

CONCEDIDA

9 NOV. 1976

Pat. Cl.: 808B; 808F

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

CONCEDIDA

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA LIMPIEZA DE REACTORES" a favor
de la firma italiana SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.p.A.
residente en 33, Via Grazioli MILAN (Italia). 1873

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un método para la limpieza de reactores de polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo.

Más concretamente este invento se refiere a un
5. método para separar y recuperar de forma útil los depósitos de polímero que se forman en las superficies internas de los reactores y equipos asociados durante la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo.

Se sabe, en efecto, que durante la polimerización
10. y la copolimerización de cloruro de vinilo, ya sea en emul-

sión, en suspensión o en masa, se forman en las superficies internas de los reactores y sobre el equipo asociado, depósitos de polímero que aumentan de forma constante dando lugar a masas compactas, difíciles de eliminar.

5. Estas masas compactas son la causa de una serie de problemas graves que afectan tanto la fabricación como la calidad del polímero o copolímero de cloruro de vinilo, que a partir de ahora se denominará, con el fin de simplificar, únicamente polímero.

10. Las partes más sujetas a ensuciarse son las superficies internas de las autoclaves de polimerización, especialmente el área de los conductos de agua, los lugares en donde se ha desprendido el esmalte y también los tabiques, el árbol, las paletas y los cubos de los agitadores, la parte superior de las autoclaves, los orificios y las tuberías de cabeza que conectan con las tuberías de servicio, las superficies internas de los condensadores de reflujo.

15. Una seria desventaja de este fenómeno es un deterioro en la calidad del polímero final por contaminación debida a trozos de crostas y partículas sólidas ("ojos de pez") que se desprenden y permanecen envueltas en dicho polímero.

20. Otra desventaja es la disminución, como resultado de los depósitos de materiales poliméricos, de la capacidad de intercambio de la autoclave y de los condensadores con el deterioro consiguiente en la conductividad térmica y también en la capacidad de dicha autoclave.

Otra desventaja, aparte del descenso apreciable

de los rendimientos de fabricación, es la progresiva obstrucción de los orificios y de las tuberías de cabeza que conectan con las tuberías de servicio. Este hecho, aparte de implicar dificultades en la carga del reactor, pueden acarrear situaciones peligrosas por la obstrucción del conducto que conduce a la válvula de seguridad.

5.

Por consiguiente, cuando se ha alcanzado un cierto grado de suciedad es necesario eliminar las incrustaciones de las superficies internas de los reactores y de los equipos asociados. Por lo general, esta operación de separación se efectúa manualmente por uno o mas operarios que descienden en la autoclave y con la ayuda de martillos, escoplos u otras herramientas, deben romper y separar las incrustaciones, que frecuentemente se encuentran muy adheridas.

10.

15.

Sin embargo, esta forma de proceder implica una serie de desventajas adicionales. Especialmente las condiciones de trabajo son muy duras y peligrosas para el operario que se ve obligado a trabajar en un medio que es estrecho, cerrado y húmedo, en presencia de humos de monómeros de cloruro de vinilo y con un equilibrio precario. La extrema probabilidad de que caigan herramientas o los golpes accidentales pueden causar considerable deterioro de las superficies esmaltadas, con la consiguiente mayor facilidad y rapidez de ensuciado de dichas superficies durante la polimerización.

20.

25.

Estas operaciones de limpieza, siendo totalmente manuales, requieren además muchos operarios y en cualquier caso períodos muy prolongados de interrupción con el consiguiente descenso de la eficacia de las instalaciones.

Todo esto, junto con el hecho de que las crostas

poliméricas desprendidas, en vista de sus cualidades muy pobres, sólo pueden utilizarse con dificultad, origina una pesada carga en el aspecto económico del procedimiento.

5. Por estos motivos, para eliminar las desventajas antes indicadas, se han intentado métodos que no sean manuales, pero con resultados poco alentadores y, en cualquier caso, con resultados solo parciales. Por ejemplo, se ha intentado reducir el ensucado de los reactores y equipos asociados mediante una precisa selección de las condiciones de
10. reacción y la adición de editivos especiales a la mezcla reaccional. Se ha sugerido también un lavado de las autoclaves con chorros de agua de elevada presión, posiblemente mediante sistemas de rociado automático, después de cada ciclo de polimerización. Otros, asimismo, consisten en refrigerar
15. con agua u otros fluidos a baja temperatura, las zonas vitales del aparato de reacción (conductos de agua, parte superior, tuberías de cabeza que conectan con los conductos, tanques, etc) para impedir la polimerización y la copolimerización del cloruro de vinilo en estas zonas. Asimismo, otros
20. han aplicado a las zonas vitales compuestos que son capaces de inhibir la polimerización.

- Con estos métodos solo es posible retardar el desarrollo de las incrustaciones; pero no puede evitarse la limpieza manual con todas sus desventajas y peligros antes ex-
25. puestos.

Más recientemente se ha sugerido el empleo de disolventes para introducir en el recipiente de reacción una vez que se ha descargado el producto de reacción, el cual disuelve y elimina totalmente las crostas de polímero de cada

punto del aparato.

Así pues, se ha propuesto el empleo de 1,2-dicloro-
roetano, que se rocía sobre las paredes de la autoclave.

5. Sin embargo, en este caso la eficacia de la limpieza está
condicionada al contenido de humedad de las crostas de polí-
mero. Por consiguiente, es necesario, en este caso, efectuar
un secado preliminar, prolongado y no sencillo.

10. Se ha sugerido también el empleo de tetrahidrofurano
que se sabe es un buen disolvente para los polímeros
y copolímeros de cloruro de vinilo. La operación de limpie-
za se lleva a cabo a una temperatura de 80-100°C, bajo agi-
tación, llenando totalmente la autoclave con disolvente que
se recicla de modo continuo.

