrico rotativo, con una abertura de evacuación de gases en la parte superior, y al menos una salida para líquido en la parte inferior, recipiente que eventualmente contiene medios para regular la
- 655 temperatura y/o agitar el contenido del recipiente, así como para la introducción de gas, caracterizado porque en la parte superior del recipiente está montado un dispositivo de pulverización, que consiste en al menos una tobera pulverizadora generadora de un cono hueco, cuya boca está dirigida de tal modo hacia abajo, que el eje del cono hueco consistente en material pulverizado coincide aproximadamente con el eje del recipiente, y porque la abertura para la evacuación del gas está dispuesta por encima del dispositivo de
- 660 pulverización.
- 665 9). Aparato de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el dispositivo de pulverización consiste en al menos dos toberas pulverizadoras que generan un chorro plano de forma de segmento circular, y que están dispuestas de tal modo, que partes opuestas de la pared del recipiente, a
- 670 ser posible igual de grandes, cortan las superficies de seg-



675 mentos de pulverización bajo ángulos iguales en cada caso, de 15 a 90º, con preferencia de 40 a 60º, y porque la abertura para la evacuación del gas está dispuesta por encima del dispositivo de pulverización.

10). Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque las toberas tienen una sección transversal más estrecha de paso de al menos 1 mm, con preferencia de 5 a 100 mm.

680 11). Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque la salida para líquido del recipiente está comunicada a través de una bomba y de un dispositivo de caldeo con el dispositivo de pulverización del mismo recipiente o de un dispositivo siguiente conforme a las reivindicaciones 3 a 10.

685 12). Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque la pared del recipiente está dotada de medios para regular la temperatura, preferentemente en las zonas en que inciden las partículas pulverizadas.

690 Esta memoria consta de 29 hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 17 de julio de 1975
[Signature]

[Signature]