15. Si bien el tetrahidrofurano es un buen disolven-
te posee empero desventajas que no lo hacen muy apropiado
para la limpieza de los reactores para la polimerización y
copolimerización de cloruro de vinilo. En primer lugar, el
tetrahidrofurano es un disolvente costoso, de modo que aún
pequeñas pérdidas de este último pesan sensiblemente sobre
20. la economía del procedimiento. Además, su poder de disolu-
ción se ve influenciado muy adversamente por la presencia
de agua y se ve drásticamente reducido con contenidos de
agua superiores al 8%.

25. Después de la regeneración del disolvente perma-
nece todavía en éste una cantidad de agua de alrededor de
6-8% y por tanto se llega al límite de su eficacia disol-
vente. Debido a que las crostas de polímero comportan una
considerable cantidad de agua, el límite del 8% se ve ex-
cedido prontamente. En la práctica, después de unas pocas,

generalmente solo dos, operaciones de limpieza de un reactor industrial el tetrahidrofurano tiene que devolverse al sistema de purificación con gran incidencia sobre los costos de la limpieza.

5. Por último, el tetrahidrofurano tiene un punto de ebullición relativamente bajo, por lo que en la descarga de la solución caliente al término de la limpieza permanece en las paredes un depósito de polímero formado por evaporación del disolvente que estuvo en contacto con las paredes.
10. Para una limpieza completa es necesario rociar disolvente recién preparado. Las pérdidas de disolvente serán considerables, en conjunto, debido a la elevada volatilidad de éste.

- Además, los productos poliméricos recuperados son generalmente de pobre calidad y raramente encuentran aplicaciones interesantes.
- 15.

- Un objeto de este invento consiste en un método para limpiar los reactores de polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo, que hará posible evitar las desventajas del arte anterior, especialmente con el empleo de un disolvente económico que puede utilizarse muchas veces sin que sean precisas laboriosas operaciones de purificación.
- 20.

- Otro objeto de este invento consiste en un método simple y apropiado, que hace posible separar y recuperar, de forma útil, los depósitos de polímero que se forman en las superficies internas de los reactores y sobre el equipo asociado durante la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo.
- 25.

Así pues, el invento proporciona un procedimiento para la limpieza de reactores utilizados para la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo que se caracteriza por:

5. - disolver las incrustaciones poliméricas incluyendo el agua residual, formadas durante la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo en las paredes internas de los reactores y en los equipos asociados, con un disolvente elegido entre las amidas substituídas, poniendo
10. do en contacto dichas incrustaciones con el disolvente a una temperatura superior a 60°C, llevándose a cabo las operaciones de disolución hasta que el contenido de compuesto polimérico en la solución resultante alcanza un valor que no exceda del 7% en peso;
15. - concentrar la solución resultante mediante evaporación de la mezcla de disolvente y agua para obtener así una solución residual con una concentración de compuesto polimérico del 10 al 30% en peso;
- someter la mezcla vaporizada a destilación fraccionada,
20. para recuperar así el disolvente presente en dicha mezcla para operaciones ulteriores de disolución;
- extruir la solución residual en forma de filamentos en un baño acuoso de coagulación, extrayendo de este modo el disolvente de los filamentos y recuperar el
25. compuesto polimérico en forma de un producto hilado y el disolvente extraído del baño coagulante enriquecido con disolvente.

Típicamente los disolventes apropiados para los fines del invento son aquellos que tienen un elevado poder

de disolución para los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo, son miscibles en agua en cualquier proporción y completamente separables de ésta mediante destilación fraccionada y que son aptos para formar soluciones concentradas de polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo extruibles en agua en forma de filamentos de los que migra fácilmente el disolvente en el baño acuoso de coagulación.

5.

Los disolventes preferidos son aquellos que tienen un elevado punto de ebullición, por lo menos superior a 100°C, y que no ofrecen azotropos con el agua.

10.

Se ha descubierto que las amidas substituidas tienen las características requeridas para los fines de este invento. Los mejores resultados se obtienen con dimetilformamida, dimetilacetamida y carbamidas substituidas tales como tetrametilurea, solos o mezclados entre sí y/o con otros co-disolventes, pero formando la amida el componente principal.

15.

Estos productos son apropiados industrialmente tanto debido a su razonable costo como al hecho de que el poder de disolución para las incrustaciones permanece satisfactorio aún con contenidos de agua relativamente elevados, por lo general de hasta el 5% de agua.

20.

Además estos disolventes pueden utilizarse de nuevo para la limpieza de reactores muchas veces en sucesión sin necesidad de regeneración, en cualquier caso hasta un contenido de polímero o copolímero de cloruro de vinilo disuelto que no exceda del 7% en peso.

25.

Para mayor sencillez el procedimiento del invento se describirá ahora haciendo referencia a la limpieza de

los reactores de polimerización de cloruro de vinilo, pero debe entenderse que dicho procedimiento puede aplicarse también a la limpieza de reactores utilizados para la copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros vinílicos, acrílicos u olefínicos. El cloruro de polivinilo se designará a continuación con las iniciales CPV.

Los estudios cinéticos de la disolución PVC han demostrado que la intumescencia y la disolución del polímero están en conexión con la difusión de las moléculas de disolvente y con los movimientos de los segmentos macromoleculares, aspectos que dependen de la temperatura de disolución.

Por consiguiente, para acortar los ciclos de disolución de las incrustaciones, tal como se ilustra y expone claramente mas adelante, la disolución se lleva a cabo a una temperatura superior a 60° C, generalmente en la gama de 60° a 110° C y, de preferencia, a una temperatura no inferior a la temperatura de transición vítrea del PVC (82°). La gama óptima de temperaturas está comprendida entre 80° y 110°C.

En la práctica se llena con disolvente el recipiente de reacción y se mantiene, de preferencia bajo agitación, a una temperatura comprendida en la gama anterior de valores para el tiempo necesario para una disolución completa de la incrustación. Dicho tiempo está comprendido, por lo general, entre 2 y 10 horas.

Durante la disolución a temperatura elevada de las incrustaciones de CPV, se liberan inevitablemente pequeñas cantidades de ácido clorhídrico, que reacciona con la

amida para proporcionar el clorhidrato de la amina correspondiente.

- Estos productos han resultado ser catalizadores de degradación del CPV. Por consiguiente, para evitar fenómenos de oscurecimiento de la solución, degradación del CPV y la formación de reticulados, es conveniente adicionar al disolvente pequeñas cantidades de productos conocidos como estabilizadores térmicos del CPV y que se adicionan normalmente al polímero durante la elaboración en los artículos manufacturados.
- 5.
- 10.

- Los estabilizadores que han demostrado ser eficaces son aquellos que se basan en sales de bario y cadmio, plomo, calcio, y zinc, de estaño, y especialmente, los mercaptidos estannicos, que protegen la solución de cualquier degradación, aún introduciéndose en el disolvente en proporciones muy reducidas, tales como del 0,05 al 0,5% en peso.
- 15.

- El estabilizador se mezcla, de preferencia, con el disolvente antes de iniciar el ciclo de las operaciones de disolución para proteger la solución durante las operaciones de limpieza apropiadas (disolución) y durante la recuperación subsiguiente del disolvente.
- 20.

- La solución resultante de una primera operación de limpieza se recicla generalmente tal cual para ulteriores operaciones de limpieza, de preferencia hasta un contenido de CPV de 3 a 7% en peso, como una función de su contenido de agua. Luego se concentra la solución separando el disolvente y el agua presente hasta una concentración de polímero del 10 al 30% en peso. En estas condiciones
- 25.

la solución concentrada tiene un grado de viscosidad tal que puede extruirse fácilmente para formar filamentos en el baño de coagulación acuoso.

- La evaporación puede efectuarse en cualquier evaporador que permite la eliminación, por la parte superior del disolvente y del agua y, por la parte inferior, de la solución concentrada; en la práctica en los evaporadores tubulares, en los evaporadores de película delgada estáticos, evaporadores de película descendente o giratoria o también en simples recipientes agitados. La presión puede mantenerse al valor atmosférico, pero se opera, de preferencia, a valores subatmosféricos, tales como en la gama de 1 a 0,2 atmósferas.

- Luego se somete la mezcla vaporizada a destilación fraccionada de modo que se separe el disolvente del agua. Para esta finalidad puede operarse según los métodos conocidos, utilizando por ejemplo columnas empaquetadas o portadoras de bandejas, a la presión del ambiente o, de preferencia, a una presión subatmosférica en la gama de 1 a 0,2 atmósferas y bajo reflujo.

Se puede utilizar, ventajosamente, una columna que comporte de 10 a 50 placas, alimentando la mezcla que ha de fraccionarse a una altura comprendida entre la 3ª y la 7ª placa a partir del fondo.

- Bajo estas condiciones se separa el agua por la parte superior de la columna y el disolvente recuperado en el fondo tiene un grado de pureza superior al 99% y, normalmente, alrededor de 99,5 - 99,7%.

El agua puede alimentarse parcialmente como reflu-

jo por la parte superior de la columna de fraccionamiento y el resto al baño de hilado.

5. La solución polimérica concentrada que sale del evaporador se bombea y extrae a través de una hilera para pasar al baño acuoso de coagulación. Normalmente se utilizan hileras de 100 a 500 micras de diámetro del orificio y la velocidad de la extrusión está comprendida entre 1 y 8 metros por minuto.

10. La hilera se sumerge en el baño acuoso de coagulación, encontrándose éste, por lo general, a una temperatura comprendida entre el valor ambiente (20°C) y 100°C.

15. El baño de coagulación es convenientemente de una duración tal que asegure un tiempo de residencia comprendido entre 5 segundos y 60 segundos. La concentración de disolvente en el baño puede elevarse hasta el 50%, por encima de cuyo valor la coagulación extruida resulta pobre y la extracción de disolvente insuficiente.

20. El hilo extruido puede luego estirarse muchas veces su longitud, de preferencia de 1 a 8 veces. En la práctica, para la coagulación y el estirado subsiguiente del extruido puede utilizarse, ventajosamente, un tanque con rodillos que permitan un arrastre horizontal.

25. El baño de coagulación, aparte de coagular el hilo extruido, extrae también el disolvente residual incorporado a dicho hilo. Bajo las condiciones antes expuestas, la migración del disolvente de los hilos al baño de agua se produce de forma sustancial y con rapidez a través de la estructura porosa de dichos filamentos.

Además, el baño puede regenerarse fácilmente me-

diente destilación fraccionada y el disolvente así separado puede recuperarse y volverse a utilizar. Es conveniente regenerar dicho baño en la columna de fraccionación utilizada para recuperar el disolvente de la mezcla evaporada, junto con ésta, de preferencia alimentándose en la zona de la columna que tiene, aproximadamente, la misma composición que dicho baño, con el fin de no crear desequilibrios.

5. Asi pues, la recuperación del disolvente de la solución resultante de la disolución de las incrustaciones puede efectuarse en dos etapas.

10. En la primera etapa se recupera, mediante destilación normal, del 70 al 90 % de disolvente.

15. En la segunda etapa se extruye la solución polimérica concentrada a 10-30% en forma de filamentos en el baño acuoso de coagulación que extrae el disolvente residual. El baño de coagulación enriquecido con disolvente se hace pasar a su vez por la columna de fraccionamiento que separa por completo el disolvente del agua.

20. Debido a que no se forma azeotropo, el disolvente así recuperado tiene un grado de pureza superior al 99,5% en peso. La eliminación casi total del agua hace posible volver a utilizar el disolvente recuperado para un gran número de veces.

25. El método de este invento es especialmente ventajoso debido a que, aparte de asegurar una limpieza simple y efectiva de los reactores de polimerización, permite la recuperación de las incrustaciones poliméricas de forma útil, como monofilamentos tal cual o también reducido a gránulos para usos corrientes de CPV.