2 21 910 1975

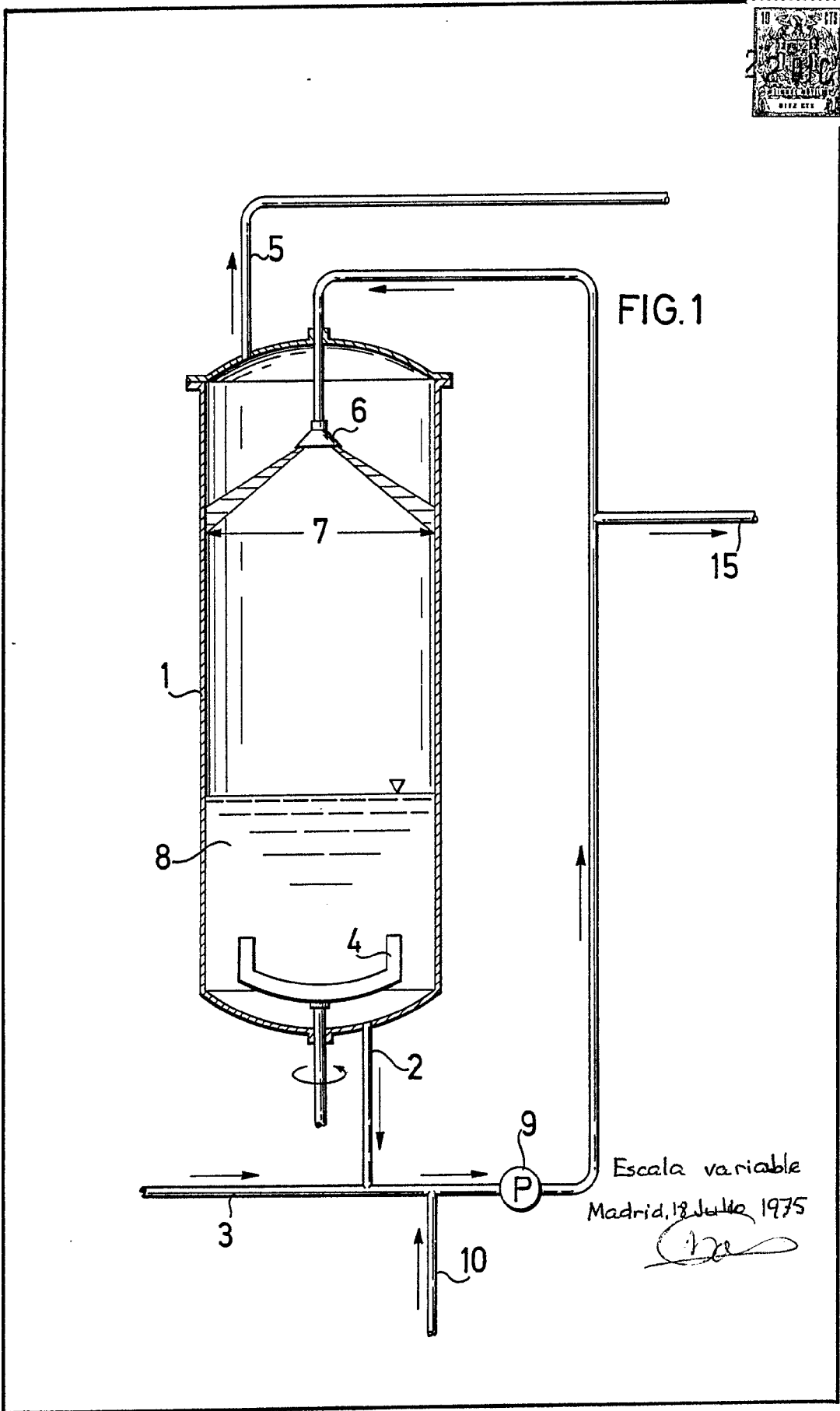
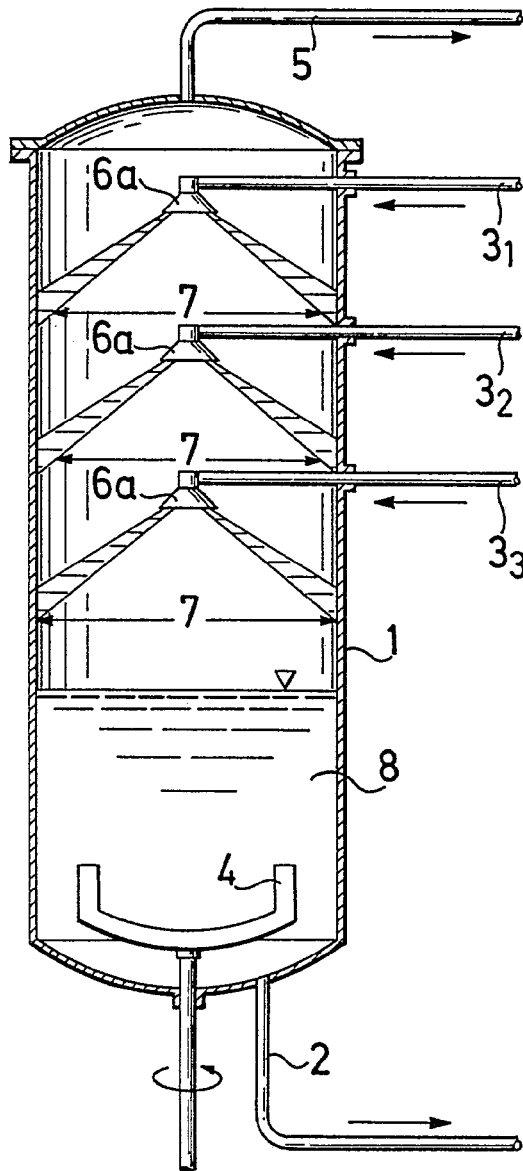