Además, el método de este invento resulta también muy apropiado en la industria debido al empleo de disolventes de costo muy limitado, que pueden en cualquier caso recuperarse de forma prácticamente total y volverse a utilizar para la limpieza de reactores un número de veces muy elevado, según sea el grado de suciedad de los aparatos y de la cantidad de agua que queda en las tuberías, sobre las paredes del recipiente y absorbida en las crostas de CPV.

El invento se ilustrará ahora adicionalmente por medio de los ejemplos que siguen, haciendo referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 muestra las curvas de disolución a 88°C de una muestra de crosta de CPV en dimetilformamida como una función del contenido de agua de dicha dimetilformamida, obteniéndose estas curvas trazando el contenido en porcentajes en peso de sólido disuelto (CPV) en la solución resultante, en las ordenadas, frente al período de disolución en horas en las abscisas.

La figura 2 muestra las curvas de disolución de una muestra de crosta de CPV como una función del disolvente utilizado o de la temperatura de disolución, obteniéndose estas curvas trazando el contenido en porcentaje en peso del sólido disuelto (CPV) en la solución resultante, en las ordenadas, frente al período de disolución en horas en las abscisas, y

La figura 3 es una representación esquemática de una instalación piloto diseñadas para recuperar el disolvente y el polímero de una solución de limpieza según el procedimiento del invento.

En los ejemplos los porcentajes se expresan en peso a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1.

5. En una autoclave de vidrio de 3.000 cc equipada con agitador, termómetro y camisa calefactora, se introduce un pequeño cubo de 5 x 5 x 5 cm, extraído de una crosta compacta de CPV tomada de una autoclave industrial utilizada para la polimerización de suspensión de cloruro de vinilo. Se cargan 1900 g de dimetilformamida (que se indica para simplificar como DMF) y 3,8 g de mercapturo dibutil estannico.
- 10.

- Se agita la mezcla y se calienta a 88°C. Con la extracción de las muestras de la solución se sigue la disolución gradual de la crosta de CPV y se obtiene la curva (A) representada en la figura 1. Observando la solución agitada se aprecia una disminución gradual de las dimensiones de la crosta hasta su completa disolución.
- 15.

- Trazando la tangente a la curva cinética (A) de la figura 1, para una concentración sólida entre 0 y 2%, se registra una velocidad de disolución inicial de 0,178 g de CPV por cm^2 y por hora. La velocidad de disolución se expresa aquí en gramos de sólido (CPV) disuelto por cm^2 de superficie enfrentada de disolvente sólido y por hora.
- 20.

EJEMPLOS 2-4

25. Se procede como en el ejemplo 1, introduciendo inicialmente, junto con la DMF, varias cantidades de agua. Se obtienen las curvas de disolución (B), (C) y (D) expuestas en la figura 1 y las velocidades de disolución expuestas en la Tabla 1.

Tabla 1

Efecto de la concentración de agua con las velocidades iniciales de disolución.

Ejemplo N°	Temp. de disolución (°C)	Concentración de H ₂ O en el disolvente (% en peso)	Velocidad del disolvente g CPV/cm ² .h
5. 1	88	0,1	0,178
2	88	1	0,152
3	88	3	0,115
10. 4	88	5	0,096

Así pues, se aprecia que el poder de disolución de la dimetilformamida permanece satisfactorio aún con una concentración de agua relativamente elevada.

EJEMPLOS 5-6

15. Se procede como en el ejemplo 1, variando la temperatura de disolución. Se obtienen las curvas de disolución (E), (F) y (G) representadas en la figura 2, que corresponden a una temperatura de disolución de 75°C, 88°C y 100°C, respectivamente, y las velocidades de disolución expuestas en la Tabla 2.
- 20.

Tabla 2

Relación de la velocidad de disolución de las crostas de CPV con la temperatura del disolvente.

Ejemplo N°	Temperatura del disolvente °C	Velocidad de disolución g CPV/cm ² .h
25. 5	75	0,089
1	88	0,178
6	100	0,263

EJEMPLO 7.

Se procede como en el ejemplo 1, cargando, en

lugar de dimetilformamida, 1900 g de dimetilacetamida pura.

La curva (H) de la figura 2 se obtiene con una velocidad inicial de disolución de 0,160 g de CPV/cm².h.

EJEMPLO 8.

5. Se procede como en el ejemplo 1, cargando tetrametilurea en lugar de dimetilformamida.

Se obtiene una velocidad inicial de disolución de 0,267 g de CPV/cm².h.

EJEMPLO 9.

10. En una autoclave piloto AISI 304 de 290 l., equipada con agitador, tabique fijo y camisa calefactora se llevan a cabo una serie de operaciones de polimerización de suspensión con cloruro de vinilo, cargando la autoclave con agua, un agente de suspensión celulósico, alcohol polivinílico, cloruro de vinilo, peróxido de lauroilo y efectuando la polimerización a una temperatura de 60°C.

Al término de la reacción, después de separar por destilación el monómero residual, se descarga la suspensión y el lavado se efectúa con agua pura.

20. Después de 7 operaciones sucesivas de polimerización se reviste luego la autoclave casi por completo con una gruesa capa de CPV.

Se forman grandes agregaciones de polímero sobre el árbol, especialmente en el cubo, las paletas y el tabique.

25. De la parte superior del reactor penden estalactitas de polímero y los orificios de admisión de los tubos quedan semiobstruidos por incrustaciones de CPV.

Se llena por completo la autoclave con dimetilformamida conteniendo 0,2% de mercapturo dibutílico estánnico.

Se inicia la agitación y se lleva la temperatura a 85°C. Después de 7 horas se enfría la solución resultante y se descarga. Se limpia por completo el interior de la autoclave y desaparece cualquier vestigio de polímero

5. Luego se llena la autoclave con agua para eliminar cualquier vestigio de disolvente y se descarga.

EJEMPLOS 10-12

Se procede como en el ejemplo 9, volviendo a utilizar el disolvente utilizado en el ejemplo 9.

10. Tabla 3

Ejemplo	Conc. de CPV%		Conc. de H ₂ O%		Período de
Nº	inic.	final	inic.	final	limpieza (horas)
9	0	0,8	0,25	0,75	7
10	0,8	1,7	0,75	1,4	7
11	1,7	3,2	1,4	2,0	8
12	3,2	4,4	2,0	2,5	9

15.

Estos ejemplos demuestran que es posible utilizar el mismo disolvente en una serie de pruebas de limpieza.

EJEMPLO 13.

20. Se lleva a cabo una prueba en la planta piloto representada esquemáticamente en la figura 3 para recuperar el disolvente y el polímero de una solución constituida por 91,8% de DMF, 4% de CPV, 4% de H₂O y 0,2% de mercapto dibutílico estánnico.

25. Se guarda dicha solución en el depósito de reserva (1) y se alimenta a una velocidad de 47 kg/h al evaporador (2).

Esto evaporador está constituido por una autoclave AISI 304 de 250 litros, equipado con un agitador y

una camisa calefactora de aceite que permite mantener una temperatura interna de 110-115°C.

5. Por el fondo del evaporador (2) se sangra la solución polimérica concentrada al 20% y se alimenta por medio de la bomba de engranajes (3) a una velocidad de 9,4 kg/h a la hilera (4) que tiene 100 orificios de 0,4 mm de diámetro. Se sumerge la hilera (4) en el tanque de coagulación (5), a 5 metros de profundidad, que contiene una mezcla del 95% en peso de agua y del 5% de DMF termorregulada a 70°C.

10. Los filamentos arrastrados por los rodillos (6), (7) y (8) se sumergen en el baño de coagulación, pasan a través del depósito y salen con un contenido de DMF residual del 10%.

15. Los vapores que salen del evaporador (2), constituidos por DMF al 95% y agua al 5%, se suministran a una velocidad de 37,6 kg/h a la columna de fraccionamiento (10), de 180 mm de diámetro y comprendiendo 24 placas, y se introduce en la columna a la altura de la quinta placa contado a partir del fondo.

20. La columna (10) se equipa con un intercambiador de vapor indirecto (11), un condensador de agua (12) y un separador (13).

25. El eyector de vapor (14) mantiene, en el evaporador (2) y en la columna 10, una presión de 200 mm de Hg para reducir la temperatura de destilación y la de la solución de CPV.

Parte del agua que sale por la parte superior de la columna, condensada en (12) y recogida en (13), se refluye a la columna (10) con una relación de reflujo R de 1,1

y el resto se descarga en el baño de coagulación (5).

En el depósito (15) se recoge la dimetilformamida con un grado de pureza del 99,6%.

5. El baño de coagulación agotado se recoge en un depósito (9) para la recuperación subsiguiente de la DMF por destilación.

= . =

REIVINDICACIONES

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 27116 A/74 del 10 de Septiembre de 1974.

15. 1.- Un procedimiento para la limpieza de reactores, utilizados para la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo, caracterizado por:

20. - disolver las incrustaciones poliméricas incluyendo el agua residual, formadas durante la polimerización y copolimerización de cloruro de vinilo en las paredes internas de los reactores y en los equipos asociados, con un disolvente elegido entre las amidas substituidas, poniendo en contacto dichas incrustaciones con el disolvente a una temperatura superior a 60°C, llevándose a cabo las operaciones de disolución hasta que el contenido de compuestos polimérico en la solución resultante alcanza

25. un valor que no exceda del 7% en peso;

- concentrar la solución resultante mediante evaporación de la mezcla de disolvente y agua para obtener así una solución residual con una concentración de compuesto polimérico del 10 al 30% en peso;

- someter la mezcla vaporizada a destilación fraccionada, para recuperar así el disolvente presente en dicha mezcla para operaciones ulteriores de disolución;
 - extraer la solución residual en forma de filamentos en un baño acuoso de coagulación, extrayendo de este modo el disolvente de los filamentos, y recuperar el compuesto polimérico en forma de un producto hilado y el disolvente extraído del baño coagulante enriquecido con disolventes.
- 5.
10. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dichas amidas substituídas tienen un punto de ebullición superior a 100°C, son miscibles con agua en cualquier proporción y completamente separables de ésta mediante destilación fraccionada.
15. 3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dichas amidas substituídas se eligen del grupo constituido por dimetilformamida, dimetilacetamida y carbamidas substituídas.
20. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque en calidad de carbamida substituída se elige tetrametilurea.
25. 5.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente se pone en contacto con las incrustaciones a una temperatura comprendida entre 60° y 110°C.
- 6.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el disolvente se pone en contacto con las incrustaciones a una temperatura comprendida entre 80° y 110°C.

- 7.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona un mercapturo estannico al disolvente en una cantidad comprendida entre el 0,05 y el 0,5% en peso.
5. 8.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las operaciones de disolución se llevan a cabo a una presión comprendida entre 1 y 0,2 atmósferas.
- 9.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la destilación fraccionada se lleva a cabo bajo reflujo.
10. 10.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la destilación fraccionada se lleva a cabo en una columna que tiene de 10 a 50 placas, alimentándose dicha mezcla en un punto situado entre la 3ª y la 7ª placa contadas a partir del fondo de la columna.
15. 11.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución residual se extrae a través de una hilera con un diámetro de orificio de 100 a 500 micras pasando a un baño acuoso de coagulación a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C, a una velocidad de extrusión de 1 a 8 m/minuto.
20. 12.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de residencia de los filamentos en el baño de coagulación está comprendido entre 5 y 60 segundos.
25. 13.- Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque

el baño coagulante enriquecido con disolvente se regenera mediante destilación fraccionada y el disolvente así separado se recupera para ulteriores operaciones de disolución.