FIG. 2



Escala variable
Madrid, 17 Julio 1975



FIG. 3

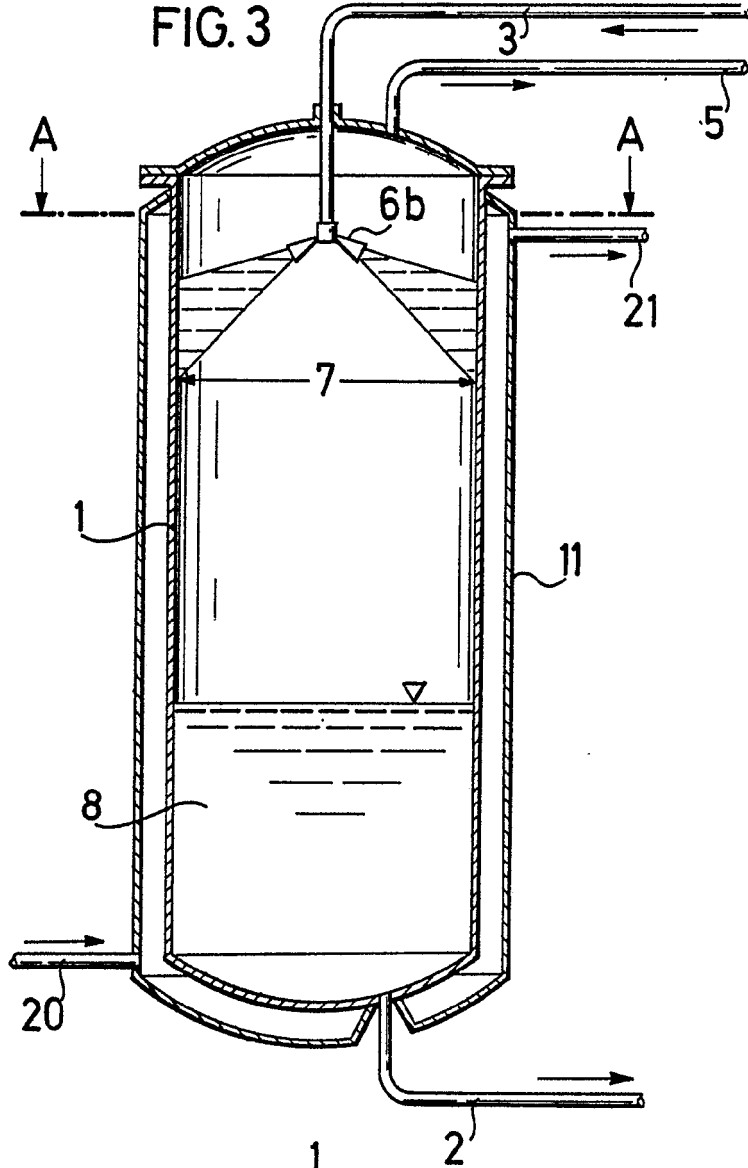
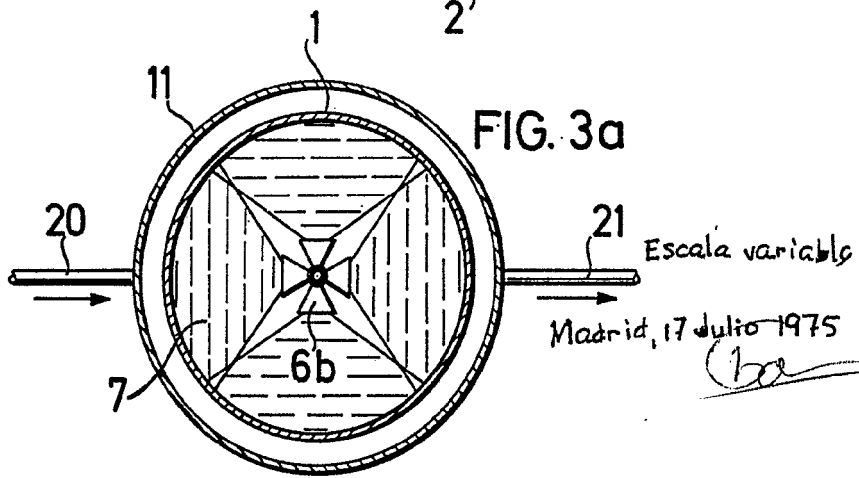