14.- Un procedimiento para la limpieza de reactores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 9 SEI. 1975

P. a.

J. L. MORA

P. p.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.

FIG. 1

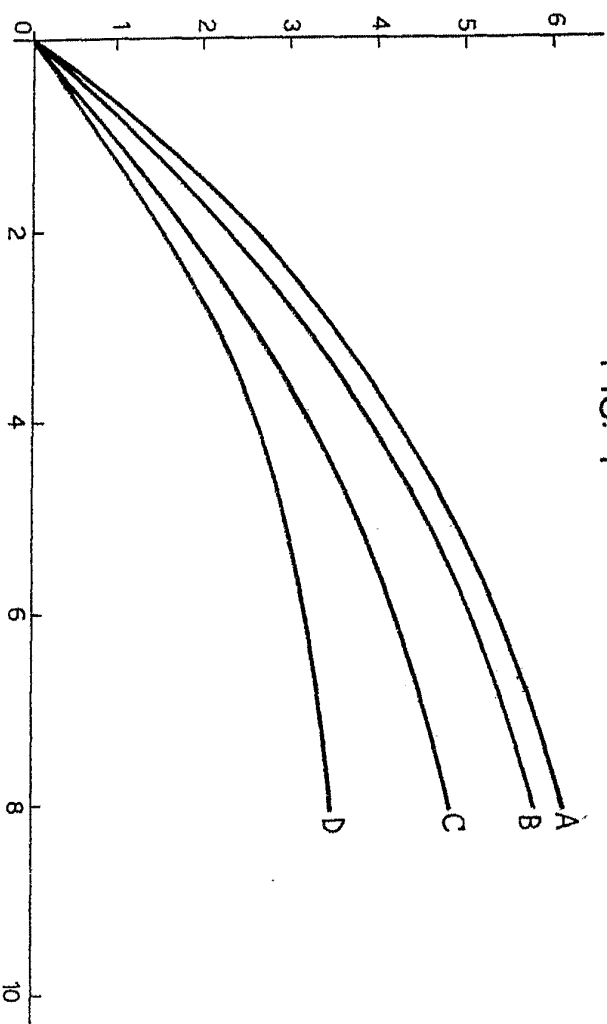


FIG. 2

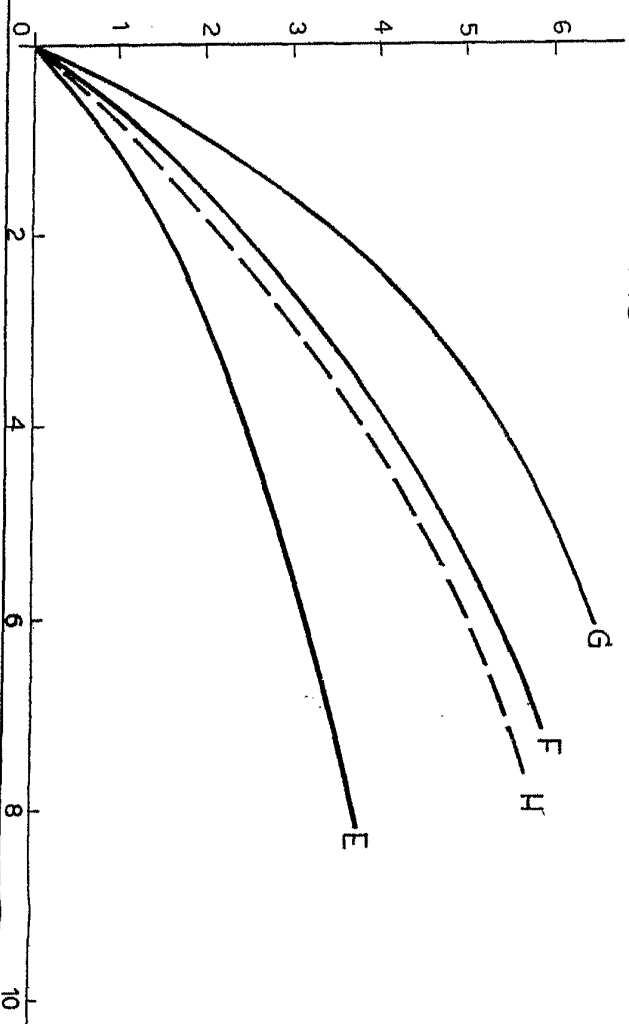
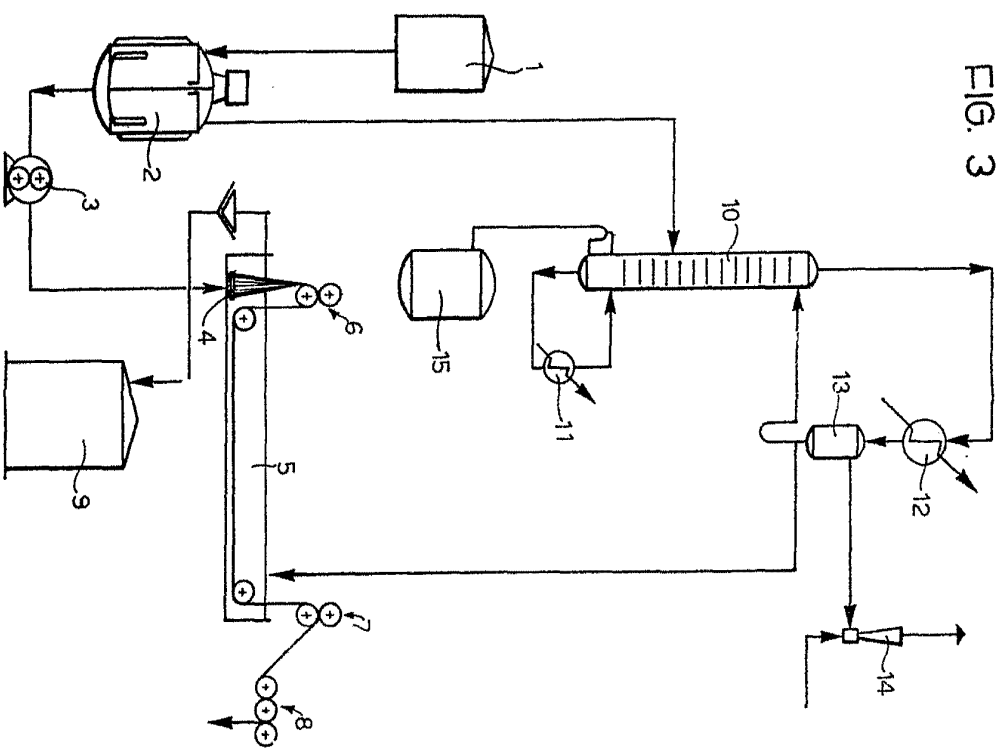


FIG. 3



Madrid, a 9 SET 1975
 P. A.
 P. JAVIER SERNA

Firmado: José L. Moreno

FIG. 1

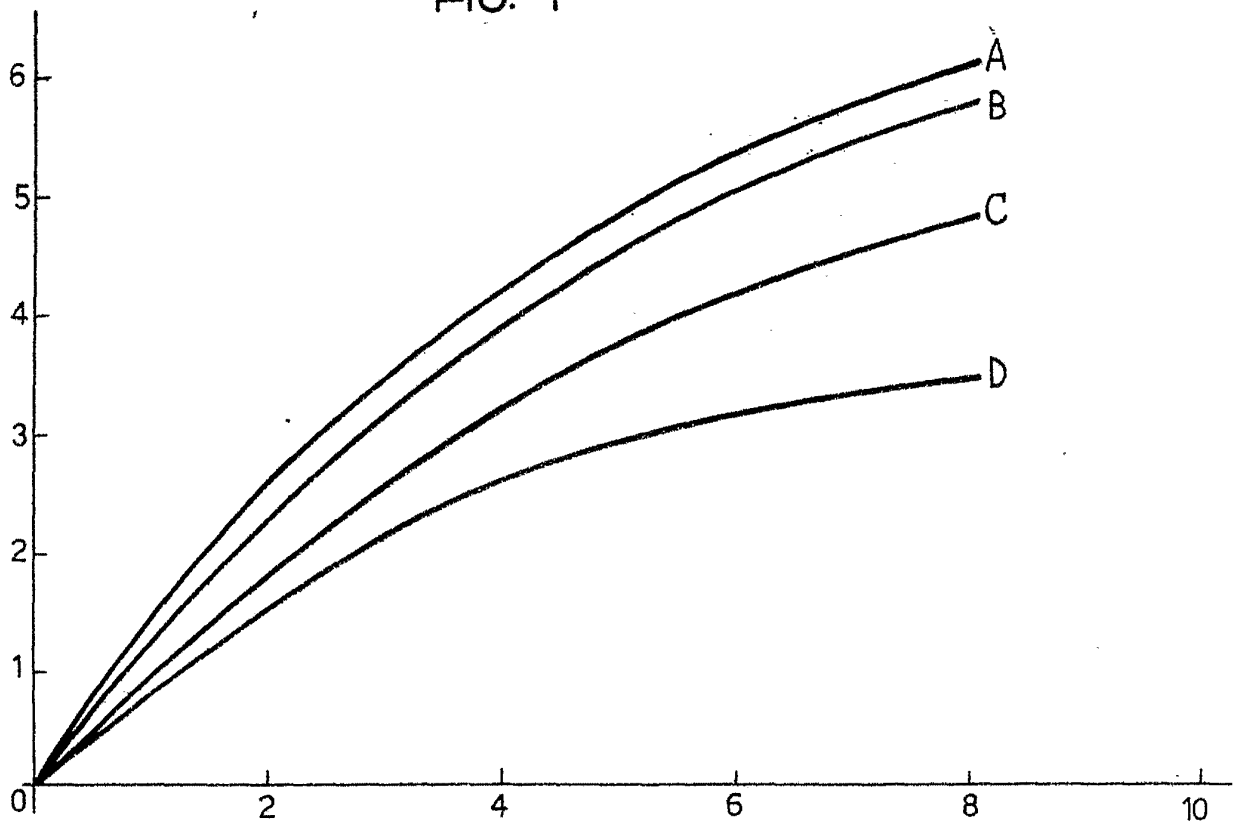
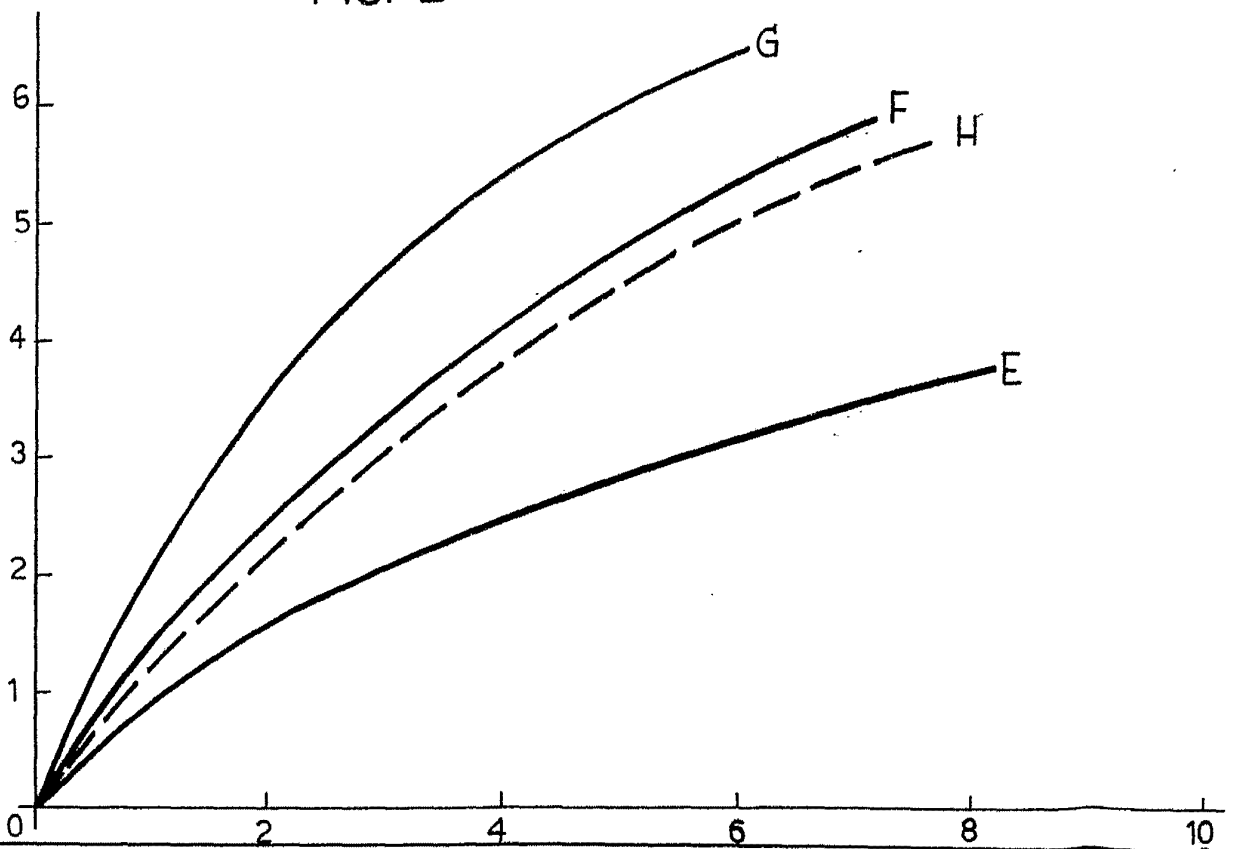