FIG. 3a



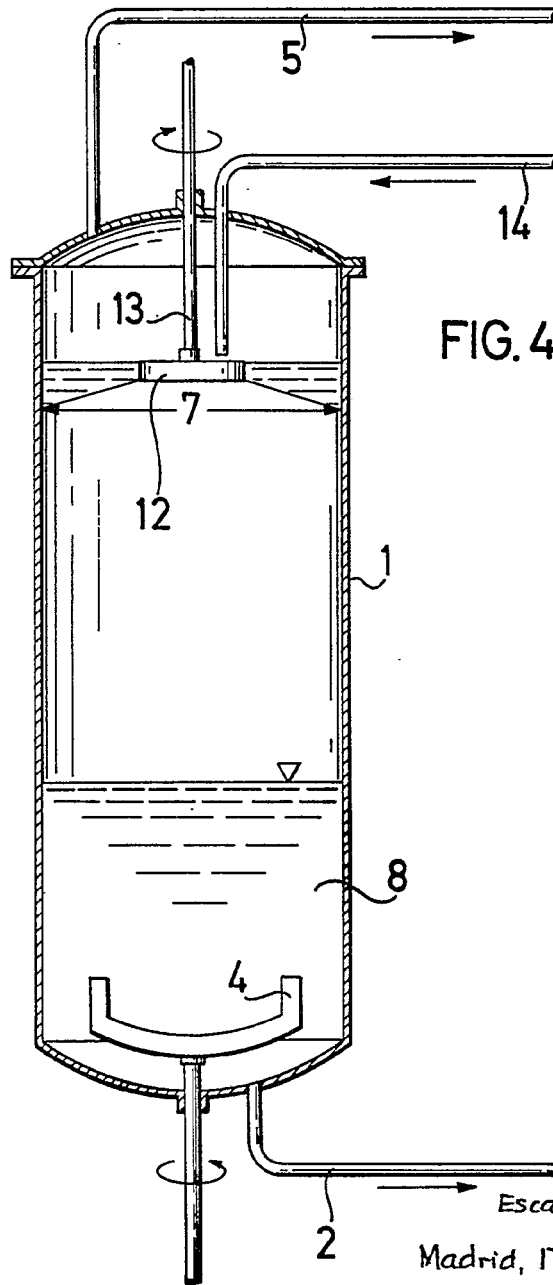
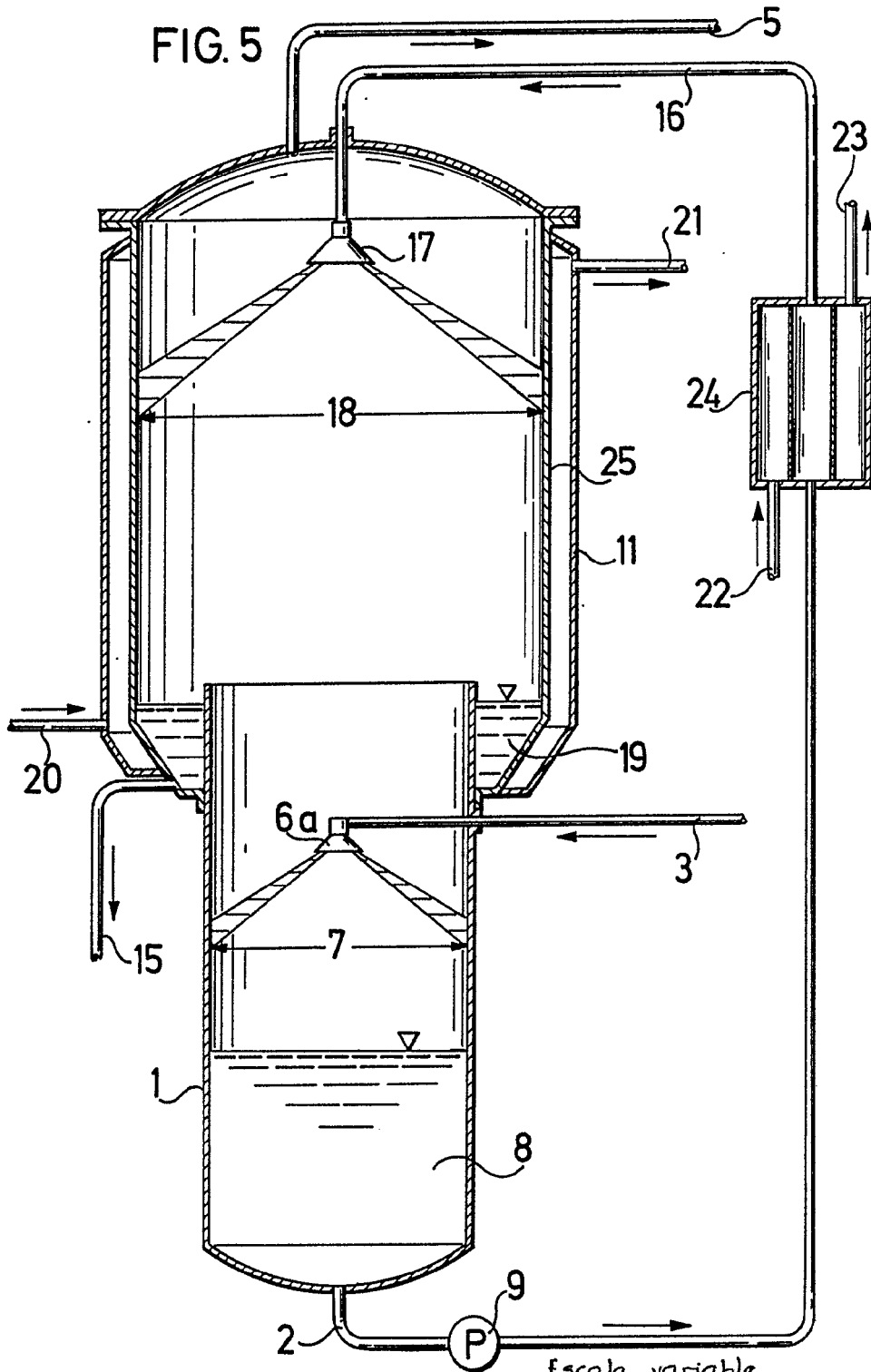


FIG. 4

Escala variable
Madrid, 17 Julio 1975



FIG. 5



Escala variable
Madrid, 17 Julio 1975