FIG. 2



13/74

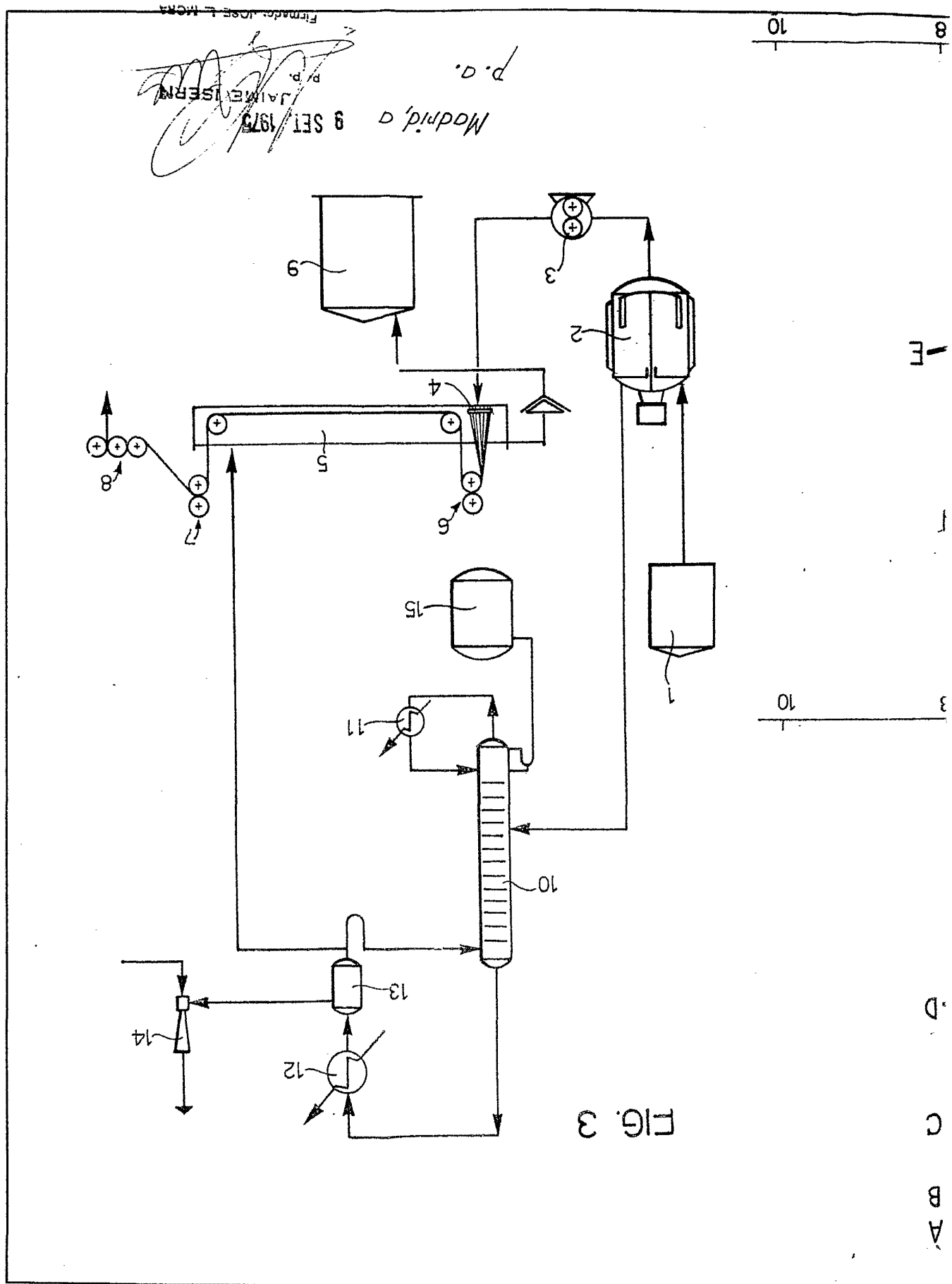


FIG. 3

Madrid, a 9 SET/1975
 JAIMEN ISEÑA
 P.º D.
 Firmado: JOSÉ L. MORA

8 10

3 10

E

A B C D